Kinetische Gastheorie

Bereits im 17. Jahrhundert wurde von HOOKE die Hypothese formuliert, dass sich die Atome oder Molekühle eines Gases in *ständiger ungeordneter Bewegung* befinden; sie wurde jedoch erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts durch JOULE, CLAUSIUS und MAXWELL endgültig bewiesen und in eine mathematische Form gebracht.

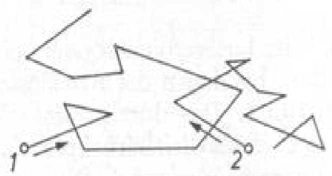

Bild 3.7. Brownsche Molekularbewegung

Bei der Erwärmung eines Gases wird die zugeführte Energie in kinetische Energie der Teilchen umgesetzt. So kann beobachtet werden, das gerade noch sichtbare Teilchen eines in einem Gas befindlichen anderen Stoffes kleine unregelmäßige Bewegungen ausführt. Diese kommen durch Stöße mit aufprallenden Molekülen zustande und sind um so lebhafter, je höher die Temperatur des Gases ist.
Dies lässt darauf schließen, dass Temperatur und mittlere kinetische Energie der Translationsbewegung der Teilchen in einem engen Zusammenhang stehen.
Ausgehen hiervon werden in der kinetischen Gastheorie die makroskopischen Zustandseigenschaften der Gase sowie die Gesetze der Thermodynamik auf die Bewegung der Moleküle und damit die Wärme als Energieform auf rein mechanische Vorgänge zurückgeführt.

a) Druck und mittlere quadratische Geschwindigkeit der Gasmoleküle, Grundgleichung der kinetischen Gastheorie

Die kinetische Gastheorie geht vom Modell des idealen Gases aus; das bedeutet, die Atome bzw. Moleküle werden als Punktmassen (also ohne Eigenvolumen) angesehen, die aufeinander keinerlei zwischenmolekulare Kräfte ausüben, sondern lediglich ***elastische Stöße*** auf die Gefäßwand ausführen.
Zusammenstöße zwischen den Molekülen sollen ebenfalls vollkommen *elastisch* erfolgen, jedoch so selten sein, dass sich die Moleküle im Gas überwiegend **frei** bewegen können.
Jedes hinreichend verdünnte Gas erfüllt damit die Bedingungen für ein ideales Gas. Der ***Druck*** des Gases auf eine Wand ist durch die mittlere Kraft gegeben, die die Moleküle bei ihrem Aufprall auf die Wand ausüben.

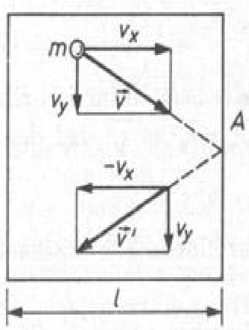

Bild 3.8. Zur Berechnung des durch den Aufprall von Gasmolekülen (m) auf die Wand eines Behälters (Fläche A) ausgeübten Druckes

Um ihn zu berechnen, betrachten wir zunächst ein einzelnes Molekül der Masse m, das sich in einem Kasten bewegt, der in x-Richtung die Länge $\boldsymbol{l}$ hat. Und von Wänden der Fläche $\boldsymbol{A}$ begrenzt wird.
Trifft es mit der Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ unter irgendeinem Winkel auf die senkrecht zur x-Richtung stehende Wand auf, so wird es von dieser mit der dem Betrage nach gleichen Geschwindigkeit v' reflektiert, und zwar so, dass $\boldsymbol{v}$ und v' mit der Wand denselben Winkel bilden (Reflexionsgesetz).
Dabei wird lediglich die x-Komponente v_x des Geschwindigkeitsvektors geändert, indem diese ihr Vorzeichen umkehrt, während die beiden Komponenten v_y und v_z **ungeändert** bleiben.

Der beim Stoß auf die Wand übertragene Impuls ist gleich der Impulsänderung des Teilchens:

$$\Delta p_x = mv_x - m(-v_x) = 2mv_x .$$

Da das Molekül die strecke l zwischen zwei gegenüberliegenden Wänden in der Zeit $\frac{l}{v_x}$ zurücklegt, beträgt die Zeit, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen mit derselben Wand verstreicht, $\Delta t = \frac{2 \cdot l}{v_x}$.
Nach dem 2. NEWTONSCHEN Axiom beträgt daher die von einem Molekül auf die Wand ausgeübte mittlere Kraft:

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\frac{2l}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{l},$$

und der mittlere Druck, der durch dieses Teilchen verursacht wird, ist

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mv_x^2}{A \cdot l} = \frac{mv_x^2}{V},$$

wobei $V = A \cdot l$ das Volumen des Kastens ist. Befinden sich im Kasten N Moleküle, dann gilt für den Druck:

$$p = \frac{Nm\overline{v}_x^2}{V}.$$

Hierbei ist $\overline{v}_x^2$ der Mittelwert von v_x^2 für die N Moleküle. Mit dem Quadrat des Geschwindigkeitsvektors $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ erhält man das sog. *mittlere Geschwindigkeitsquadrat:*

$$\overline{v}^2 = \overline{v}_x^2 + \overline{v}_y^2 + \overline{v}_z^2 .$$

Da die Bewegung der Moleküle zufälliger (statistischer) Natur ist, sind alle Flugrichtungen gleich wahrscheinlich, weshalb gilt: $\overline{v}_x^2 = \overline{v}_y^2 = \overline{v}_z^2$ und damit $\overline{v}^2 = 3\overline{v}_x^2$ oder $\overline{v}_x^2 = \frac{\overline{v}^2}{3}$.

Die eingesetzt in die Gleichung $p = \frac{mv_x^2}{V}$ ergibt:

$$p \cdot V = \frac{1}{3} Nm\overline{v}^2$$ **(Grundgleichung der kinetischen Gastheorie)**.

Da die Wurzel aus der mittleren Geschwindigkeit $\sqrt{\bar{v}^2}$, die sog. **mittlere quadratische Geschwindigkeit**, für gleichbleibende Temperatur T einen bestimmten Wert hat, steht auf der rechten Seite der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie, wenn wir uns auf eine bestimmte Gasmenge beziehen, eine Konstante.
Die Grundgleichung stellt daher das bekannte BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz dar.
Den Zusammenhang zwischen Temperatur und mittlerem Geschwindigkeitsquadrat erhält man, wenn die Grundgleichung mit der Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = nRT$ kombiniert wird.
Durch Gleichsetzen der rechten Seiten folgt:

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{m\left(\frac{N}{n}\right)} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3kT}{m}$$

mit der **Avogaro-Konstante**

$$N_A = \frac{N}{n} = 6{,}022045 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$$

welche die Anzahl der Teilchen in der Stoffmenge $n = 1\,mol$ angibt, und der **Boltzmann-Konstante**

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}380662 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}.$$

Mit $\bar{v}^2 = \frac{3RT}{m\left(\frac{N}{n}\right)} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3kT}{m}$ geht die Gleichung $p \cdot V = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2$ über in eine neue Form der Zustandgleichung, welche die Teilchenzahl N enthält:

$$p \cdot V = NkT.$$

Diese Zustandgleichung gilt allgemein, da sie keine von der Natur des Gases abhängigen Größen enthält. Aus ihr folgt unmittelbar die Regel von **AVOGADRO**:

Gleiche Volumina verschiedener (idealer) Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl Moleküle.