

2. Elementare Gaskinetik

Zur Einführung in die kinetische Theorie von Gasen wird zunächst ein sehr simples, mikroskopisches Modell der Molekülbewegungen eingeführt, das sogenannte „1/6“ Modell. Hierbei bewegen sich alle Moleküle mit einer mittleren Einheitsgeschwindigkeit jeweils in den sechs kartesischen Richtungen. Trotz der Vereinfachungen erlaubt dieses Modell, alle wichtigen makroskopischen Eigenschaften eines Gases aus einer elementaren Betrachtung der molekularen Bewegung abzuschätzen. Viele Begriffe und Definitionen aus der Thermodynamik und Gasdynamik, wie z.B. der Druck, die innere Energie, aber auch Transportgrößen, wie z.B. die Viskosität, lassen sich sofort mittels bekannter Gesetze der Mechanik, auf die elementaren Teilchen angewendet, erklären und einsichtig interpretieren. Diese elementare Gaskinetik trägt somit zum tieferen Verständnis der Gesetze der klassischen Thermodynamik und Gasdynamik bei und ist gleichzeitig eine Einführung in die nachfolgenden, detaillierten Betrachtungen der Gaskinetik.

2.1 Makroskopische Eigenschaften eines Gases in Ruhe

2.1.1 Molekulare „1/6“-Verteilung

Betrachtet wird ein abgeschlossenes Volumen V , indem sich eine große Zahl N Moleküle ($N \gg 1$) befinden. Makroskopisch sei das Gas in Ruhe, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit ist Null und die Temperatur und Dichte des Gases sind konstant. Die Moleküle werden als kleine, starre Kugeln der Masse m und mit einem Durchmesser σ betrachtet.

Ausgehend von einem beliebigen Anfangszustand würde sich in einem realen Gas auf Grund von Kollisionen zwischen den Molekülen nach ausreichend langer Zeit ein Gleichgewichtszustand mit irregulärer, chaotischer Bewegung der Moleküle einstellen. Statistisch gesehen ist dies ein „geordnetes Chaos“, bei dem die Moleküle im Mittel gleichmäßig im Raum verteilt sind und sich ohne Vorzugsrichtung in alle Richtungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bewegen (Brownsche Bewegung). Dieser Zustand wird durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung beschrieben, die in Kapitel 4 behandelt wird.

Anstelle der chaotischen Brownschen Bewegung wird jetzt vereinfachend angenommen, dass die Moleküle sich lediglich auf sechs, kartesischen Vorzugsrichtungen mit konstanter, mittlerer Geschwindigkeit c_0 bewegen. Der Ortsraum (x, y, z) und der molekulare Geschwindigkeitsraum (c_x, c_y, c_z) dieses vereinfachten Modelles sind in Abb. 2.1 skizziert.

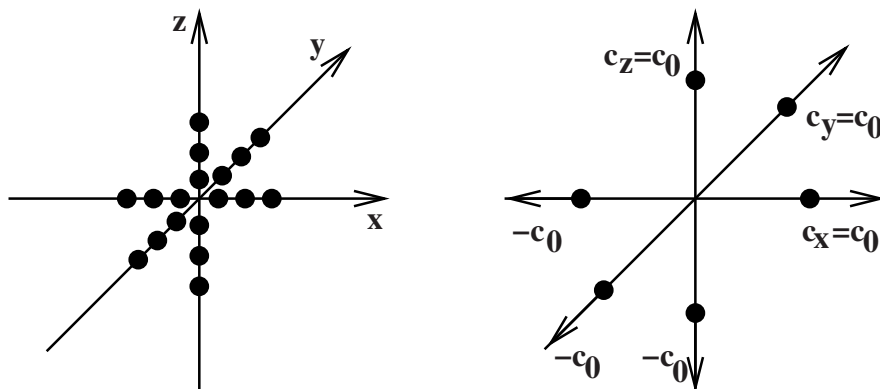


Abb. 2.1. Orts- und Geschwindigkeitsraum der molekularen „1/6“-Verteilung

Die N Moleküle im Volumen V werden dabei gleichmäßig auf jede Richtung aufgeteilt, so dass längs jeder Richtung sich $N/6$ Moleküle mit c_0 bewegen („1/6“-Verteilung). Für das elementare Molekularmodell gelten die in Tabelle 2.1 zusammengefassten Definitionen und Beziehungen:

Tabelle 2.1. Grundgrößen des elementaren Modelles

| | |
|-----------------|--|
| m | Masse eines Moleküles |
| σ | Durchmesser eines Moleküles |
| c_0 | mittlere, thermische Geschwindigkeit |
| N | Gesamtzahl der Moleküle im Volumen V |
| $n = N/V$ | Teilchendichte |
| $\varrho = n m$ | Massendichte |
| $N/6$ | Anzahl der Moleküle pro Richtung, |
| z.B.: | $N/6$ mit $c_x = c_0, c_y = 0, c_z = 0$ $N/6$ mit $c_x = -c_0, c_y = 0, c_z = 0$ usw. |

Anmerkung 2.1.1. Das „1/6“-Modell ist im Prinzip unphysikalisch und instabil. Selbst wenn man es schaffen könnte, eine solche „1/6“-Verteilung

anfänglich einzustellen, würden sich durch Molekülstöße nach kurzer Zeit alle möglichen Richtungen und Beträge der Molekülgeschwindigkeiten einstellen. Daneben verletzt dieses Modell auch die Isotropiebedingung des Druckes, der unabhängig von der Richtung einer Kontrollfläche sein muss. Das Modell kann dennoch zur vereinfachten Darstellung der prinzipiellen Abhängigkeiten der Zustands- und Stoffgrößen genutzt werden, da dieses vereinfachte, mikroskopische Modell wesentliche makroskopische Eigenschaften repräsentiert. In etwas erweiterter Form, jedoch immer noch stark vereinfachend, werden ähnliche Modelle des Phasenraumes zur numerischen Lösung gaskinetischer Probleme formuliert. Beispiele hierzu sind die Lattice-Gas-Methode in Abschn. 8.2 und Lattice-Boltzmann-Methoden in Kap. 9.

2.1.2 Thermodynamische und kalorische Größen

Teilchenstrom \dot{n} . Der Teilchenstrom $\dot{n} = \frac{\partial n}{\partial t}$ ist gleich der Anzahl von Teilchen, die pro Zeiteinheit Δt durch eine Kontrollfläche A treten. Zur Bestimmung wird beispielhaft der Strom von Teilchen \dot{n}_x mit der Geschwindigkeit $c_x = c_0$ durch eine Fläche A_x normal zur x-Richtung betrachtet. Alle Teilchen, die sich in einem Zylinder befinden mit dem Volumen

$$\Delta V = c_0 \Delta t A_x,$$

gebildet mit der Grundfläche A_x und der Flugstrecke $c_0 \Delta t$, fliegen in positiver x-Richtung durch diese Fläche. Die Anzahl dieser Teilchen ist $\Delta N = N/6 \cdot \Delta V/V$. Mit der Dichte $n = N/V$ ergibt sich somit der Teilchenstrom in x-Richtung zu:

$$\dot{n}_x = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} c_0 A_x = \frac{1}{6} n c_0 A_x. \quad (2.1)$$

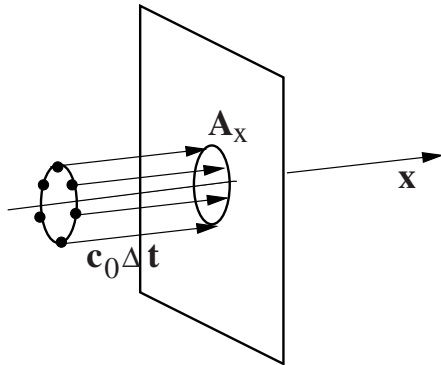


Abb. 2.2. Teilchenstrom der „1/6“-Verteilung durch Fläche A_x

Der Massenstrom durch die entsprechende Fläche ist

$$\dot{m}_x = m \cdot \dot{n}_x.$$

Diese Beziehungen für den Teilchenstrom bzw. den Massenstrom stellt ein vereinfachtes Ergebnis zur Abschätzung des Effusionsstromes durch eine kleine Lochblende ins Vakuum dar. Das Problem wird später im Abschn. 4.2.1 genauer mittels Maxwell-Verteilung untersucht, wobei die Moleküle aus allen Richtungen des Halbraumes durch die Lochfläche A_x fliegen können. Das genauere Ergebnis ergibt $\dot{n}_x = \frac{1}{4} n c_0 A_x$ anstelle (2.1).

Druck p . Der Druck p , bzw. die Druckkraft $F_p = p \cdot A$, die das Gas auf eine Wand der Fläche A ausübt, kann als Reaktion auf die Impulsänderung bei elastischer Reflexion der Moleküle an der Wand interpretiert werden. Die Reflexion eines elastischen Teilchens an einer Wand ist in Abb. 2.3 skizziert.

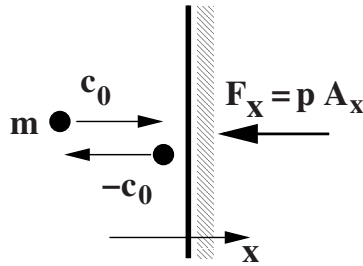


Abb. 2.3. Elastische Reflexion der Moleküle an einer Wand

Die resultierende Druckkraft F_x infolge Reflexion elastischer Teilchen der Masse m an einer Wand lässt sich mittels Impulssatz bestimmen. Für eine Kontrollfläche unmittelbar an der Wand gilt:

$$\dot{I}_{x,aus} - \dot{I}_{x,ein} = F_x.$$

Die Impulsströme der auftreffenden, bzw. reflektierten Moleküle sind $\dot{I}_{x,ein} = \dot{n}_x (m c_0)$ und $\dot{I}_{x,aus} = \dot{n}_x (-m c_0)$. Die resultierende Kraft $F_x = -p A_x$ auf das Fluid ist gleich der Druckkraft. Damit folgt aus dem Impulssatz

$$\dot{n}_x (-m c_0) - \dot{n}_x (m c_0) = -p A_x \quad (2.2)$$

und somit mit (2.1) der Druck p zu:

$$p = \frac{1}{3} \varrho c_0^2 = \frac{2}{3} n \cdot \frac{m}{2} c_0^2. \quad (2.3)$$

Der Druck p steht somit in direkter Beziehung mit der Dichte und der kinetischen Energie $\frac{m}{2} c_0^2$ der Moleküle. Die Gleichung (2.3) kann als gaskinetische Formulierung einer thermischen Zustandsgleichung interpretiert werden.

Gasgleichung. Die Gasgleichung eines thermisch idealen Gases wird hier eingeführt, um den Begriff der Temperatur T festzulegen. Die Temperatur ist eine in der Thermodynamik definierte Größe, die aber in der kinetischen Theorie nicht als physikalische Größe auftritt. Die Gasgleichung lautet:

$$p = n k T = \varrho R T \quad (2.4)$$

mit der Boltzmannkonstante k , bzw. der spezifischen Gaskonstante $R = k/m$. Die Gasgleichung verknüpft somit die Temperatur mit den kinetisch definierbaren Größen von Dichte und Druck.

Innere oder thermische Energie. In der gaskinetischen Herleitung (2.3) des Druckes tritt als einzige Energieform translatorisch bewegter Moleküle nur die kinetische Energie $E_{kin} = \frac{m}{2} c_0^2$ eines Moleküles auf. Thermodynamisch ist zum anderen die thermische oder innere Energie E_{therm} des Gases die einzige Energieform eines ruhenden Gases. Beide Energiebegriffe müssen somit äquivalent sein.

Gleichsetzen der Beziehungen für den Druck (2.3) aus der gaskinetischen Betrachtung und aus der Gasgleichung (2.4), liefert einen Zusammenhang zwischen der gaskinetischen und der thermodynamischen Deutung der thermischen Energie. Hieraus folgt für die kinetische bzw. thermische Energie:

$$E_{kin} = m \frac{c_0^2}{2} = \frac{3}{2} k T = E_{therm}. \quad (2.5)$$

Diese Beziehung kann gleichzeitig auch als gaskinetische Definition der Temperatur betrachtet werden, da diese bis auf eine Konstante proportional der kinetischen Energie eines Moleküles ist. Für ein Gas aus einatomigen Molekülen gilt somit:

Die mittlere, kinetische Energie der Moleküle entspricht der thermischen Energie des Gases. Daraus folgt die gaskinetische Definition der Temperatur.

In der Thermodynamik wird die thermische Energie E_{therm} eines Gases im Allgemeinen auf die Masse bezogen, und ist für kalorisch ideale Gase eine lineare Funktion der Temperatur:

$$e = \frac{E_{therm}}{m} = \left. \frac{\partial e}{\partial T} \right|_V T = c_v T.$$

Hierbei ist c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen. Für die thermische Energie e pro Masse eines Gases folgt daraus mit (2.5):

$$e = \frac{1}{2} c_0^2 = \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot T = \frac{3}{2} R \cdot T = c_v \cdot T. \quad (2.6)$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v ergibt sich damit zu:

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{k}{m} = \frac{3}{2} R.$$

Gleichverteilungssatz der Energien. Ein beliebiger Geschwindigkeitsvektor \mathbf{c} wird im Allgemeinen durch drei Komponenten $\mathbf{c} = (c_x, c_y, c_z)^T$ beschrieben. Jede Komponente trägt einen Anteil zur kinetischen Energie bei, nämlich

$$E_{kin} = \frac{m}{2} (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2).$$

Die kinetische Energie eines Teilchens in translatorischer Bewegung setzt sich somit aus den drei Anteilen der Komponenten in den einzelnen Richtungen (Freiheitsgraden) zusammen. Das Molekül besitzt somit drei *Freiheitsgrade*.

Die mittlere, thermische Energie eines Moleküles in translatorischer Bewegung ist wiederum entsprechend der Beziehung (2.6) gleich $3/2 RT$. Hieraus kann man schließen, dass jedem Freiheitsgrad eine Energie von $1/2 RT$ zugeordnet werden kann. Dieses Ergebnis ist ein spezieller Fall des Gleichverteilungssatzes der Energien in der gaskinetischen Theorie. Dieser besagt in etwas vereinfachter Form:

Jeder Anteil einer molekularen Energieform, der sich in einer Summe quadratischer Terme ausdrücken lässt, trägt zu der mittleren Energie pro Masse mit einem Anteil $\frac{1}{2} RT$ bei.

Als Energieformen in diesem Sinne kommen in Betracht:

- die kinetische Energie translatorischer Bewegung,
- die Rotationsenergie eines Systemes endlichen Trägheitsmomentes
- oder die potentielle und kinetische Energie einer schwingenden Feder.

Das hier betrachtete "1/6" Modell ist ein Sonderfall der Translation, bei dem jedes Molekül nur eine kartesische Gesamtgeschwindigkeit der Größe c_0 besitzt. Zerlegt man z.B. $\mathbf{c} = c_x = c_0$ in einem gedrehten Koordinatensystem, so erhält man wieder drei Freiheitsgrade und der Gleichverteilungssatz gilt auch für dieses Modell.

Jeder Energieanteil wird durch einen Freiheitsgrad (abgekürzt als *FG*) charakterisiert. Damit kann die innere Energie voll angeregter Freiheitsgrade in einer allgemeinen Form beschrieben werden zu:

$$e = \frac{FG}{2} \frac{k}{m} \cdot T = \frac{FG}{2} R \cdot T. \quad (2.7)$$

Bei der Bestimmung der Freiheitsgrade wird angenommen, dass ein Atom ein ausdehnungsloser Massepunkt ohne eigenes Trägheitsmoment ist. Sind jedoch zwei oder mehrere Massepunkte in einem gewissen Abstand starr miteinander verbunden, besitzen diese ein endliches Trägheitsmoment. Mögliche Freiheitsgrade einfacher ein- und mehratomiger Moleküle sind:

- translatorische Freiheitsgrade der Bewegung in x-, y- und z-Richtung mit $FG = 3$,
- rotatorische Freiheitsgrade einer Drehung um die kartesischen Achsen mit $FG = 2$ bis $FG = 3$, abhängig von der Anordnung der Moleküle,
- Schwingungsfreiheitsgrade einer gedachten Feder zwischen zwei Molekülen mit $FG = 2$ pro Verbindung für potentielle und kinetische Energie.

Die einzelnen Molekülfreiheitsgrade gehen jedoch nur für den Fall, dass sie voll angeregt sind, mit dem Faktor $1/2$ in die thermische Energie (2.7) ein. Bei den meisten ein- bis dreiatomigen Molekülen ist das für die translatorischen

und rotatorischen Freiheitsgrade bereits oberhalb einer Temperatur von 5 K der Fall, während die Schwingungsfreiheitsgrade i.Allg. erst bei hohen Temperaturen voll angeregt sind. Zum Beispiel ist dies der Fall bei $T \geq 2270\text{ K}$ für O_2 oder bei $T \geq 3390\text{ K}$ für N_2 .

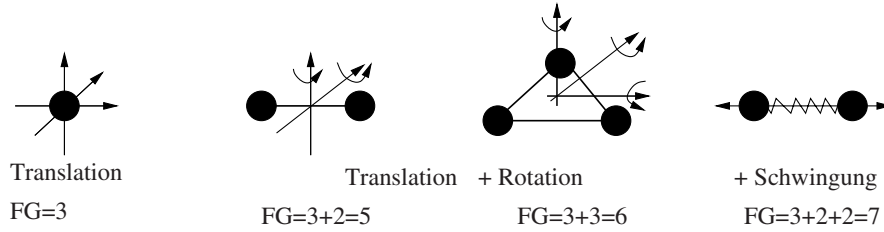


Abb. 2.4. Freiheitsgrade von einfachen Molekülen

Spezifische Wärmen und Isentropenexponent. Mit Hilfe der Gleichung (2.7) für die thermische Energie e als Funktion der Molekülfreiheitsgrade lassen sich sehr einfach die spezifischen Wärmen c_v und c_p und der Isentropenexponent κ für ein ideales Gas bestimmen. Für die thermische Energie eines idealen Gases gilt damit:

$$e = c_v T = \frac{FG}{2} R T \quad \text{mit} \quad c_v = \frac{FG}{2} R. \quad (2.8)$$

Für die Enthalpie folgt entsprechend:

$$h = c_p T = (c_v + R) T = \left(\frac{FG}{2} + 1\right) R T \quad \text{mit} \quad c_p = \frac{FG + 2}{2} R. \quad (2.9)$$

Der Isentropenexponent κ ist damit sofort bestimmt.

$$\kappa = \frac{h}{e} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{FG + 2}{FG}. \quad (2.10)$$

Einige Beispiele für ideale Gase sind:

| | | |
|---|----------|---|
| einatomige Moleküle (He , Ar , Ne , \dots), | $FG=3$, | $\kappa = \frac{3+2}{3} = 1,66$, |
| zweiatomige Moleküle (O_2 , N_2 , CO , \dots), | $FG=5$, | $\kappa = \frac{5+2}{5} = 1,4$. |
| dreiatomige Moleküle (CO_2 , NO_2 , \dots), | $FG=6$, | $\kappa = \frac{6+2}{6} \approx 1,33$. |

Mittlere, thermische Geschwindigkeit c_0 . Aus dem Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der Moleküle und thermischer Energie in (2.5) kann sofort die zunächst als Unbekannte angenommene Molekülgeschwindigkeit c_0 als Funktion der Temperatur festgelegt werden. Für die Molekülgeschwindigkeit c_0 ergibt sich aus (2.5):

$$c_0 = \sqrt{3 \frac{k}{m} T} = \sqrt{3 R T}. \quad (2.11)$$

Diese Geschwindigkeit wird als mittlere, thermische Geschwindigkeit c_0 bezeichnet oder auch als quadratischer Mittelwert der molekularen Geschwindigkeiten (4.19), wie in Kap: 4.1.3 allgemeiner definiert. Die Geschwindigkeit c_0 ist, wie obige Beziehung (2.11) zeigt, ein Maß für die Temperatur eines ruhenden Gases. Ein Vergleich mit der Schallgeschwindigkeit a eines Gases

$$a = \sqrt{\left. \frac{dp}{d\rho} \right|_s} = \sqrt{\kappa R T}$$

zeigt, dass die mittlere Molekülgeschwindigkeit c_0 von der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit a ist, da:

$$\frac{c_0}{a} = \sqrt{\frac{3}{\kappa}} = O(1).$$

Für ein einatomiges Gas mit einem Isentropenexponent $\kappa = 5/3 \approx 1.66$ folgt somit $c_0 \approx 1.34 a$, für ein zweiatomiges Gas mit $\kappa = 7/5$ folgt $c_0 \approx 1.46 a$. Um eine Vorstellung von der Größenordnung der thermische Geschwindigkeit c_0 zu bekommen, vergleicht man diese zum Beispiel mit der Schallgeschwindigkeit in Luft a_L . Die Schallgeschwindigkeit beträgt $a_L \approx 347$ m/s bei 300 K und somit beträgt die mittlere thermische Geschwindigkeit $c_0 \approx 500$ m/s.

2.1.3 Gemische idealer Gase

Betrachtet wird ein Gemisch idealer Gase, welches sich in einem abgeschlossenen Volumen V im Gleichgewicht befindet. Gleichgewicht bedeutet hier, dass die einzelnen Spezies vollständig durchmischt sind (keine Konzentrationsdifferenz) und die Temperatur der einzelnen Spezies sich angeglichen hat (konstante Temperatur T). Das Gemisch besteht aus einer Anzahl s unterschiedlicher Spezies N_A, N_B, \dots, N_s , die unterschiedliche Molekülmassen m_A, m_B, \dots, m_s haben können.

Die Erhaltung der Anzahl der Moleküle im Gemisch fordert:

$$\begin{aligned} N &= N_A + N_B + \dots = \sum_s N_s && \text{bzw.} \\ n &= N/V = n_A + n_B + \dots = \sum_s n_s. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Erhaltung der Anzahl N , bzw. der Teilchendichte n gilt nur für nichtreagierende Gase. In chemischen Reaktionen kann sich jedoch die Gesamtanzahl und die gesamte Teilchendichte n auf Grund von Entstehen und Vergehen einzelner Spezies ändern.

Die Erhaltung der Masse führt auf die Erhaltung der Gesamtdichte ρ .

$$\begin{aligned} M &= N_A m_A + N_B m_B + \dots = \sum_s m_s N_s && \text{bzw.} \\ \rho &= M/V = \rho_A + \rho_B + \dots = \sum_s \rho_s. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Im Gegensatz zur Teilchenzahl und Teilchendichte bleibt die Gesamtmasse M und damit die Gesamtdichte ϱ auch in einem chemisch reagierenden Gemisch erhalten.

Daltonsches Gesetz. Die Interpretation des Druckes als Reaktion auf die Impulsänderung reflektierter Moleküle an einer Wand erlaubt sofort, den Gesamtdruck p als Summe der Impulsänderungen aller Spezies anzusetzen. Unter Nutzung von (2.3) folgt für den Gesamtdruck:

$$p = \frac{1}{3V} (N_A m_A c_A^2 + N_B m_B c_B^2 + \dots) = \frac{1}{3V} \sum_s N_s m_s c_s^2 = n k T. \quad (2.14)$$

Jeder Term dieser Gleichung hat die Form eines Partialdruckes der Spezies und somit repräsentiert die Beziehung (2.14) sofort das Daltonsche Gesetz, das aussagt, dass der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke ist.

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum_s p_s. \quad (2.15)$$

Der Partialdruck einer Spezies ist z.B.:

$$p_A = \frac{1}{3} n_A m_A c_A^2 = n_A k T = \varrho_A R_A T.$$

Gleichverteilung der Energien in einem Gemisch. Für die mittlere kinetische Energie eines Moleküles einer Spezies gilt mit $E_{therm} = E_{kin}$ nach (2.5) für ein Gemisch im Gleichgewicht:

$$\frac{1}{2} m_A c_A^2 = \frac{1}{2} m_B c_B^2 = \frac{1}{2} m_s c_s^2 = \frac{3}{2} k T. \quad (2.16)$$

Bei gleicher Temperatur jeder Spezies s besitzt jede Spezies somit auch gleiche kinetische Energie $\frac{1}{2} m_s c_s^2$. Die thermischen Geschwindigkeiten c_A, c_B, \dots der Spezies können jedoch auf Grund unterschiedlicher Massen, entsprechend obiger Gleichung, unterschiedlich sein.

$$c_s = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{k}{m_s} T} \sim \frac{1}{m_s}. \quad (2.17)$$

Gasdiffusion oder molekularer Diffusionseffekt. Eine Konsequenz der Massenabhängigkeit der thermischen Geschwindigkeit ist die sogenannte Gasdiffusion oder molekulare Diffusion. Nimmt man an, dass z.B. $m_A < m_B$ ist, dann folgt aus (2.17), dass sich leichte Moleküle im Mittel schneller als schwere bewegen.

$$\frac{c_A}{c_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} > 1 \quad \text{falls} \quad m_A < m_B.$$

Dieser molekulare Diffusionseffekt wird industriell als Membrandiffusionsverfahren bzw. Gasdiffusionsverfahren zur Trennung von Isotopen in Gasgemischen genutzt, siehe auch Abschn. 4.2.2.

Strömungsgeschwindigkeit des Gemisches. Bewegt sich das Gasgemisch mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{v} , so kann prinzipiell jede Spezies s ihre eigene Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{v}_s haben. Für den gesamten Massenstrom pro Fläche gilt:

$$\varrho \mathbf{v} = \varrho_A \mathbf{v}_A + \varrho_B \mathbf{v}_B + \cdots = \sum_s \varrho_s \mathbf{v}_s.$$

Hieraus folgt die *massengemittelte Geschwindigkeit \mathbf{v} eines Gemisches* zu:

$$\mathbf{v} = \frac{\varrho_A \mathbf{v}_A + \varrho_B \mathbf{v}_B + \cdots}{\varrho_A + \varrho_B + \cdots} = \frac{\sum_s \varrho_s \mathbf{v}_s}{\varrho}. \quad (2.18)$$

Für ein Gemisch im Gleichgewicht, d.h. ohne Gradienten der Geschwindigkeiten \mathbf{v}_s und ohne äußere Kräfte, gilt neben der Annahme gleicher Temperatur für alle Spezies auch die Annahme gleicher Strömungsgeschwindigkeit für alle Spezies, d.h.

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_A = \mathbf{v}_B = \mathbf{v}_s. \quad (2.19)$$

Diese Bedingung erfüllt Gleichung (2.18) exakt.

Der Nachweis, dass alle Spezies in Gemischen im Gleichgewicht gleiche Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit besitzen, wird später in Abschn. 6.5 gebracht.

2.1.4 Abschätzung von Kollisionsparametern

Obwohl in diesem „1/6“ Modell bisher keine molekularen Kollisionen angenommen wurden, lassen sich hiermit dennoch Kollisionsparameter durch die Annahme fiktiver Kollisionen qualitativ abschätzen. Eine genaue Berechnung unter Berücksichtigung der Relativgeschwindigkeiten zwischen den Molekülen erfolgt im Abschn. 4.4.3.

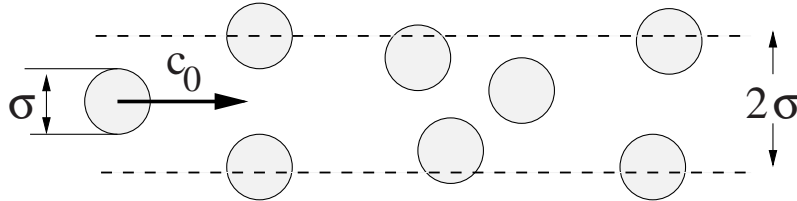


Abb. 2.5. Anordnung zur Abschätzung von Kollisionsparametern.

Zur näherungsweisen Abschätzung nimmt man, wie in Abb. 2.5 skizziert, an, dass die Bewegung aller Moleküle eingefroren ist, nur ein Testmolekül bewegt sich mit c_0 . Alle Moleküle werden als Kugeln mit dem Durchmesser σ betrachtet. Das Testmolekül stößt bzw. berührt innerhalb einer Zeit Δt alle (ruhenden) Moleküle, die sich in einem Zylinder mit dem Durchmesser

$D = \sigma + 2 \cdot \frac{1}{2} \sigma = 2 \sigma$ und der Länge $c_0 \Delta t$ befinden. Das Volumen dieses Zylinders ist somit

$$\Delta V = \pi \sigma^2 c_0 \Delta t.$$

Stoßfrequenz. Die Stoßfrequenz ν_s ist gleich der Anzahl der Molekülstöße pro Zeit. Die Anzahl der Stöße, gleich $\nu_s \Delta t$, ist proportional zu der Anzahl Moleküle, die sich in dem betrachteten Zylinder mit Volumen ΔV befinden, bezogen auf die Gesamtzahl N der Moleküle im gesamten Volumen V . Die Anzahl der Stöße ist somit:

$$\nu_s \Delta t = \frac{\Delta V}{V} N = \pi \sigma^2 c_0 \frac{N}{V} \Delta t.$$

Hieraus ergibt sich die Stoßfrequenz ν_s zu:

$$\nu_s = \pi \sigma^2 c_0 n. \quad (2.20)$$

Die korrekte Lösung für eine starre Kugel mittels Maxwell-Verteilung berechnet, (4.37), ist zum Vergleich

$$\nu_s = 4/\sqrt{3\pi} \cdot \pi \sigma^2 c_0 n. \quad (2.21)$$

Mittlere freie Weglänge l_f . Die mittlere freie Weglänge l_f ist die freie Flugstrecke eines Moleküles, die es im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt. Sie ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Strömungsbereiche. Die mittlere freie Weglänge l_f ergibt sich sofort aus der Kollisionsfrequenz ν_s zu:

$$l_f = \frac{c_0}{\nu_s} = \frac{1}{\pi \sigma^2 n} = \frac{m}{\pi \sigma^2} \frac{1}{\varrho}. \quad (2.22)$$

Die korrekte Lösung für eine starre Kugel mittels Maxwell-Verteilung berechnet, (4.38), ist zum Vergleich

$$l_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi \sigma^2 n}. \quad (2.23)$$

Für die mittlere freie Weglänge l_f folgt, dass sie im Wesentlichen umgekehrt proportional zur Dichte ist, bzw. dass das Produkt aus Dichte und Weglänge nahezu eine Konstante für eine Molekülsorte ist.:

$$l_f \cdot \varrho = \frac{m}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} \approx \text{const.} \quad (2.24)$$

Stoßzahl z_s . Die gesamte Anzahl z_s der Stöße pro Zeit und Volumen ist eine häufig genutzte Größe in der Reaktionskinetik. Die Gesamtzahl z_s ergibt sich aus:

$$z_s = n \cdot \nu_s = \pi \sigma^2 c_0 n^2.$$

Typisch für die Kollisionszahl z_s ist, dass die beteiligten Gaskomponenten mit dem Produkt ihrer Dichten eingehen, d.h. hier $z_s \sim n^2$.

Molekulare Gasdynamik
Einführung in die kinetische Theorie der Gase und
Lattice-Boltzmann-Methoden
Hänel, D.
2004, XII, 223 S., Hardcover
ISBN: 978-3-540-44247-9