

KAPITEL IX

Klassisches ideales Gas

IX.1	Das Modell des klassischen idealen Gases	107
IX.2	Zustandssumme. Maxwell–Boltzmann-Verteilung	109
IX.2.1	Kanonische und großkanonische Zustandssumme	109
IX.2.2	Einteilchendichten in einem klassischen idealen Gas	110
IX.2.3	Gleichverteilungssatz	113
IX.3	Wiederentdeckung der Thermodynamik des klassischen idealen Gases	114
IX.3.1	Kanonischer Formalismus	114
IX.3.2	Großkanonischer Formalismus	115
IX.4	Kinetische Theorie des klassischen idealen Gases	116
IX.4.1	Wirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge	116
IX.4.2	Effusion	117
IX.4.3	Kinetische Berechnung des Drucks	118
IX.4.4	Kinetische Interpretation der Temperatur	120

In diesem Kapitel blablabla...

Modell (Abschn. IX.1) Zustandssumme (Abschn. IX.2) Thermodynamik (Abschn. IX.3)

IX.1 Das Modell des klassischen idealen Gases

Bei einem Gas aus neutralen monoatomaren Molekülen unter normalen Bedingungen ($T \simeq 300$ K, $\mathcal{P} \simeq 10^5$ Pa) kann man verschiedene mikroskopische Längenskalen identifizieren:

- Der Atomradius liegt bei etwa $a \simeq 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m.
- Da die Atome elektrisch neutral sind, können sie nur dann miteinander wechselwirken, wenn deren Abstand klein genug ist, damit das eine die Details der Atomhülle des anderen auflösen kann. Somit ist die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Atomen auch $r_0 \simeq 1 \text{ \AA}$.
- Aus dem molaren Volumen⁽²⁹⁾ $\mathcal{V}_{\text{mol}} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ folgt für den typischen Abstand zwischen Atomen $d \simeq 33 \text{ \AA}$.
- Die *thermische de Broglie*^(as)-Wellenlänge definiert durch

$$\lambda_{\text{th}} \equiv \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (\text{IX.1})$$

ist für ein Atom mit der relativen Atommasse \tilde{m} der Ordnung $\lambda_{\text{th}} \simeq 1/\tilde{m} \text{ \AA}$.

⁽²⁹⁾Hier ist der Wert für eine Temperatur $T = 273,15$ K, d.h. 0°C , und den Druck $\mathcal{P} = 1,013 \cdot 10^5$ Pa = 1 atm angegeben.

^(as)L. DE BROGLIE, 1892–1987

- Die *mittlere freie Weglänge* — d.h. die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Teilchen ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen zurücklegt, s. § IX.4.1 — ist $\ell_{\text{mfp}} \approx 10^2\text{-}10^3 \text{ \AA}$.

Aus diesen Skalen kann man verschiedene Annahmen folgern, die zur Konstruktion eines vereinfachten Modells für das Gas benutzt werden können.

Erstens können wegen der Trennung der Längenskalen

$$a \ll d \quad (\text{IX.2a})$$

die Atome in guter Näherung als *punktförmig* betrachtet werden, so dass sie kein Eigenvolumen haben. Dazu können dank

$$\lambda_{\text{th}} \ll d, \quad (\text{IX.2b})$$

die quantenmechanischen Effekte, die typischerweise auf der Skala λ_{th} auftreten,⁽³⁰⁾ vernachlässigt werden. Somit darf man den Formalismus der klassischen Statistischen Mechanik der Abschn. VI.2 und VII.3.5 benutzen. Deshalb spricht man hier von einem *klassischen* Gas.

Schließlich ist die Reichweite der Wechselwirkungen viel kleiner als der typische Abstand zwischen Atomen und als die mittlere freie Weglänge

$$r_0 \ll d \ll \ell_{\text{mfp}}. \quad (\text{IX.2c})$$

Anders gesagt sind die Atome die meiste Zeit so entfernt von einander, dass sie nicht miteinander wechselwirken. In erster Näherung kann man also die Wechselwirkungen zwischen den Atomen vernachlässigen.

In Zusammenfassung bezeichnet man als klassisches ideales Gas eine Menge von *freien* (d.h. nicht-wechselwirkenden) punktförmigen Teilchen, deren Bewegungen durch die klassische Mechanik beschrieben werden.

Genau genommen kann das ideale Gas aber nicht völlig wechselwirkungsfrei sein, sonst könnte kein thermisches Gleichgewicht entstehen. Auf der makroskopischen Skala führen die Zahlenwerte der mittleren freien Weglänge und der typischen Atomgeschwindigkeit $v \approx (3k_B T/m)^{1/2}$ [vgl. Gl. (IX.14)] d.h. $v \approx 10^2\text{-}10^3 \text{ m s}^{-1}$ zu etwa 10^{10} Atom-Atom-Stöße pro Sekunde — was hinreichend ist, um das Einstellen des Gleichgewichts zu gewährleisten.

Bemerkungen:

* Eine kleinere Dichte des Gases entspricht einem größeren typischen Abstand d sowie einer größeren mittleren freien Weglänge ℓ_{mfp} , während die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen Atomen unverändert bleibt. Dann sind die Wechselwirkungen umso mehr vernachlässigbar, d.h. die Modellierung als ein ideales Gases wird besser mit wachsender Verdünnung des Gases.

* Wenn die Temperatur um einen Faktor 10 kleiner ist, dann ist die thermische Wellenlänge $\sqrt{10}$ größer, während der interatomare Abstand d um einen Faktor $10^{1/3}$ kleiner ist — vorausgesetzt, die Substanz noch gasförmig ist. Deshalb gilt $\lambda_{\text{th}} \ll d$ auch bei $T \simeq 30 \text{ K}$. Bei den meisten Gasen (im üblichen Sinne) spielen quantenmechanische Effekte keine bedeutende Rolle — mit der Ausnahme von Helium, das noch bei ein paar Kelvin gasförmig bleibt.

* Die Bedingungen IX.2 werden auch durch Gase aus diatomaren Molekülen wie N_2 , O_2 , NO , $\text{CO}\dots$ erfüllt, sowie durch Gase aus mehratomigen Molekülen (CO_2 , H_2O , $\text{CH}_4\dots$). Bei diesen Gasen spielt aber die innere Struktur der Moleküle, insbesondere deren Rotationsmoden, unter normalen Temperatur- und Druck-Bedingungen eine Rolle. Somit sollen solche Moleküle noch als ausdehnungslos, nicht aber als strukturlos betrachtet werden. Dementsprechend tauchen weitere Terme in der Hamilton-Funktion (IX.3) bzw. im entsprechenden Hamilton-Operator auf.

⁽³⁰⁾Das Kriterium (IX.2b) wird später begründet.

* Dagegen sind monoatomare Moleküle unter normalen Temperatur-Bedingungen in sehr guter Näherung strukturlos: die typische atomare Anregungsenergie ist etwa 10 eV, entsprechend einer Temperatur $T \sim 10^4$ K, so dass die angeregten Energieniveaus bei 300 K nicht auftreten. Die inneren Freiheitsgrade der Atome sind „eingefroren“.

IX.2 Zustandssumme. Maxwell–Boltzmann-Verteilung

Gemäß der im vorigen Abschnitt dargestellten Annahmen des Modells des klassischen ideales Gases kann man für die Hamilton-Funktion für ein Gas aus N nicht-relativistischen Atomen mit den Positionen $\{\vec{r}_j\}$ und Impulsen $\{\vec{p}_j\}$ die Form

$$H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j) \right] \quad (\text{IX.3})$$

annehmen, wobei V ein Impuls-unabhängiges äußeres Potential bezeichnet, in dem sich die Atome befinden. Teil dieses Potentials soll ein Kastenpotential V_∞ sein, das dazu dient, die Atome in einem Volumen \mathcal{V} einzuschließen: $V_\infty = 0$ innerhalb des Volumens und $+\infty$ außerhalb.

IX.2.1 Kanonische und großkanonische Zustandssumme

Das Modell des klassischen idealen Gases ist einfach genug, um in jedem statistischen Ensemble behandelt werden zu können. Hiernach werden die kanonische und die großkanonische Behandlung dargelegt.⁽³¹⁾

IX.2.1 a Kanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases

Die kanonische Phasenraum-Wahrscheinlichkeitsdichte lautet [Gl. (VII.19a)]

$$\rho_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\}) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\})} \quad (\text{IX.4})$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \int e^{-\beta H_N(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{p}_j\})} d^{6N}\mathcal{V} = \frac{1}{N!} \int \prod_{j=1}^N \left[\exp\left(-\beta \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j) \right]\right) \frac{d^3\vec{r}_j d^3\vec{p}_j}{(2\pi\hbar)^3} \right], \quad (\text{IX.5})$$

wobei das Phasenraum-Volumenelement (VI.5) mit dem „Ununterscheidbarkeitsfaktor“ $1/N!$ eingeführt wurde.

Das Produkt kann aus dem Integral herausgezogen werden. Dann lässt sich die Zustandssumme als

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \frac{[Z_1(\beta, \mathcal{V})]^N}{N!} \quad (\text{IX.6a})$$

mit

$$Z_1(\beta, \mathcal{V}) = \int \exp\left(-\beta \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right]\right) \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\beta V(\vec{r})} d^3\vec{r} \int e^{-\beta \vec{p}^2/2m} d^3\vec{p} \quad (\text{IX.6b})$$

umschreiben.

Bemerkung: Die Faktorisierung der Exponentialfunktionen in Gl. (IX.6b) beruht stillschweigend auf der Kommutativität der kinetischen und der potentiellen Energien. In der Quantenmechanik kommutieren die Impuls- und Ortsoperatoren aber nicht, so dass sich der Operator $e^{-\beta \hat{H}_N}$ nicht so einfach faktorisieren lässt.

⁽³¹⁾Die mikrokanonische Behandlung kann z.B. in Ref. [3], Kap. 25 oder Ref. [9] Kap. 1.3.7 gefunden werden.

Wenn das Potential V nur dem Kastenpotential V_∞ entspricht, dann ist das Integral über die Ortskoordinaten trivial und gibt einen Faktor \mathcal{V} . Außerdem ist das Integral über die Impulskoordinaten ebenfalls einfach, da es sich für jede Komponente p_x, p_y, p_z um ein Gaußsches Integral [Gl. (A.1a)] handelt. Letztendlich findet man

$$Z_1(\beta, \mathcal{V}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\text{th}}^3}, \quad (\text{IX.7})$$

wobei die thermische Wellenlänge (IX.1) und die Beziehung (VIII.15) $\beta = 1/k_B T$ benutzt wurden. Somit lautet die kanonische Zustandssumme eines klassischen idealen Gases aus N Teilchen in einem Volumen \mathcal{V} bei der Temperatur T in Abwesenheit eines äußeren Potentials

$$Z_N(T, \mathcal{V}) = \frac{\mathcal{V}^N}{N! \lambda_{\text{th}}^{3N}} = \frac{\mathcal{V}^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (\text{IX.8})$$

Bemerkung: In Anwesenheit eines äußeren Potentials $V(\vec{r})$ muss man nur das Volumen \mathcal{V} durch das Integral von $e^{-\beta V(\vec{r})}$ über die Ortskoordinaten ersetzen. Auch in diesem zusätzlichen Term spielt die Temperatur eine Rolle.

IX.2.1 b Großkanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases

Aus dieser kanonischen Zustandssumme und der allgemeinen Beziehung (VII.26c) zwischen der großkanonischen und der kanonischen Zustandssumme folgt sofort die großkanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases:

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\alpha N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(Z_1)^N}{N!} e^{\alpha N} = \exp(Z_1 e^\alpha), \quad (\text{IX.9a})$$

d.h.

$$Z(T, \mathcal{V}, \mu) = \exp\left(\frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{\mu/k_B T} \right), \quad (\text{IX.9b})$$

mit der thermischen Wellenlänge (IX.1). Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung besteht aus einer Menge von Dichten $\tilde{\rho}_N$ auf jedem N -Teilchen-Phasenraum für alle $N \in \mathbb{N}$.

IX.3 Wiederentdeckung der Thermodynamik des klassischen idealen Gases

Durch die Anwendung der allgemeinen Ergebnisse des Abschn. VIII.2 können die thermodynamischen Eigenschaften des klassischen idealen Gases hergeleitet werden. Abschn. IV.1

IX.3.1 Kanonischer Formalismus

Im kanonischen Formalismus sind die natürlichen Variablen die Temperatur T , das Volumen \mathcal{V} und die Teilchenzahl N . Das entsprechende geeignete thermodynamische Potential ist die freie Energie, die mit der kanonischen Zustandssumme durch Gl. (VIII.18a) verknüpft ist:

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -k_B T \ln Z_N(T, \mathcal{V}) = -\frac{3}{2} N k_B T \ln \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) - N k_B T \ln \mathcal{V} + k_B T \ln N!. \quad (\text{IX.21})$$

Der letzte Term im rechten Glied dieses Ausdrucks kommt aus dem Faktor $1/N!$ des Phasenraum-Volumenelements (VI.5). Ohne diesen Faktor würde man für das ideale Gas eine freie Energie $F^*(T, \mathcal{V}, N) = F(T, \mathcal{V}, N) - k_B T \ln N!$ erhalten, die aber unzufriedenstellend ist, da F^* nicht extensiv ist. In der Tat divergiert F^* im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ bei festem N/\mathcal{V} wie $-N k_B T \ln \mathcal{V}$, d.h. schneller als N . Dieses Verhalten stellt eine Form von dem *Gibbs-Paradoxon* dar.

Mit dem Term $k_B T \ln N! = N k_B T (\ln N - 1) + \mathcal{O}(\ln N)$ [vgl. die Stirling-Formel (A.2a)] gilt unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung $\mathcal{O}(\ln N)$ oder kleiner

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -\frac{3}{2} N k_B T \ln \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) - N k_B T \ln \frac{\mathcal{V}}{N} - N k_B T. \quad (\text{IX.22})$$

Dieser Ausdruck der freien Energie divergiert wie N im thermodynamischen Limes, d.h. entspricht einer extensiven Größe, was den Faktor $1/N!$ in Gl. (VI.5) motivieren kann.

Mithilfe dieser freien Energie und der thermodynamischen Beziehungen (III.16c) berechnet man verschiedene thermodynamische Zustandsgrößen für das klassische ideale Gas, und zwar

- die Entropie

$$S(T, \mathcal{V}, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} = N k_B \ln \left[\frac{\mathcal{V}}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N k_B; \quad (\text{IX.23})$$

- den Druck

$$\mathcal{P}(T, \mathcal{V}, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} = \frac{Nk_B T}{\mathcal{V}}, \quad (\text{IX.24})$$

entsprechend der üblichen (thermischen) Zustandsgleichung des idealen Gases [vgl. Gl. (IV.1)], wobei die Gleichheit $Nk_B = nR$ den Ausdruck $R = \mathcal{N}_A k_B$ für die Gaskonstante liefert;

- sowie das chemische Potential

$$\mu(T, \mathcal{V}, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, \mathcal{V}} = -k_B T \ln \left[\frac{\mathcal{V}}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (\text{IX.25})$$

Dazu folgt aus der kanonischen Zustandssumme (IX.8) die innere Energie

$$U = - \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (\text{IX.26})$$

sowie deren Varianz [Gl. (VII.23)]

$$\sigma_U^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} = \frac{3N}{2\beta^2} = \frac{3}{2} N(k_B T)^2, \quad (\text{IX.27})$$

in Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz angewandt auf die $3N$ relevanten Freiheitsgrade der Hamilton-Funktion (IX.3).

Drückt man die Temperatur durch die innere Energie pro Teilchen U/N aus, dann lässt sich die Entropie (IX.23) in der Form der *Sackur^(av)-Tetrode^(aw)-Gleichung* [39, 40]

$$S(U, \mathcal{V}, N) = Nk_B \ln \left[\frac{\mathcal{V}}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B \left(\frac{5}{3} + \frac{m}{3\pi\hbar^2} \right) \quad (\text{IX.28})$$

umschreiben [vgl. auch Gl. (IV.6) mit $c = \frac{3}{2}$].

Schließlich kann man die isochore Wärmekapazität des klassischen idealen Gases erhalten:

$$C_{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} = \frac{3}{2} Nk_B. \quad (\text{IX.29})$$

Bemerkung: Die Entropie (IX.23) lässt sich auch mithilfe der thermischen Wellenlänge als

$$S(T, \mathcal{V}, N) = Nk_B \ln \left(\frac{\mathcal{V}}{N\lambda_{\text{th}}^3} \right) + \frac{5}{2} Nk_B$$

umschreiben. Dann sieht man, dass für Volumina kleiner als $N\lambda_{\text{th}}^3$, d.h. wenn das Kriterium (IX.2b) nicht erfüllt ist, die Entropie negativ wird, im Widerspruch zum dritten Hauptsatz der Thermodynamik. Dies bedeutet natürlich, dass das Modell des klassischen idealen Gases für solche Volumina nicht mehr gilt.

IX.3.2 Großkanonischer Formalismus

Das großkanonische Potential entsprechend den natürlichen Variablen T, \mathcal{V}, μ des großkanonischen Formalismus ist gegeben durch [Gl. (VIII.21a)]

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}, \mu) = -k_B T \frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{\mu/k_B T}, \quad (\text{IX.30})$$

^(av)O. SACKUR, 1880–1914 ^(aw)H. TETRODE, 1895–1931

wobei die Zustandssumme (IX.9b) benutzt wurde.

Die mittlere Teilchenzahl wird dann durch Gl. (??) gegeben, d.h.

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \mathcal{V}} = \frac{\mathcal{V}}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{\mu/k_B T} = - \frac{\Omega}{k_B T}, \quad (\text{IX.31})$$

wobei die letzte Gleichheit aus dem Vergleich mit Gl. (IX.30) folgt. Mit der allgemeinen Beziehung [Gl. (??)] $\Omega = -\mathcal{P}\mathcal{V}$ kommt somit wieder

$$N = \frac{\mathcal{P}\mathcal{V}}{k_B T}.$$

Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases kann also auch im Rahmen des großkanonischen Formalismus hergeleitet werden.