11. Die kinetische Gastheorie

11.1. Allgemeines

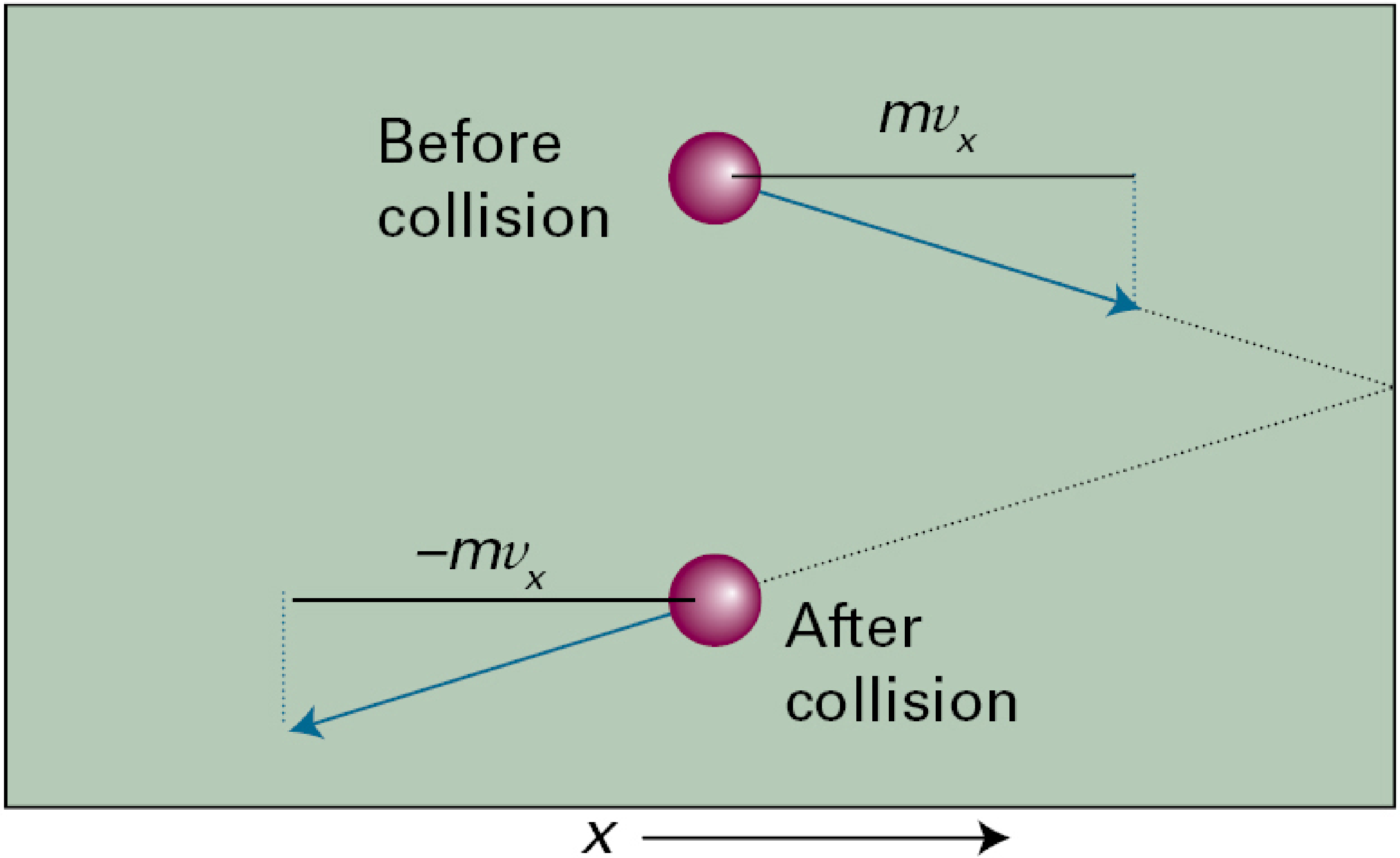
Die kinetische Gastheorie gründet sich auf drei Annahmen:

1) Das Gas besteht aus Molekülen (Teilchen) der Masse m und des Durchmessers d in kontinuierlicher, zufälliger Bewegung
2) Die Größe der Moleküle ist vernachlässigbar klein gegenüber der mittleren freien Weglänge (= zurückgelegte Wegstrecke zwischen zwei Zusammenstößen)
3) Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen außer elastischen Stößen, wenn der Abstand zweier Mittelpunkte d oder weniger beträgt.

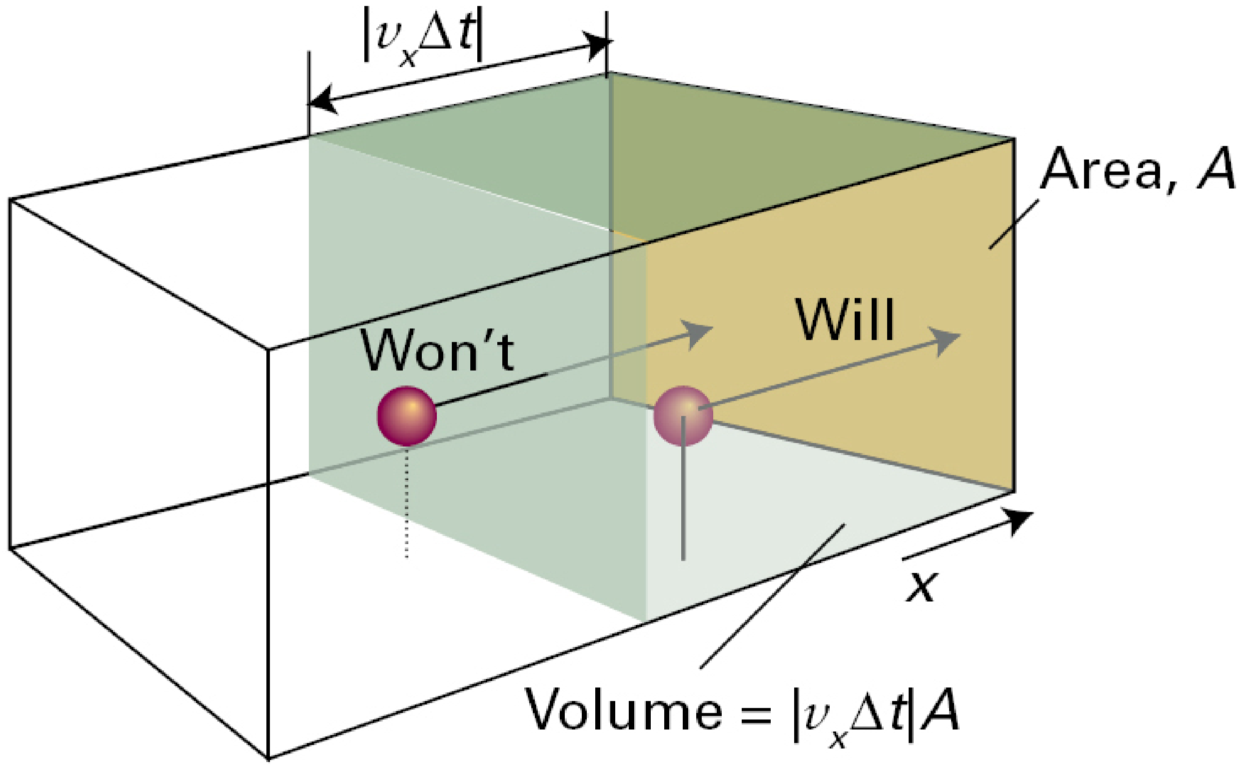
11.2. Die Geschwindigkeit von Molekülen, Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

James Clerk Maxwell (1831 – 1879)

Maxwell-Relationen
Maxwell-Gleichungen in der Elektrodynamik



Before collision
mv_x
$-mv_x$
After collision
x


$|v_x\Delta t|$
Area, A
Won't
Will
x
Volume = $|v_x\Delta t|A$

Satz: Druck und Volumen eines Gases sind über folgende Beziehung miteinander verbunden:

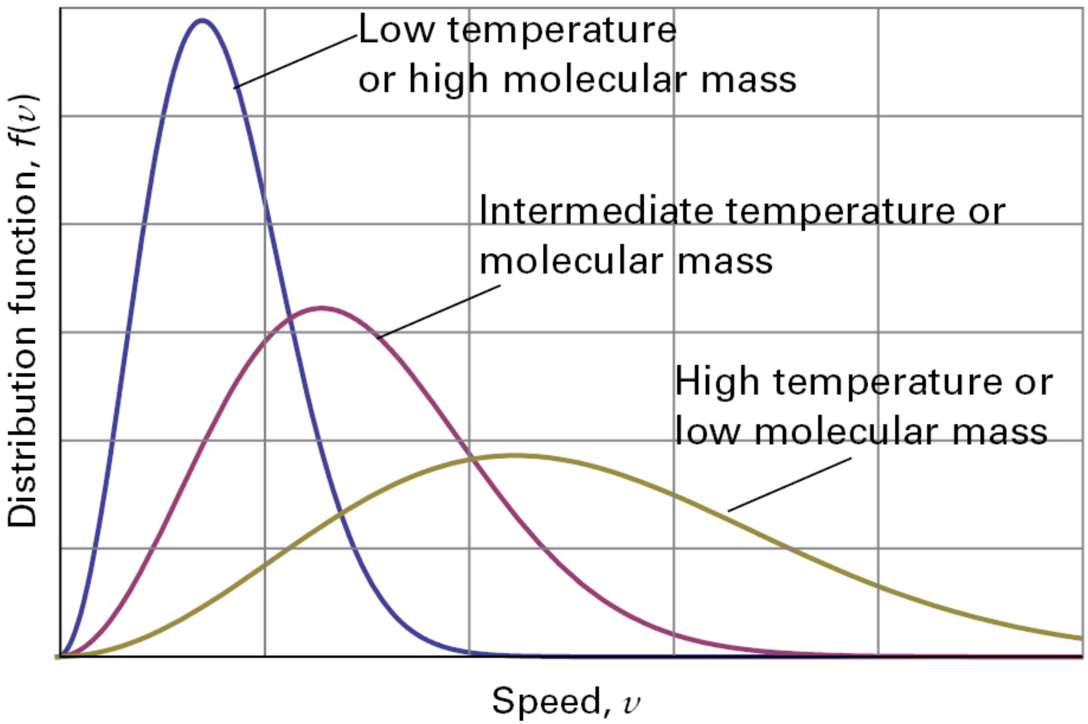
$pV = (1/3)nMc^2$

(= konst. bei T = konst. → Boylesches Gesetz)

Satz: Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit c der Gasmoleküle ist proportional zur Wurzel aus der Temperatur und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Molmasse

$c = (3RT/M)^{1/2}$

<u>Satz:</u> Die Geschwindigkeiten der Moleküle mit den Molmassen M bei der Temperatur T sind gegeben durch die <u>Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung:</u>



Satz: Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit c^* in einer Verteilung ist

$$c^* = (2RT/M)^{1/2}$$

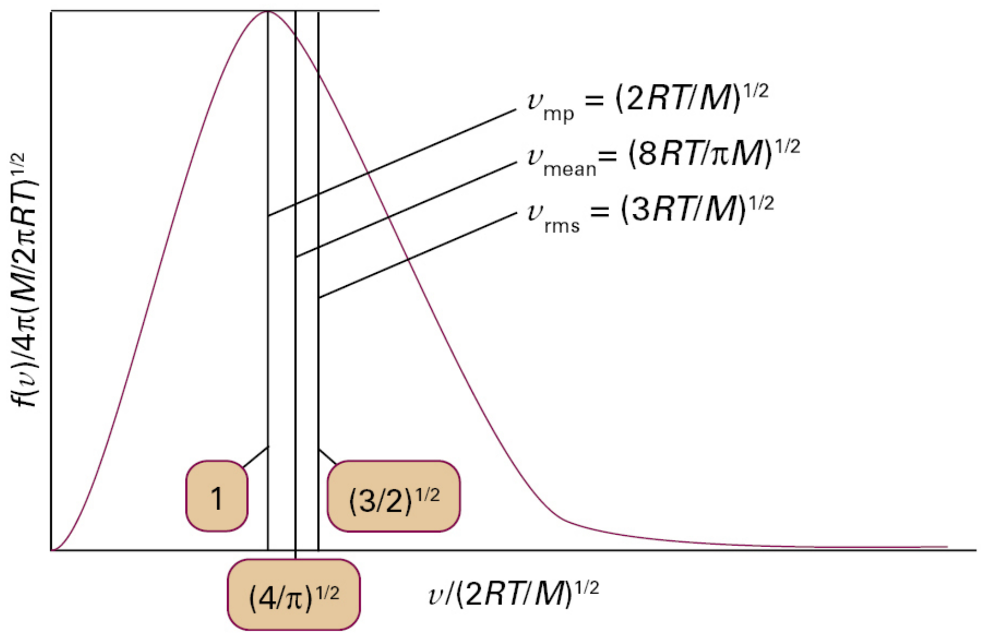
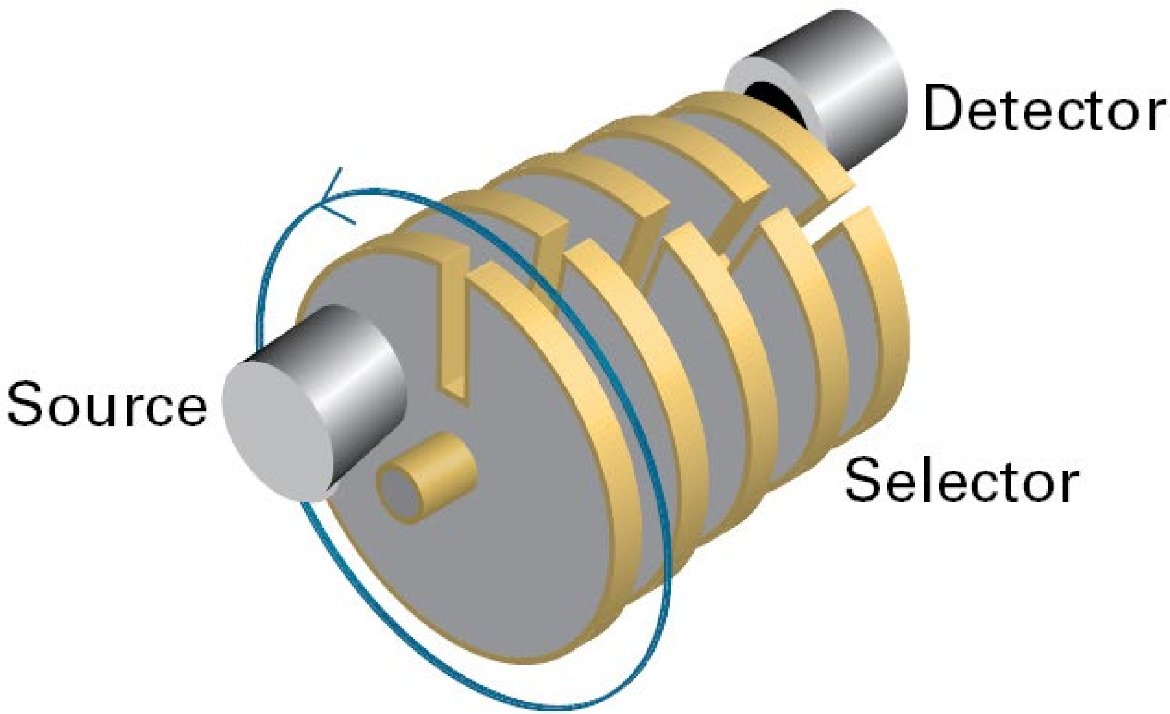
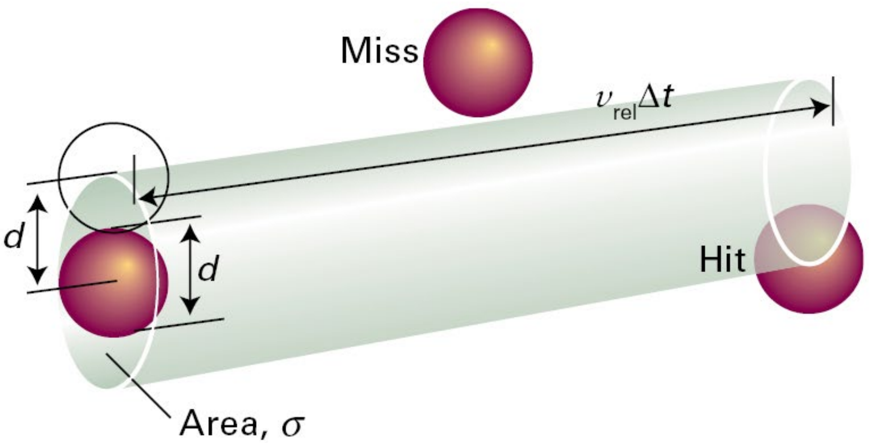


Figure 1B.7 A summary of the conclusions that can be deduced form the Maxwell distribution for molecules of molar mass M at a temperature T: v_{mp} is the most probable speed, v_{mean} is the mean speed, and v_{rms} is the root-mean-square speed.


Detector
Source
Selector

11.3. Zwischenmolekulare Stöße

Wie häufig kommt es zu Kollisionen, wie groß ist die mittlere freie Weglänge?



Es werden alle Teilchen gestoßen, die innerhalb des (Stoß-)Zylinders liegen!

Def.: Die Größe

$\sigma = \pi d^2$ wird Stoßquerschnitt genannt.

Tabelle 20-1 Stoßquerschnitte σ/nm^2.

Ar	0.36
C_2H_4	0.64
C_6H_6	0.88
CH_4	0.46
Cl_2	0.93
CO_2	0.52
H_2	0.27
He	0.21
N_2	0.43
Ne	0.24
O_2	0.40
SO_2	0.58

Quelle: KL

Satz: Die Stoßhäufigkeit Z eines Moleküls pro Zeiteinheit mit N Molekülen im Volumen V beträgt

$$Z = 2^{1/2}\,\sigma\,\bar{c}\,\frac{N}{V} = \sqrt{2}\,\sigma\bar{c}\,\frac{p}{kT}$$

Satz: Die mittlere freie Weglänge λ (die mittlere Wegstrecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt) ist

11.4. Stöße mit Wänden und Oberflächen, Effusion

Eine ähnliche Argumentation wie oben (Geschwindigkeit, -sverteilung, Stoßhäufigkeit etc.) führt auf den

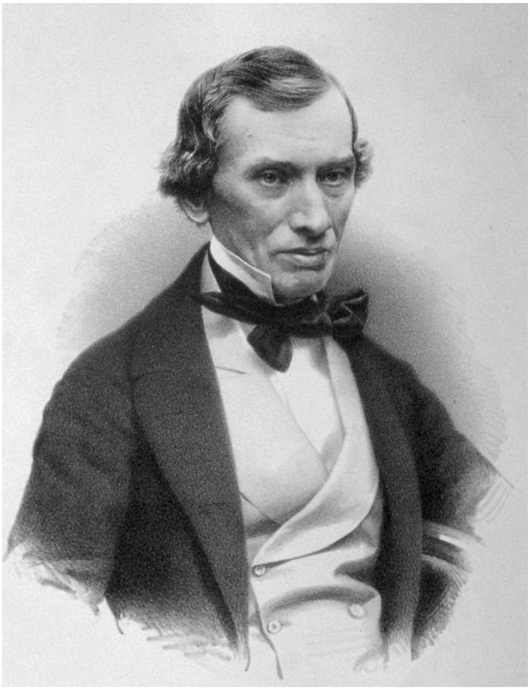
Satz: Die Zahl der Stöße pro Zeit- und Flächeneinheit ist

$$Z_w = p/(2\pi mkT)^{1/2}$$

Satz: Die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle eines Gases mit dem Druck p und der Temperatur T durch eine kleine Öffnung im Behälter (Fläche des Loches: A_0) ins Vakuum strömen, nennt man Effusionsgeschwindigkeit. Sie beträgt

$$Z_w A_0 = pA_0/(2\pi mkT)^{1/2}$$

Dies steht im Einklang mit dem empirisch gefundenen Grahamschen Gesetz der Effusion, nach dem die Effusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu $M^{1/2}$ ist.



Thomas Graham (1805 – 1869) **Ludwig Boltzmann** (1844 -1906)

12. Transportprozesse

12.1. Allgemeines

- Transport von Materie gegen einen Konzentrationsgradienten = Diffusion
- Transport von Energie gegen einen Temperaturgradienten = Wärmeleitfähigkeit
- Transport von elektrischer Ladung gegen einen Potentialgradienten = elektrische Leitfähigkeit (vgl. 10.3.)
- Transport von Impuls gegen einen Geschwindigkeitsgradienten = Viskosität

12.2. Wärmeleitfähigkeit

Satz: Der Transport von Energie durch thermische Bewegung gegen einen Temperaturgradienten von Orten mit hoher Temperatur zu Orten mit geringer Temperatur erfolgt nach

$J(\text{Energie}) = -\kappa dT/dz$

κ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

Satz: Nach der kinetischen Gastheorie ist

$$\kappa = (1/3)\lambda \bar{c}\, C_{V,m}[A]$$

mit $C_{V,m}$ = molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$[A]$ = molare Konzentration
λ = mittlere freie Weglänge
$\bar{c}$ = mittlere Geschwindigkeit

(Herleitung z.B. 6. Aufl. Atkins, S. 822 ff)

12.3. Viskosität

Satz: Der Fluss der x-Komponente des Impulses in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten dv_x/dz ist gegeben durch

J(x-Komponente des Impulses) = $-\eta dv_x/dz$

η = Viskositätskoeffizient (oder einfach Viskosität)

Satz: Nach der kinetischen Gastheorie ist

$$\eta = (1/3)M\lambda\bar{c}[A]$$

mit den obigen Bezeichnungen.

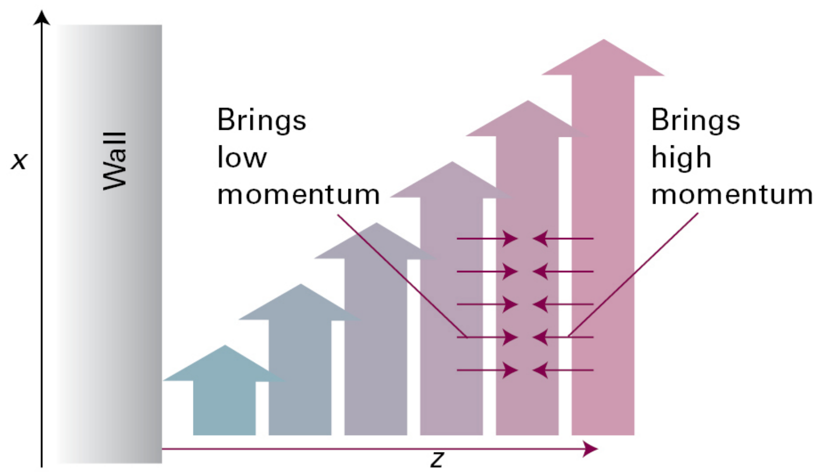


Figure 19A.2 The viscosity of a fluid arises from the transport of linear momentum. In this illustration the fluid is undergoing Newtonian (laminar) flow, and particles bring their initial momentum when they enter a new layer. If they arrive with high *x*-component of momentum they accelerate the layer; if with low *x*-component of momentum they retard the layer.

Tabelle 20-2 Transporteigenschaften von Gasen bei 1 atm.

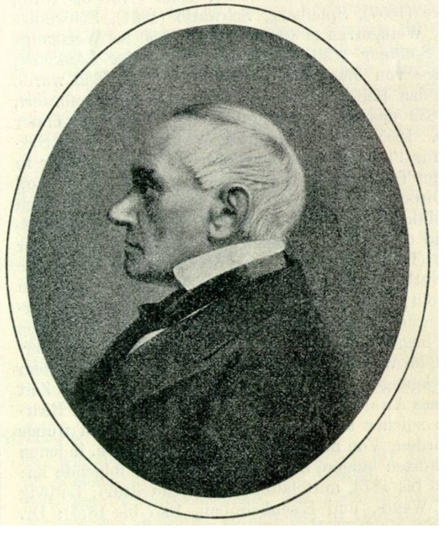
	$\kappa/(\mathrm{J\,K^{-1}\,m^{-1}\,s^{-1}})$	$\eta/\mu\mathrm{P}$	
	273 K	**273 K**	**293 K**
Ar	0.0163	210	223
C_2H_4	0.0164	97	103
CH_4	0.0302	103	110
Cl_2	0.079	123	132
CO_2	0.0145	136	147
H_2	0.1682	84	88
He	0.1442	187	196
Kr	0.0087	234	250
Luft	0.0241	173	182
N_2	0.0240	166	176
Ne	0.0465	298	313
O_2	0.0245	195	204
Xe	0.0052	212	228

Quelle: KL

Satz: Die Viskosität von Gasen lässt sich mit Hilfe der Poiseuillschen Formel berechnen (Hagen-Poiseuillsches Gesetz):

$$dV/dt = (p_1^2 - p_2^2)\pi r^4/(16 l \eta p_0)$$

indem ein Volumen V in der Zeit t durch ein Rohr der Länge l und des Radius r strömt, wobei die Drücke an den Enden p_1 und p_2 betragen und p_0 der Druck ist, bei dem V gemessen wurde.



Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen (1797 – 1884)

Jean Léonard Marie Poiseuille (1797 – 1869)

12.4. Diffusion

12.4.1. Gase

Satz: Der Materiefluss in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten dN/dx (bzw. dc/dx) ist gegeben durch

$$J(\text{Materie}) = -D\,dN/dx = -D\,dc/dx \qquad \text{(oo)}$$

(1. Ficksches Gesetz)

mit D = Diffusionskoeffizient und

N = Zahlendichte

Satz: Nach der kinetischen Gastheorie ist

$$D = (1/3)\lambda\,\overline{c}$$

mit den obigen Bezeichnungen.

Adolf Eugen Fick (1829 – 1901), Physiologe!

12.4.2. Einschub: die thermodynamische Kraft

Def.: Als thermodynamische Kraft bezeichnet man die Größe

$$F = -\left(\partial\mu/\partial x\right)_{p,T}$$

Folgerung:

- diese Ableitung des chemischen Potentials nach dem Ort stellt eine Art effektive Kraft auf die Moleküle der Substanz dar (daher der Name…)
- es muss sich nicht notwendigerweise um eine reale Kraft handeln, sondern kann auch einfach die Tendenz der Teilchen widerspiegeln, sich als Folge des 2. Hauptsatzes gleichmäßig zu verteilen (→ maximale Entropie)

12.4.3. Flüssigkeiten

Einstein-Beziehung

Nernst-Einstein-Gleichung

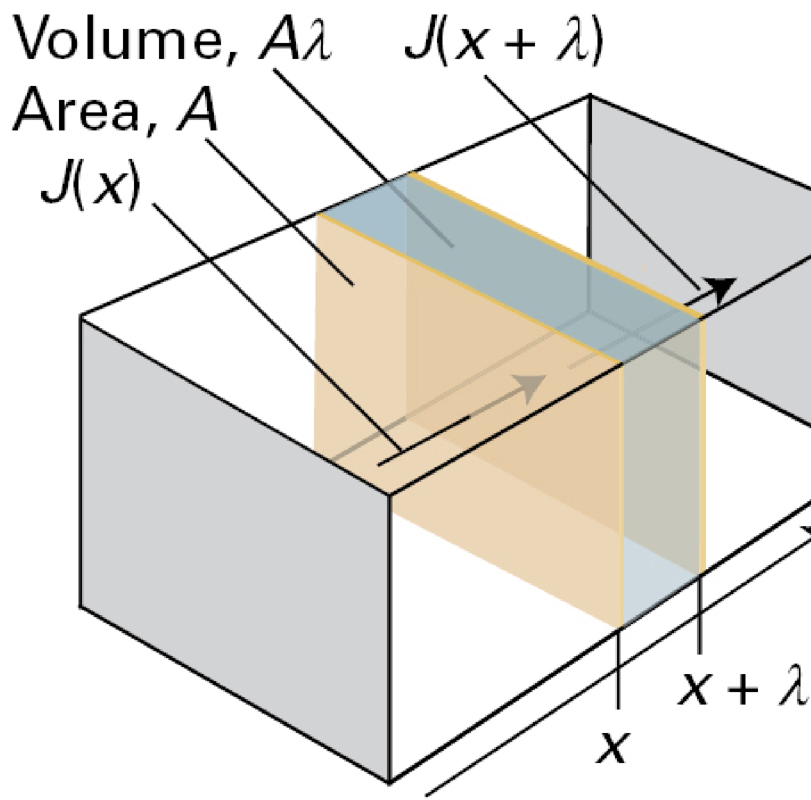
Stokes-Einstein-Gleichung

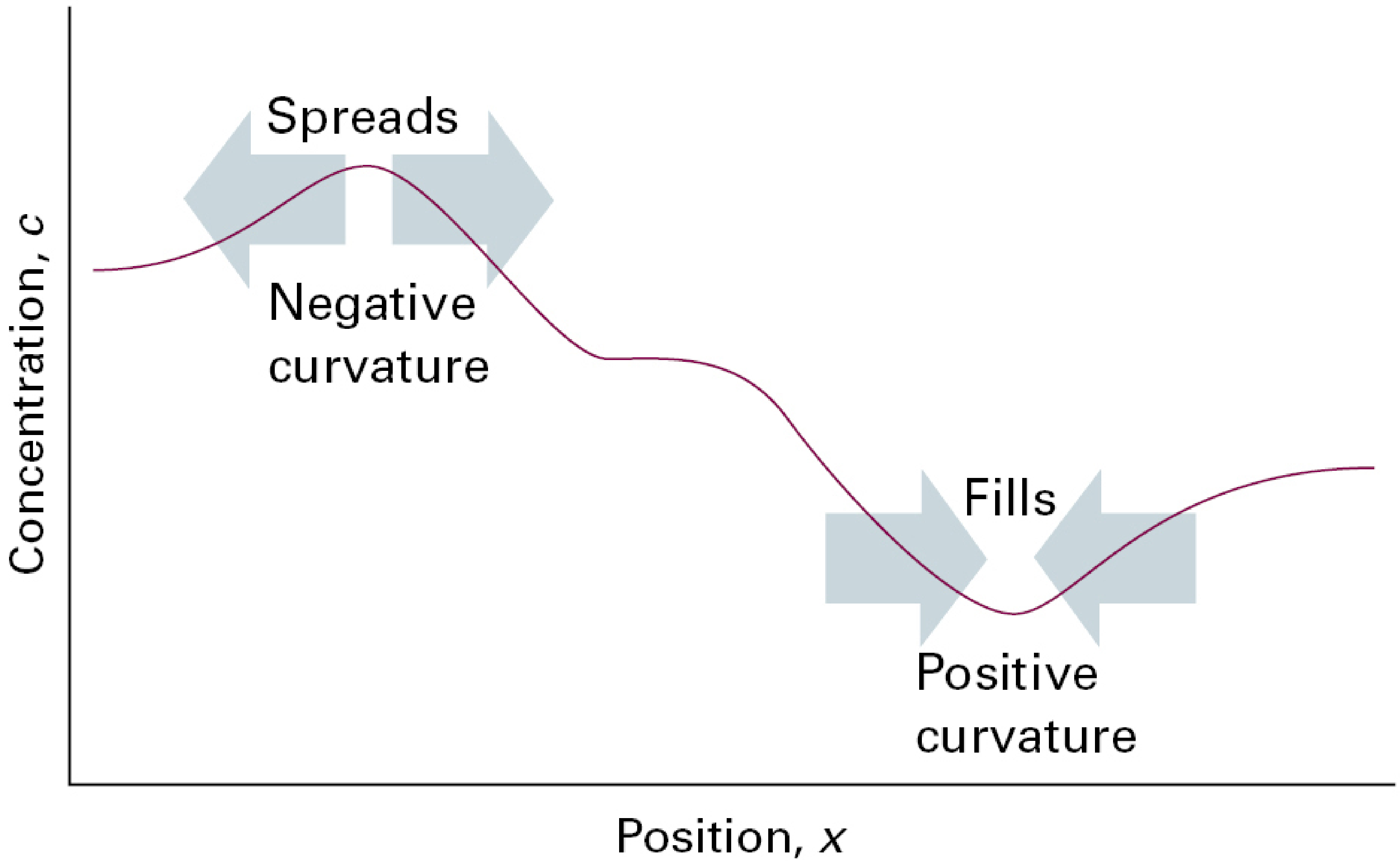
Albert Einstein (1879 – 1955)
Nobelpreis für Physik 1921 „für seine Verdienste um die theoretische Physik, besonders für seine Entdeckung des Gesetzes des photoelektrischen Effekts“

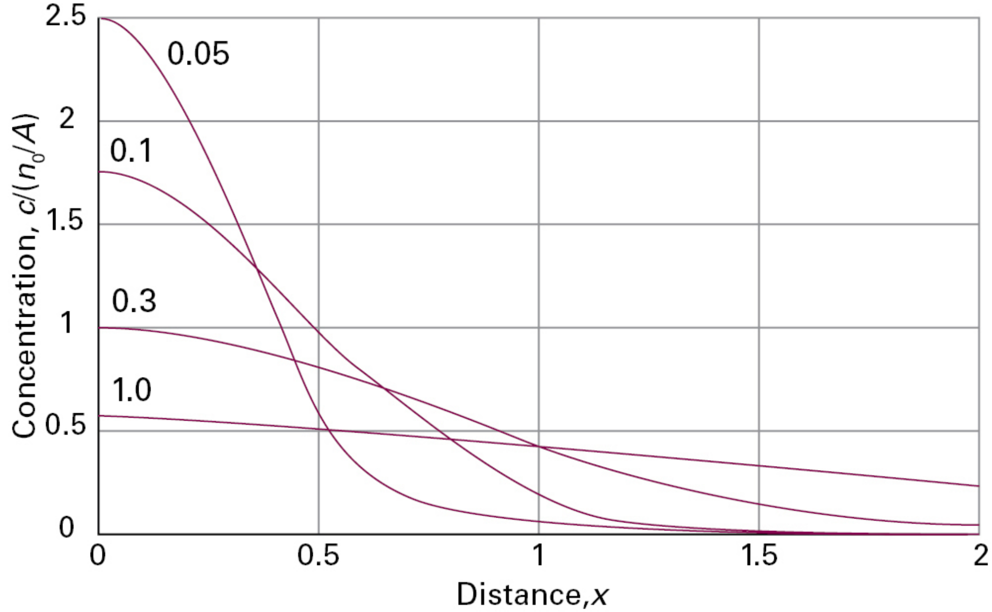
Carl Friedrich von Weizsäcker (2004):

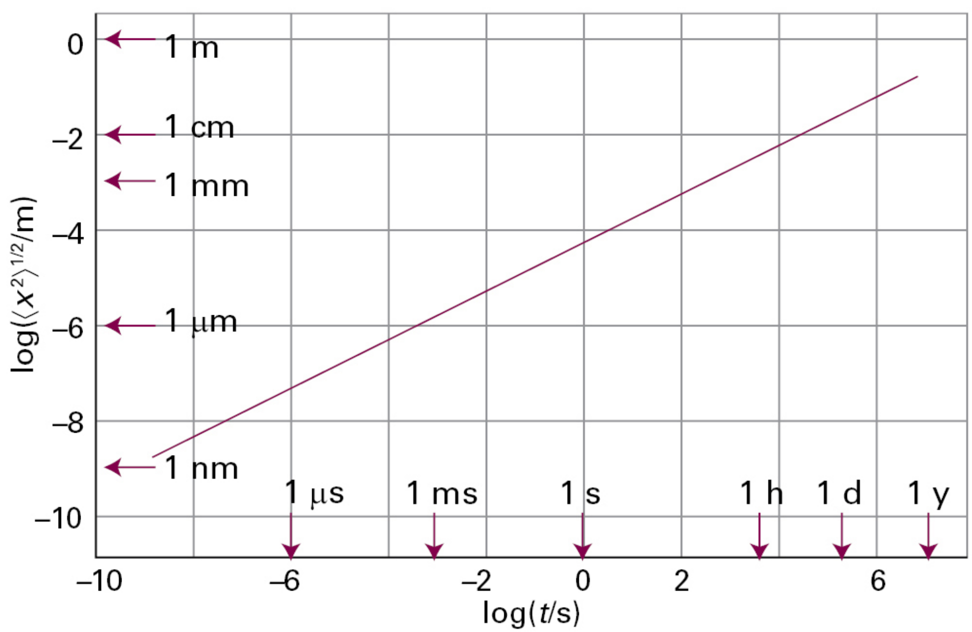
„1905 eine Explosion von Genie.
Vier Publikationen über verschiedene Themen, deren jede, wie man heute sagt, nobelpreiswürdig ist: die spezielle Relativitätstheorie, die Lichtquantenhypothese, die Bestätigung des molekularen Aufbaus der Materie durch die ‚brownsche Bewegung', die quantentheoretische Erklärung der spezifischen Wärme fester Körper."

12.4.4. Die Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz)




Spreads
Negative
curvature
Fills
Positive
curvature
Concentration, c
Position, x


0.05
0.1
0.3
1.0
Concentration, $c/(n_0/A)$
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.5
1
1.5
2
Distance, x


$\log(\langle x^2\rangle^{1/2}/\mathrm{m})$
0
−2
−4
−6
−8
−10
1 m
1 cm
1 mm
1 μm
1 nm
1 μs
1 ms
1 s
1 h
1 d
1 y
−10
−6
−2
0
2
6
$\log(t/\mathrm{s})$

Satz: Die verallgemeinerte Diffusionsgleichung lautet:

unter Einbeziehung der Konvektion (dem Transport von Teilchen durch eine mit v strömende Flüssigkeit).

Abschließende Bemerkungen:

- Eine statistische Behandlung der Diffusion, (die eindimensionale ungeordnete Bewegung = one dimensional random walk) führt die Diffusion auf sehr viele kleine Sprünge in unterschiedlichen Richtungen zurück und auf die Einstein-Smoluchowski-Gleichung:

$D = \lambda^2/2\tau$

mit λ = Schrittweite

und τ = Zeit für einen Sprung

Die Vorfaktoren in den Ausdrücken für D, η und κ hängen ab von der „Genauigkeit der Rechnung“

Tab. 5.3-2. Zusammenfassung der Transportgrößen bei Gasen.

Effekt	Transportgröße	Gradient	Koeffizient	Gesetz	näherungsweise Berechnung des Koeffizienten
Diffusion	Masse bzw. Teilchenzahl	$\frac{d\overline{M}_i}{dz} = \frac{m_i}{{}^1N} \cdot \frac{d\,{}^1N_i}{dz}$	Diffusions-koeffizient D	$\vec{J}_{N_i} = -D \frac{d\,{}^1N_i}{dz}$	$D = \frac{1}{2}\bar{v} \cdot \lambda_M$
Zähigkeit	transversaler Impuls	$m \cdot \frac{d\bar{u}_x}{dz}$	Viskositäts-koeffizient η	$\vec{J}_{mu_x} = -\eta \cdot \frac{du_x}{dz}$	$\eta = \frac{1}{2}\rho \cdot \bar{v} \cdot \lambda_M$
Wärmeleitung	Energie	$\frac{d\overline{U}}{dz} = \frac{{}^1C_v}{{}^1N} \cdot \frac{dT}{dz} = \frac{c_v}{N_A} \cdot \frac{dT}{dz}$	thermischer (oder Wärme-) Leitfähigkeits-koeffizient λ	$\vec{J}_U = -\lambda \cdot \frac{dT}{dz}$	$\lambda = \frac{1}{2}{}^1C_v \cdot \bar{v} \cdot \lambda_M$

Table 28.2 Transport Coefficient for Hard Spheres

Transport Coefficient	Simple Theory	Rigorous Theory
Self-diffusion, D	$\frac{2}{3}\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2 n}$	$\frac{3\pi}{8}\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2 n}$
Viscosity, η	$\frac{2}{3}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$	$\frac{5\pi}{16}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$
Thermal conduction, λ	$\frac{2}{3}C_V\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$	$\frac{25\pi}{32}C_V\left(\frac{k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$

Tabelle 24.1. Transporteigenschaften idealer Gase

Eigenschaft	transportierte Größe	einfache kinetische Gastheorie	Einheiten
Diffusion	Materie	$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}$	$m^2\,s^{-1}$
Thermische Leitfähigkeit	Energie	$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,m}[X]$ $= \dfrac{\bar{c}C_{V,m}}{(3\sqrt{2})\sigma N_A}$	$J\,K^{-1}\,m^{-1}\,s^{-1}$
Viskosität	Impuls	$\eta = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}m\mathcal{N}$ $= \dfrac{m\bar{c}}{(3\sqrt{2})\sigma}$	$kg\,m^{-1}\,s^{-1}$

Marian von Smoluchowski (1872 – 1917)