

Kinetische Gas-Theorie und Adiabatischer Prozess

Wir betrachten ein **Ideales Gas**, bestehend aus N Teilchen (einatomig), die nicht miteinander wechselwirken, sondern nur regellos in einem Behälter des Volumens V herumfliegen. Die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen sei u . (Drei Raumkomponenten: u_x, u_y, u_z , somit $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$). Die Masse eines Teilchens sei m .

Druck: Druck ist Energiedichte (pro Volumenelement) oder Kraftdichte (pro Flächenelement, also Dimension: Kraft/Fläche). Anzahl der Stösse ν_0 pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit gegen eine Wand: $\nu_0 \sim u$, genauer:

$$\nu_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{N}{V} u. \quad (1)$$

Der Faktor $1/3$ kommt von der Aufteilung der Geschwindigkeiten in x,y und z-Komponenten, wobei nur z.B. die x-Komponente senkrecht zur y-z-Wand ist. Faktor $1/2$, weil nur die Hälfte der Teilchen gegen die Wand läuft, die andere Hälfte weg davon. V/N schliesslich ist das Volumen, welches pro Teilchen vorhanden ist. (Wenn alle Teilchen also mit gleicher Geschwindigkeit u in x-Richtung gegen eine Wand bei $x = x_0$ laufen würden, dann wäre $\nu_0 = \frac{N}{V}u$, wie man sich leicht veranschaulichen kann). Der **Impuls**, der pro Zeit- und Flächeneinheit auf eine Wand damit übertragen wird, ist $P = \nu_0 * 2mu$, die 2 wegen der Geschwindigkeitsumkehr nach dem Aufprall auf die Wand. Somit folgt durch Einsetzen von ν_0 :

$$PV = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} mu^2 \quad (2)$$

Wir nehmen nun an, dass die kinetische **Energie** E eines Teilchens $E = \frac{1}{2}mu^2$ auf die $f=3$ **Freiheitsgrade** (hier: Bewegung in x,y,z-Richtung) nach dem **Gleichverteilungssatz** im Mittel gleichmässig verteilt sei. $u_x^2 = u_y^2 = u_z^2 = \frac{1}{3}u^2$. Dann ist die **Temperatur** T definiert als

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT \quad (3)$$

mit der Boltzmannkonstante k als Normierung. Einsetzen in die vorherige Gleichung ergibt

$$PV = N kT \quad (4)$$

als **Zustandsgleichung des idealen Gases**. Hierdurch werden also die drei Grössen P, V und T miteinander verknüpft. (Die Gleichung gilt auch -hier ohne Beweis- wenn weitere innere Freiheitsgrade z.B. bei mehratomigen Molekülen vorliegen. Es ändern sich dann die spezifischen Wärmen, aber nicht die Zustandsgleichung).

Aus der Zustandsgleichung können sofort Schlussfolgerungen gezogen werden, wie sich ein Gas bei konstanter Temperatur oder konstantem Volumen oder konstantem Druck verhält. Was aber passiert, wenn wir ein Gas in einem thermisch isolierten Behälter zusammendrücken, wobei sich offenbar Volumen, Druck und Temperatur gleichzeitig ändern?

Dies ist der **adiabatische Prozess**: Zum Verständnis stellen wir uns zunächst ein einziges Teilchen vor, welches sich nur entlang der x-Achse zwischen einer Wand bei $x = 0$ und einer Wand bei $x = x_0$ hin- und her-bewegen kann, und zwar mit der Geschwindigkeit u . Es trifft dann auf der rechten Wand alle $t = 2x_0/u$ Sekunden auf.

Wir lassen nun die rechte Wand gegen die linke Wand laufen, und zwar mit der kleinen Geschwindigkeit w , also $w \ll u$. Zählen wir nun die Kollisionen des Teilchens mit der rechten Wand vom Zeitpunkt $t = 0$ mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ab, so können wir für die Orte x_n der folgenden Kollisionen offenbar schreiben:

$$x_n = x_0 - wt_n, \quad (5)$$

mit Kollisionszeitpunkten t_n , die noch zu bestimmen sind. Bei jeder Kollision erhält das Teilchen neben der Geschwindigkeitsumkehr einen zusätzlichen Impuls $2mw$ (siehe oben), und somit folgt für die Geschwindigkeit u_n im folgenden Zeitintervall ein Zuwachs um

$$\Delta u_n = 2w \frac{1}{f}. \quad (6)$$

Der Faktor $1/f$ wurde hier schon vorsorglich eingeführt, für die hier betrachtete 1-dimensionale Bewegung der Teilchen ist $f = 1$. (Verallgemeinerung folgt unten). Weiterhin wissen wir, dass zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen die Zeit Δt_n vergeht, mit

$$\Delta t_n = \frac{2x_n}{u_n}. \quad (7)$$

Zusammengefasst liefern diese drei Gleichungen

$$\frac{\Delta u_n}{\Delta t_n} = 2w \frac{u_n}{2x_n} \frac{1}{f} = \frac{wu_n}{x_0 - wt_n} \frac{1}{f}. \quad (8)$$

Gehen wir hier zum Kontinuumsmlimes über, dann ergibt sich sofort die Differentialgleichung

$$\frac{du}{dt} = \frac{wu}{x_0 - wt} \frac{1}{f}; \quad x(t) = x_0 - wt. \quad (9)$$

Dies ist sofort nach u und t integriert:

$$\ln(u(t)) = -\frac{1}{f} \ln(x_0 - wt) + Const. \quad (10)$$

mit irgendeiner Integrationskonstanten $Const$. Genausogut lässt sich dies (mit einer anderen Konstanten) darstellen als

$$u x^{1/f} = Const. \quad (11)$$

Wenn wir uns x allgemeiner als die Längsausdehnung eines Rohrs mit konstanter Querschnittsfläche F vorstellen, dann entspricht die Zeitentwicklung von $x(t) = x_0 - wt$ gerade dem Einführen eines Stempels in diese "Fahrradpumpe". Die Geschwindigkeit u der Teilchen darin steigt an, und zwar nach dieser Herleitung wie $\frac{1}{x}$. Wir interpretieren u^2 wieder als Temperatur, $F * x$ entspricht dem Volumen V , und wir erhalten

$$TV^{2/f} = Const. \quad (12)$$

Dieses Resultat ist in der Tat korrekt für unser Modell, welches nur einen einzigen Freiheitsgrad der Bewegung (in x -Richtung) besitzt, also $f = 1$.

Für ein System mit $f = 3$ -Freiheitsgraden (in x,y,z-Richtung) müssen wir die Herleitung etwas modifizieren. Zwar wird bei jeder Kollision n an der Wand bei x_n der Impuls $2mw$ übertragen (6), aber der führt nur zu einer Änderung der Geschwindigkeit in x-Richtung um ein Drittel des gerade oben angesetzten Wertes. Hat nämlich direkt nach dem Impulsübertrag $m \Delta u_n = 2mw \equiv m \epsilon$ auf ein Teilchen dieses die Teilchenenergie $E' = ((u_x + \epsilon)^2 + u_y^2 + u_z^2) m/2$ dann führt die chaotische Bewegung der Teilchen untereinander zur Durchmischung und zur Gleichverteilung dieser Geschwindigkeitsänderung auf die anderen beiden Koordinaten, so dass dann gilt $E' = ((u_x + \eta)^2 + (u_y + \eta)^2 + (u_z + \eta)^2) m/2$. Aus dem Vergleich folgt für kleine ϵ sofort $\eta \approx \epsilon/3$. Das Teilchen fliegt also in x-Richtung langsamer als oben berechnet. Die gegebene Herleitung bleibt somit im Prinzip gleich, wir müssen für ein dreidimensionales ideales Gas nur dem Faktor f in Gleichung 6 den Wert $f = 3$ zuweisen. Allgemeiner ist $f = \text{Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls}$.

Das Ergebnis

$$TV^{2/f} = \text{Const.} \quad (13)$$

ist das zentrale Ergebnis für adiabatische Kompression oder Expansion, und gilt in beliebigen Dimensionen sowie auch für Teilchen mit inneren Freiheitsgraden. Für zweiatomige Moleküle (zwei Drehachsen) im dreidimensionalen Raum ist also $f = 5$. Gleichung 13 lässt sich auch etwas anders schreiben:

$$TV^{\kappa-1} = \text{Const.}; \quad \kappa = \frac{f+2}{f} = \frac{C_P}{C_V} \quad (14)$$

Diese Form finden wir in Thermodynamik Lehrbüchern als Poisson'sche Gleichung, die wir noch unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung (4) umformen können.

[[Definieren wir die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen für ein Gas, welches aus insgesamt N Teilchen besteht, mit $C_P = C_P(N)$; $C_V = C_V(N)$. Dann gilt (Beweis folgt später): $C_P(N) = C_V(N) + Nk$. Dies sind also die spezifischen Wärmen des aus N Teilchen bestehenden Gases (also nicht die spezifische Wärme eines Mols oder eines Gramms oder **eines** Atoms des Gases!).

Andere Normierungen in diesem Zusammenhang sind wie folgt ($k = k_B$ Boltzmann-Konstante, $N = \text{Teilchenzahl}$). Allgemeine Gaskonstante $R = 8.3 * 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad Mol}}$:

$$P V_{Mol} = RT \quad (15)$$

$P = \text{Druck}$, $V_{Mol} = \text{Volumen eines Mols}$, 1 Mol Wasserstoff = 2 Gramm. Andererseits haben wir

$$P = nk_B T \quad (16)$$

$k_B = R/L$ für Boltzmann-Konstante, Gaskonstante R und Loschmidt-Zahl L : $L = 6 * 10^{23} \frac{\text{Molekuele}}{\text{Mol}}$. Teilchendichte $n = L/V_{Mol} = \text{Zahl der Moleküle in } 1 \text{ cm}^3$.

Definieren wir jetzt spezifische Wärmen $c_P, c_V = \text{Mol-Wärmen}$, dann gilt

$$c_P - c_V = R. \quad (17)$$

Dies ist in Übereinstimmung mit Gleichung (49), wenn wir $N = L$ setzen, also für 1 Mol des Gases. (1-atomiges Gas: $c_V = \frac{3}{2}R$).]]

Adiabatischer Temperaturfall in der Atmosphäre

In der Atmosphäre nimmt die Temperatur mit steigender Höhe ab. Hier gilt erst mal die ideale Gasgleichung (4)

$$P = n kT; \quad n = N/V \quad (18)$$

mit der Teilchenzahldichte n , dann die Adiabaten-Gleichungen (14)

$$TV^{\kappa-1} = \text{Const.}; \quad PV^{\kappa} = \text{Const.}; \quad \kappa = \frac{f+2}{f} = \frac{C_P}{C_V} \quad (19)$$

Für den atmosphärischen Druck gilt nun offenbar die hydrostatische Bedingung

$$dP = -\rho g dh; \quad \rho = m n \quad (20)$$

wobei dh eine kleine Höhenänderung ist, der Druck nimmt dabei um dP ab, ρ ist die Dichte der Luft, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ist die Erdbeschleunigung, und m ist die Masse eines Gasmoleküls. Nehmen wir in diese Gleichung jetzt die ideale Gasgleichung für ρ , so folgt

$$dP = -m n g dh = -P \frac{m g}{kT} dh \quad (21)$$

Würden wir dies bei festgehaltener Temperatur T jetzt integrieren, so ergäbe sich sofort die barometrische Höhenformel zu konstanter Temperatur

$$P = P_0 \exp(-mgh/kT) \quad (22)$$

Mit zunehmender Höhe ändert sich aber die Temperatur, ohne dass Wärme irgendwohin abfließen könnte. Dies ist damit ein adiabatischer Prozess. Wir wollen aus Gleichung (21) daher nun die Temperatur eliminieren. Hierzu benützen wir die Poisson-Formeln (19), woraus wir zunächst V eliminieren:

$$P^{(\kappa-1)/\kappa} = \text{Const.} * T \quad (23)$$

Einsetzen in (21) und integrieren liefert sofort

$$P = P_0 (1 - C h)^{\kappa/(\kappa-1)} \quad (24)$$

Rücksubstitution in die Adiabaten-Gleichungen (19) liefert unmittelbar für die Dichte:

$$\rho = \rho_0 (1 - C h)^{1/(\kappa-1)}; \quad \rho_0 = m P_0 / kT_0 \quad (25)$$

und (21) mit (20) liefert für die Temperatur:

$$T = T_0 (1 - C h) \quad (26)$$

Der Koeffizient C ergibt sich durch Gegenkontrolle mit (20)

$$C = \frac{\rho_0 g}{P_0} \frac{\kappa - 1}{\kappa} = \frac{1}{T_0} \frac{g}{C_P} \quad (27)$$

Hier sieht man nun deutlich, dass mit steigender Höhe h die Temperatur (26) **linear**, also mit konstantem vertikalem Temperatur-Gradienten g/C_P , abnimmt.

Thermodynamik zum Adiabatischen Prozess

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (28)$$

wobei U = innere Energie des Systems, Q = Wärmezufuhr zum System, W = vom System geleistete Arbeit:

$$\delta W = P dV. \quad (29)$$

Hier sind $\delta Q, \delta W, dU, dV$ (differentielle) kleine Änderungen der Größen Q, W, U, V . Die kalorische Zustandsgleichung aus dem Gleichverteilungssatz für ein Gas, bestehend aus N Molekülen, ist (k =Boltzmann-Konstante):

$$U = \frac{f}{2} N k T \quad (30)$$

Die innere Energie eines idealen Gases mit fester Teilchenzahl hängt also nur von der Temperatur ab, nicht beispielsweise vom Volumen. Ein einatomiges Gas hat $f = 3$ Freiheitsgrade, für ein zweiatomiges gilt $f = 5$.

Die thermische Zustandsgleichung (s.o.) ist gegeben als

$$PV = N k T \quad (31)$$

Der **adiabatische** Prozess bedeutet: kein Wärmeaustausch des Systems mit der Umgebung, also $\delta Q = 0$. Wir haben damit dann

$$dU + \delta W = 0 \quad (32)$$

Da die innere Energie nur von der Temperatur abhängt, setzen wir die kalorische Zustandsgleichung hier in differentieller Form ein:

$$dU = \frac{f}{2} N k dT = -P dV \quad (33)$$

Nun besorgen wir uns das Differenzial dT aus der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases, die im lokalen thermischen Gleichgewicht ebenfalls erfüllt ist:

$$dT = \frac{1}{Nk} d(PV) = \frac{1}{Nk} (V dP + P dV) \quad (34)$$

Dies auch wieder in die Gleichung darüber eingesetzt

$$-P dV = \frac{f}{2} (V dP + P dV) \quad (35)$$

Umsortieren ergibt

$$\left(\frac{f}{2} + 1\right) P dV = -\frac{f}{2} V dP \quad (36)$$

oder, nachdem mit PV dividiert wurde, integriert:

$$\frac{f+2}{f} \ln V + \ln P = \text{Const.} \quad (37)$$

Das Ergebnis ist offenbar

$$PV^\kappa = \text{Const.} \quad (38)$$

mit

$$\kappa = \frac{f+2}{f}; \quad = \frac{C_P}{C_V} \quad (39)$$

Hieraus folgt mit der thermischen Zustandsgleichung auch leicht

$$TV^{\kappa-1} = \text{Const.}; \quad TP^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{Const.} \quad (40)$$

Für den Zusammenhang mit Spezifischen Wärmen definieren wir die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen, und benützen hierzu

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (41)$$

für $U = U(T, V)$. Hieraus folgt für die Wärmekapazität:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \quad (42)$$

da die Energie nur von der Temperatur abhängt. Weiterhin folgt

$$C_V = \frac{f}{2} Nk \quad (43)$$

Für die Wärmekapazität bei konstantem Druck folgt

$$C_P = \frac{f+2}{2} Nk \quad (44)$$

Dies lässt sich so zeigen: Die Wärmezufuhr zum System, welches Arbeit leistet, ist nach obigem

$$\delta Q = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \quad (45)$$

andererseits gilt

$$U(T, V) = U(T, V(T, P)) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (46)$$

und es folgt für die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (47)$$

Im idealen Gas ist nun $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0!$ Ausserdem haben wir für das ideale Gas bestehend aus N Teilchen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk}{P} \quad (48)$$

Somit folgt schliesslich für das N -Teilchen-Gas (wie Gl. 17):

$$C_P(N) = C_V(N) + Nk = \frac{f+2}{2} Nk \quad (49)$$