T 1 Kinetische Gastheorie und Verteilungen

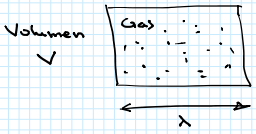
Mechanik → statistische Physik
→ thermodyn. Konzepte

T 1.1 Physik von Gasen

- Systeme großer Teilchenzahl $O(10^{23})$
- als mechanisches System (mikroskopische Betrachtungsweise)
  - zu viele Teilchen (Abstände $10^{-10} \dots 10^{-2}$ m)
  - kein Wissen über Anfangsbedingungen
  - fehlende Beziehung zu Observablen

aber vergrößerte Molekulardynamiksimulation schafft (Newtons Gleichungen)
$10^3 \dots 10^8$ Teilchen (100 Nanosekunden max)

- Makroskopische Betrachtungsweise



charakteristische Länge λ
$cm \lesssim \lambda \lesssim km$

Eigenschaften
- Druck p
- Volumen V
- Teilchenzahl N
- Energie E, U
- Temperatur T

Beziehungen zwischen diesen Größen → Thermodynamik

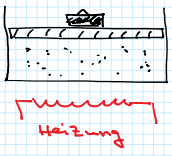
Mikroskopisch → Makroskopisch

via
- Eliminierung redundanter Information (mikroskop.)
- Mittelung über Teilchen (statistische Methoden)
- Beziehungen zu makroskopischen Observablen

T 1.2 Ideales Gas – makroskopische Betrachtung –

- Ideales Gas
  - Gas aus Punktteilchen
  - ohne Wechselwirkungen außer Stöße zwischen Teilchen und mit der Wand
    → Gleichgewichtsthermodynamik
    → Volumen, Druck

- Empirische Befunde bei niedriger Dichte



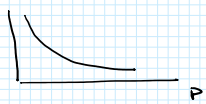
Gewicht → Kraft F
Stempel der Fläche A
} Druck $p = \frac{F}{A}$

Gas mit N Teilchen
Volumen V

ⓐ Veränderung des Druckes bei konstanter Temperatur

$V \sim \frac{1}{p} \iff pV = \text{const}$

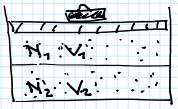
Gesetz von Boyle-Mariotte



ⓑ Veränderung der Temperatur bei konstantem Druck

$V \sim T \iff pV \sim T$
p konst

ⓒ Einfluss der Teilchenzahl



bewegliche undurchlässige Trennwand

zunächst sei $V_1 = V_2$ $N_1 = N_2$ $\Rightarrow$ $p_1 = p_2$
Entfernen der Trennwand

→ doppeltes Volumen, doppelte Teilchenzahl
$V_1 + V_2$ $N_1 + N_2$
gleicher Druck $\Rightarrow$ $pV \sim N$

- Zusammenfassen ergibt

(*) $\boxed{pV = k_B N T}$ thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

$k_B = 1{,}381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ Boltzmann Konstante

$\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}} \equiv \frac{Nm}{K}$

- Stoffmenge

1 mol $\Leftrightarrow$ Teilchenzahl als Vielfaches der Avogadrozahl N_A
$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Zahl der Atome in 12g ^{12}C

Hat man n_m mol einer Substanz, hat man $N = n_m N_A$ Teilchen

→ Alternative Form der Zustandsgleichung

$pV = n_m \underbrace{N_A k_B}_{R} T = n_m R T$

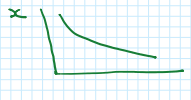
$R = 8{,}314 \frac{J}{\text{mol K}}$ universelle (ideale) Gaskonstante

- relative Änderung des Volumens durch Druck
(Beispiel f. Einführung abgeleiteter Größen)

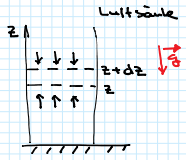
$\boxed{\chi = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}}$ Kompressibilität
(Beispiel f. Suszeptibilität "Empfindlichkeit"

für ideales Gas

$\chi \overset{(*)}{=} -\frac{1}{V}\frac{d}{dp}\left(k_B N \frac{1}{p}\right) = -\frac{1}{V}\left(-k_B N \frac{1}{p^2}\right) \overset{(*)}{=} \frac{1}{V}\left(\frac{V}{p}\right) = \frac{1}{p}$



T 1.3. Barometrische Höhenformel



- ohne Gravitation $p(z) = p(z+dz)$
- mit Gravitation: $p(z)$ muss außer $p(z+dz)$ auch noch das Gewicht der Luftschicht zwischen z und z+dz ausgleichen

$p(z) = p(z+dz) + \rho g\, dz$

Mit $\rho_n = \frac{N}{V}$ Teilchendichte

$\rho = m \rho_n$ m: Masse eines Luftmoleküls
ρ: Massendichte (oder ρ_m)

Mit der Zustandsgleichung des idealen Gases (*) $p = \rho_n k_B T$

$\rho_n(z+dz) - \rho_n(z) = -\rho_n \frac{mg}{k_B T} dz$

Grenzübergang $dz \to 0$ $\frac{d\rho_n}{dz} = -\frac{mg}{k_B T}\rho_n$ (lin. DGl. 1. Ordnung) Trennung der Variablen

→ damit ergibt sich die barometrische Höhenformel

$\rho_n(z) = \rho_n^0\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$

oder (*) $p(z) = p_0\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$ ρ_n^0, p_0 .. Werte bei $z = 0$

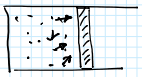
! Hier Annahme Konstante Temperatur

Übg: Zusammenhang Masse der Luftsäule und p_0
(Blatt 7)

T 7.4 Mikroskopische Betrachtung: Kinetische Gastheorie

Modell: Gas besteht aus N Atomen (Molekülen, die keine direkte Wechselwirkung haben, außer Stöße miteinander und mit der Wand

Druck: durch Impulsübertrag bei Stößen im Zeitintervall Δt (Mittelung)



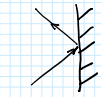
N Teilchen, Volumen V } Dichte $\rho_n = \frac{N}{V}$

Idee:
- Annahmen über Geschwindigkeitsverteilung
- Berechnung des Druckes für bestimmte Geschwindigkeiten

$\Rightarrow$ statistische Methode gibt Druck

Berechnung des Druckes

– Impulsübertrag für 1 Teilchen



Seitenansicht

Wand in (y,z) Ebene

Teilchengeschwindigkeit $\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$

Impulsübertrag $\Delta\vec{p} = m \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} - m \begin{pmatrix} -v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$

vor Stoß — nach Stoß

$|\Delta\vec{p}| = 2mv_x$

– Zahl der Teilchen die pro Zeitintervall Δt auf Wand treffen

$$N = \rho_n \Delta V = \rho_n \Delta A \, \Delta l = \rho_n \Delta A \underbrace{\Delta t \, v_x}_{\Delta l}$$

– Gesamtimpulsübertrag

$$|\Delta\vec{p}_{ges}| = 2mv_x N = 2m \rho_n v_x^2 \, \Delta A \, \Delta t$$

→ Kraft auf Wand

$$F = \frac{|\Delta\vec{p}_{ges}|}{\Delta t} = 2m \rho_n v_x^2 \Delta A$$

→ Druck auf Wand

$$p = \frac{F}{\Delta A} = 2m \rho_n v_x^2$$

▽ gilt wenn alle Teilchen mit v_x fliegen

Mittelung mit Geschwindigkeitsverteilung $W(\vec{v})$

$$p = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} 2m \rho_n v_x^2 \; W(\vec{v}) \; dv_x \, dv_y \, dv_z$$

↑ nur Teilchen die nach rechts fliegen tragen bei

Einschub: Verteilungen, Mittelwerten

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(a)\, da = 1$$ Normierung

Mittelwert von a

$$\bar{a} = \int_{-\infty}^{\infty} a f(a)\, da$$

Notation Mittelwert $\bar{a}$ oder $\langle a \rangle$

- Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung $W(\vec{v})$

Annahmen

1) Verteilungsfunktion unabhängig vom Ort (Homogenität des Raumes)

2) Verteilungsfkt. ist isotrop, d.h. sie hängt nur von $|\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ ab (Isotropie des Raumes)

3) Die Verteilungen der Geschwindigkeitskomponenten sind voneinander unabhängig

$W(\vec{v})$ → $W(|\vec{v}|)$ → $g(v_x)\,g(v_y)\,g(v_z)$

↑ Verteilungen der Geschw.komponente v_i

Nun bestimmen wir die Konsequenzen dieser Annahmen für $p = \iiint \dots$

- Symmetrisieren des Integrals

$$\int_0^\infty v_x^2\, W(|\vec{v}|)\, dv_x \overset{\text{Substitution } v_x = -\tilde{v}_x}{=\!=} \int_0^{-\infty} \tilde{v}_x^2\, W(|\vec{v}|)\,(-d\tilde{v}_x)$$

$$= \int_{-\infty}^0 \tilde{v}_x^2\, W(|\vec{v}|)\, d\tilde{v}_x \overset{\text{Umbenennen } \tilde{v}_x \to v_x}{=\!=} \int_{-\infty}^0 v_x^2\, W(|\vec{v}|)\, dv_x$$

aus Gleichheit folgt

$$p = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^{\infty} 2m\, s_n\, v_x^2\, W(|\vec{v}|)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} m\, s_n\, v_x^2\, W(|\vec{v}|)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

→ Druck auf yz Wand $\qquad p = m\, s_n \langle v_x^2 \rangle$ ← Mittelung

- Isotropie

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

Norm $\quad |\vec{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

v^2

$$\Rightarrow \begin{cases} \langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle \\ \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle \end{cases}$$

Kinetische Energie $\quad E_{kin} = \frac{m}{2} v^2$ (ein Teilchen) $\quad \Rightarrow \quad p = m\, s_n \langle v_x^2 \rangle = m\, s_n \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$

$$p = \frac{2}{3}\, s_n \langle E_{kin} \rangle$$

mit $\quad \langle E_{kin} \rangle = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty}\iiint v^2\, W(|\vec{v}|)\, d^3v$

- Faktorisieren der Geschwindigkeitsverteilung nach Annahme 3)

$$W(|\vec{v}|) = g(v_x)\, g(v_y)\, g(v_z)$$

log: $\quad \ln W(|\vec{v}|) = \ln g(v_x) + \ln g(v_y) + \ln g(v_z)$

Ableitung nach $v_x \qquad v = |\vec{v}|$

$$\frac{d \ln W(v)}{dv_x} = \frac{d \ln g(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{g(v_x)} \frac{dg(v_x)}{dv_x}$$

$$\frac{1}{W(v)} \frac{dW(v)}{dv} \frac{dv}{dv_x} = \frac{1}{g(v_x)} \frac{dg(v_x)}{dv_x} \qquad (*)$$

mit $\quad \frac{dv}{dv_x} = \frac{\partial}{\partial v_x} \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{1}{2} \frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}$

damit Folgerung aus $(*)$

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dv} \frac{v}{v_x} = \frac{1}{g(v_x)} \frac{dg(v_x)}{dv_x} \frac{v}{v_x} = \frac{1}{g(v_y)} \frac{dg(v_y)}{dv_y} \frac{v}{v_y} = \frac{1}{g(v_z)} \frac{dg(v_z)}{dv_z} \frac{v}{v_z}$$

damit Folgerung aus (*)

$$\frac{1}{W}\frac{dW}{dv}\frac{1}{v} = \frac{1}{g}\frac{dg(v_x)}{dv_x}\frac{1}{v_x} = \frac{1}{g(v_y)}\frac{dg(v_y)}{dv_y}\frac{1}{v_y} = \frac{1}{g(v_z)}\frac{dg(v_z)}{dv_z}\frac{1}{v_z}$$

↑ analog wegen Isotropie

$$\stackrel{!}{=} \lambda \quad \text{Konstante} \qquad [\text{da es für alle } v_i \text{ gelten soll}]$$

- Lösung durch Trennung der Variablen
  - x-Komponente

$$\frac{dg(v_x)}{dv_x}\frac{1}{g(v_x)}\frac{1}{v_x} = \lambda \qquad \Big| \cdot v_x dv_x \text{ und } \int$$

$$\int \frac{dg(v_x)}{g(v_x)} = \lambda \int v_x dv_x$$

$$\ln g(v_x) = \lambda \frac{v_x^2}{2} + C_x \qquad \Big| \exp$$

$$g(v_x) = e^{\lambda\frac{v_x^2}{2} + C_x} = e^{C_x} e^{\lambda\frac{v_x^2}{2}}$$

analog

$$g(v_y) = e^{\lambda\frac{v_y^2}{2}} e^{C_y}$$

$$g(v_z) = e^{C_z} e^{\lambda\frac{v_z^2}{2}}$$

- Zusammenfassung

$$\boxed{W(v) = C\, e^{\lambda/2\,(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}} \qquad \text{mit } C = e^{C_x + C_y + C_z}$$

- Integrationskonstante C aus Normierung

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} W(v)\, d^3v = 1$$

→ λ muss negativ sein

→ Definition $\gamma = -\frac{\lambda}{2}$ mit $\gamma > 0$

→ $$W(v) = C e^{-\gamma v^2} = C e^{-\gamma(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \qquad (+)$$

Gaussche Glockenkurve

- math. Exkurs: Integral über die Gaussfunktion

Trick:
- Berechnen des Quadrats des Integrals
- Übergang zu Polarkoordinaten

$$I^2 = I \cdot I = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx\right)$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy\right)$$

Umbenennen der Integrationsvariable im 2. Integral

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)}\, dx\, dy$$

Zusammenfassen

$$= \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} e^{-\alpha r^2}\, r\, d\varphi\, dr = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r\, dr$$

Polarkoordinaten

$$= -\frac{2\pi}{2\alpha}\int_0^{\infty}\left(\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2}\right) dr$$

$=$ Kettenregel $\quad -\frac{2\pi}{2\alpha}\int_0^\infty \left(\frac{d}{dr}\, e^{-\alpha r^2}\right) dr$

$=$ integrieren $\quad -\frac{\pi}{\alpha}\left[e^{-\alpha r^2}\right]_0^\infty = -\frac{\pi}{\alpha}(0-1) = \frac{\pi}{\alpha}$

Integral über Gaussfunktion

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad (*)$$

⑥ ein weiteres wichtiges Integral

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\, dx$$

Trick: benutze Parameterdifferentiation

$$\frac{\partial}{\partial\alpha} e^{-\alpha x^2} = -x^2 e^{-\alpha x^2}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \overset{(*)}{=} -\frac{\partial}{\partial\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

- nun zurück zur Integrationskonstante der Verteilung (↑)

$$1 = C\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} \implies C = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}$$

$$\implies \boxed{W(v) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}}$$

$\beta = \frac{m}{2k_BT}$ ohne Beweis → stat. Physik (auch T 1.5)

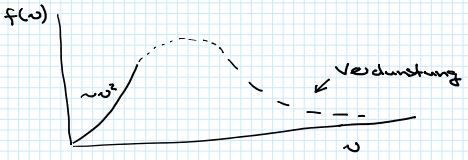
Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$W(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_BT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$$

$\Longleftrightarrow$ Kugelkoordinaten

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} v^2 \underbrace{e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}}_{e^{-\frac{E_{kin}}{k_BT}}}$$

$dv_x\, dv_y\, dv_z \to dq\, d\Theta\, dr$



$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

max Wahrscheinl.

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{m\pi}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{max} \approx 1{,}128\, v_{max}$$

→ siehe auch Übg

1.5. Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen Größen

(hier zwischen β und Temperatur T)

Vergleiche – mikroskopischer Druck $\quad p = n_n m \langle v_x^2\rangle \qquad (S.4)$

$$= n_n m \frac{1}{2\beta} \qquad (S.8)$$

$$\langle v_x^2\rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, g(v_x) = \ldots = \frac{1}{2\beta}$$

- makroskopischer Druck $p = \frac{k_B T N}{V} = \frac{2}{3} n k_B T$ (S.2)

(Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases)

Vergleich gibt:

$$\boxed{\beta = \frac{m}{2} \frac{1}{k_B T}}$$

ebenso

$$\boxed{k_B T = \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle}$$

Man erhält ebenfalls: Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases

$$U = N \langle E_{kin} \rangle \qquad \boxed{U = \frac{3}{2} k_B T N}$$

innere Energie

(id. Gas hat keine WW-energie