A1: Das zweidimensionale makroskopische Modell des idealen Gases

1. **Ziele des Experiments**

Der Versuch soll die Grundlagen der kinetischen Gastheorie an einem zweidimensionalen makroskopischen Modell des idealen Gases veranschaulichen. Insbesondere sollen die Größen, die die Beweglichkeit der Teilchen charakterisieren und die Größen des thermodynamischen Zustandes des Modellsystems analysiert werden. Die Relationen zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Beschreibung des Gases steht hier im Vordergrund.

2. **Theoretische Grundlagen**

In einfachsten Modellen der kinetischen Gastheorie wird ein Gasteilchen als eine harte Mikrokugel mit Durchmesser *d*, Masse *m* und Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ dargestellt. Die Bewegung des Teilchens ist durch die Zusammenstöße mit anderen Teilchen und den Wänden des Gasbehälters geprägt. Im idealen Gas bewegt sich ein Teilchen zwischen zwei nacheinander erfolgenden Stößen geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit (keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen, Stöße ausgenommen). Der Stoß zweier Teilchen wird als elastische Streuung (mit Erhaltung der kinetischen Energie) betrachtet. Ein solcher Stoß führt also zur Umverteilung der Teilchengeschwindigkeiten (Betrag und Richtung). Die Bewegung der Gasteilchen kann statistisch durch die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ und die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ charakterisiert werden:

1) $$\bar{l} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} l_i \ , \qquad \bar{v} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{l_i}{\delta t_i}$$

n - Zahl der Stöße; l_i und δt_i - die zurückgelegte Strecke und das Zeitintervall eines Teilchens zwischen dem i. und $i+1$. Stoß. Die mittlere Stoßhäufigkeit Z (Anzahl der Stöße pro Sekunde) des Teilchens ist:

2) $$Z = \frac{\bar{v}}{\bar{l}}$$

Die Stoßhäufigkeit kann auch durch den Stoßquerschnitt σ beschrieben werden, bei N Molekülen in einem Volumen V ist Z:

3) $$Z = \sqrt{2}\sigma\bar{v}\frac{N}{V}$$

Es folgt aus 2) und 3):

4) $$\bar{l} = \frac{V}{\sqrt{2}\sigma N}$$

Die mittlere Weglänge zwischen zwei Stößen ist damit nur eine Funktion der Anzahl N der Teilchen im Volumen V und unabhängig von der Teilchengeschwindigkeit (σ = const für ideales Gas; $\sigma = \pi d^2$ für Kugel mit dem Durchmesser d).

Der makroskopische Druck des Gases *P* entsteht durch die Impulsübertragung bei Stößen der Teilchen mit der Wand des Behälters. Je größer der Impuls eines Moleküls ($\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}$) normal zur Wand, desto größer ist die Stoßkraft und damit der Beitrag des Teilchens zum Gesamtdruck. Für ein ideales Gas liefert die kinetische Gastheorie folgende Relation zwischen der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit der Teilchen $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ und dem resultierenden Druck *P*:

5) $$P = \frac{1}{3V} nM \left\langle v^2 \right\rangle$$

V - Volumen des Untersuchungsraumes, n - Stoffmenge, $M = N_A\ m$. $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle} = \sqrt{3\langle v_x^2 \rangle}$, v_x ist die Geschwindigkeitskomponente (z.B., normal zur Wand), $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Aus dem Vergleich zwischen 5) und dem idealen Gasgesetz folgt:

6) $$\sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Die Temperatur des Gases lässt sich als zweiter Parameter des makroskopischen Zustandes als Funktion der mikroskopischen quadratisch gemittelten Teilchengeschwindigkeit beschreiben:

7) $$T = \frac{M}{3R} \left\langle v^2 \right\rangle$$

Man kann sowohl theoretisch als auch experimentell zeigen, dass sich die Verteilung der Geschwindigkeiten der Gasteilchen im Gleichgewicht (auch für reale Gase) durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung $f(v)$ wiedergeben lässt:

8) $$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left[-\frac{Mv^2}{2RT} \right]$$

Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung steigt mit der Temperatur des Gases *T*. Ebenso weisen leichte Gase (=kleine molare Massen) größere Breiten der $f(v)$-Verteilung auf. Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ nach der Verteilung 8) ist:

9) $$\bar{v} = \sqrt{(8RT / \pi M)}$$

Die innere Energie des Gases lässt sich per Definition als Summe der Energien der Gasteilchen berechnen, und entspricht für einatomiges ideales Gas einfach der mittleren kinetischen Translationsenergie:

10) $$U = \sum_{k=1}^{N} E_k = N \left\langle E_{kin} \right\rangle = N \frac{m}{2} \left\langle v^2 \right\rangle$$

Die Formeln 4) - 9) entsprechen dreidimensionaler (3D) Bewegung der Gasteilchen. Für den zweidimensionalen (2D) Fall – Bewegung der Teilchen auf Oberfläche wie in diesem Experiment – werden die Formeln auf folgende Weise modifiziert (in der Literatur nachschlagen):

4a) $$\bar{l} = \frac{S}{\sqrt{2}\sigma N} \quad , \quad \sigma = 2d$$

5a) $$P_{2\mathrm{D}} = \frac{1}{2S} nM \left\langle v^2 \right\rangle$$

S – Fläche des Tisches, d – Durchmesser des Teilchens, n - Stoffmenge, $M = N_A\, m$. Da die Teilchen in diesem Experiment – flache Scheiben – eine messbare Höhe h haben und bei Stößen einen „üblichen“ Druck (in Pascal) auf den Rahmenstreifen der Höhe h statistisch erzeugen, wird P folgendermaßen definiert:

5b) $$P = \frac{1}{2Sh} nM \left\langle v^2 \right\rangle$$

6a) $$\sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

7a) $$T = \frac{M}{2R} \left\langle v^2 \right\rangle$$

8a) $$f(v) = \left(\frac{M}{RT}\right) v \ \exp\left[-\frac{Mv^2}{2RT}\right]$$

9a) $$\bar{v} = \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}$$

3. **Apparatur**

Das ideale Gas wird in diesem Experiment durch ein quasi-2D System von beweglichen Kunststoffscheiben dargestellt. Flache Scheiben (Masse m = 1.8 g, Durchmesser d = 3.4 cm, Höhe h = 0.56 cm) bewegen sich nahezu reibungslos auf einem Luftkissen. Der Gasbehälter wird durch einen quadratischen Rahmen (Seitenlänge L = 106 cm, Fläche = L^2, Volumen $V = L^2h$) ersetzt. Seine oszillierende Bewegung setzt die Scheiben in chaotische Bewegung und definiert damit das Wärmebad (kT). Die Bewegung der Scheiben wird mittels einer Kamera mit einer Geschwindigkeit von 60 fps aufgenommen. Durch automatisierte Bildanalyse (Labview-Programm „MAIN_VI.vi“) wird die freie Weglänge l_k einer weiß markierten Scheibe für eine lange Folge von k Zusammenstößen ermittelt (Labview erkennt die Stöße durch einen abrupten Knick in der geradlinigen Trajektorie, ein Beispiel für ein aufgenommenes Bild der Trajektorien ist in Abb. 2 gezeigt). Gleichzeitig wird die Zeit Δt_k zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen der weißen Scheibe gemessen. Dadurch werden auch die Geschwindigkeiten der Scheibe nach jedem Stoß berechnet. Die Teilchenbewegung wird für 5 bzw. 10 min. aufgenommen.

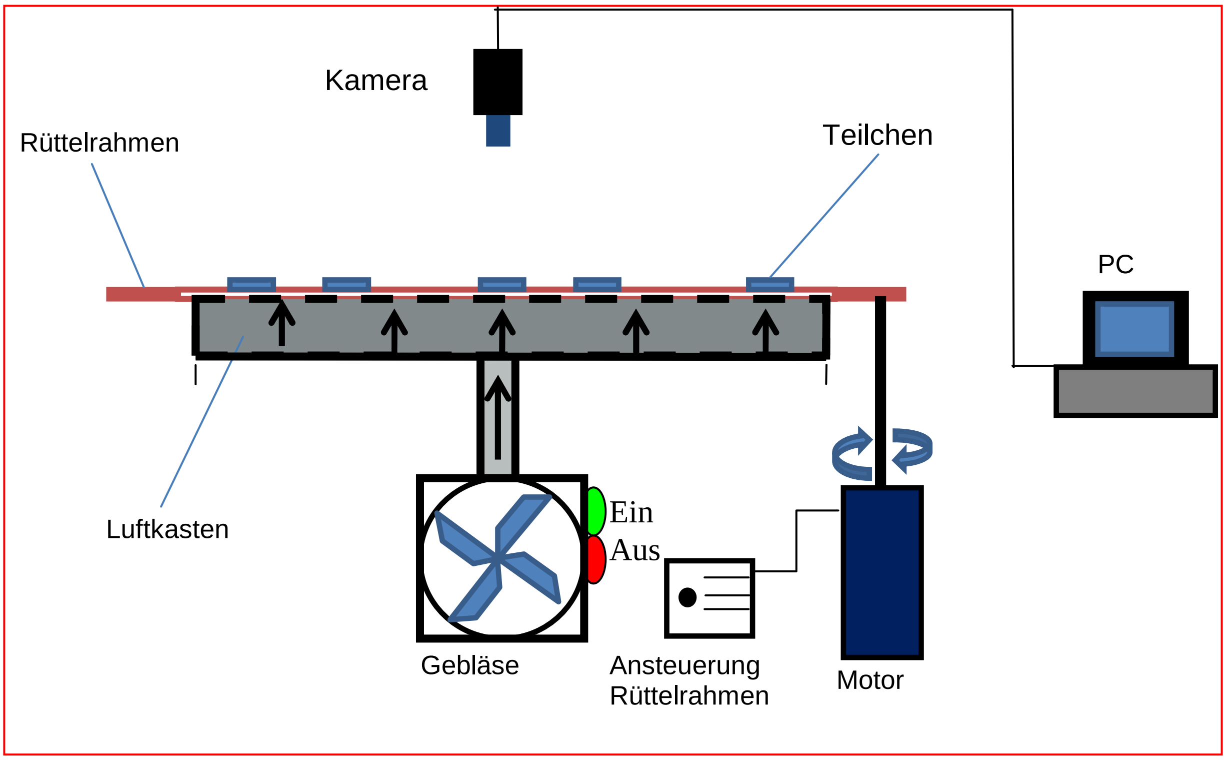

Abb. 1. Schema der Apparatur.

Die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$, die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$, die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ wie auch die mittlere kinetische Energie werden automatisch berechnet und im Origin-File (je ein File pro Teilchenbewegungsaufname) gespeichert.

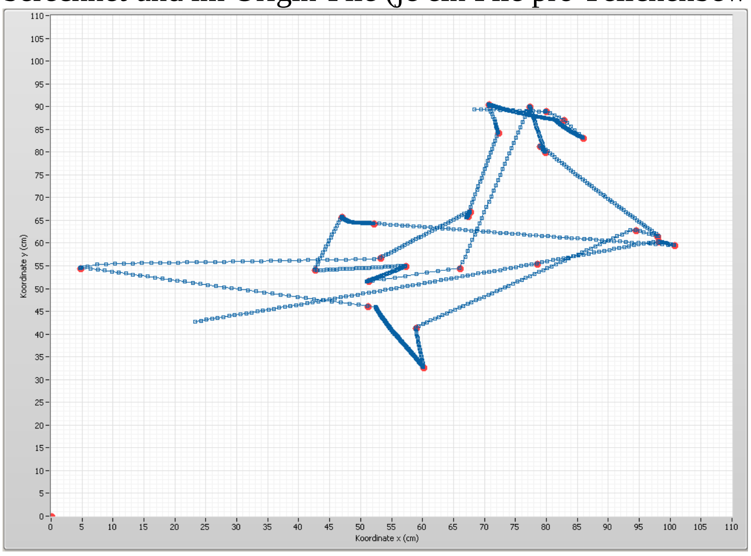

Abb. 2a. Typisches Bild der Bewegung der weißen Scheibe in den ersten Sekunden des Experiments

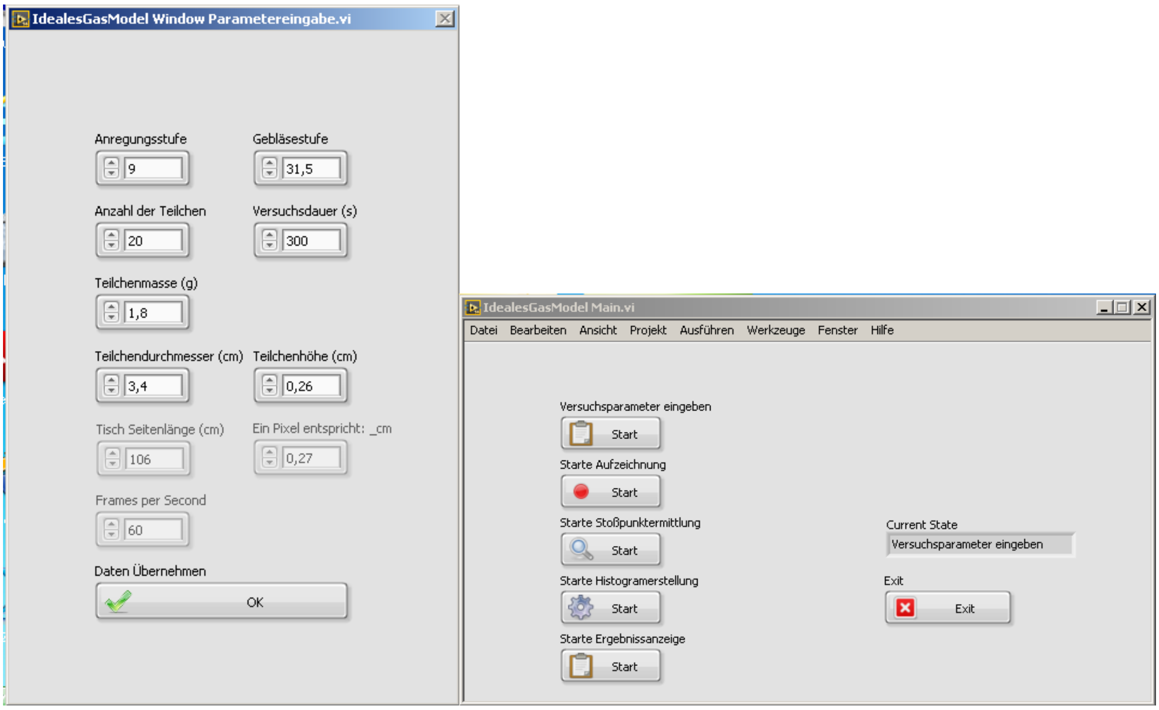

Abb. 2b Labview-Bedienoberfläche

4. **Durchführung und Auswertung des Versuches**

A.

Im ersten Teil des Versuches sollen die drei Größen $\bar{l}$, $\bar{v}$ und $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ für die Teilchenzahlen *N*=20, 30 und 40 (inkl. Weißer Scheibe) bestimmt werden. Diese Messungen werden bei der gleichen Frequenz des oszillierenden Rahmens bei der Anregungsstufe „9“ (A9) und der Aufnahmezeit von 5 min. durchgeführt. Die Zielgrößen werden mit der Funktion „Stoßpunktermittlung“ vom Computer aus der aufgezeichneten Teilchenbewegung ermittelt.
Berechnen Sie für die drei Messungen die thermodynamischen Zustandsgrößen T, P und U basierend auf den Gleichungen 7a), 5b) und 10).
Diskutieren Sie die Größe und den Verlauf der erhaltenen Werte: Wie lässt sich die mikroskopische Theorie des idealen Gases auf den makroskopischen Modellversuch anwenden und welche Effekte führen im durchgeführten Experiment zu Abweichungen?
Vergleichen Sie die gemessenen Werte $\bar{l}$ mit denen, die man aus dem Stoßquerschnitt und der Konzentration der Teilchen (Formel 4a) erhält. Diskutieren Sie die festgestellten Abweichungen in Bezug auf das Verhältnis zwischen $\bar{l}$ und der Größe des „Gasbehälters“, d.h. des Rahmens. Bemerken Sie dabei, dass das Bildanalyseprogramm zwischen Stößen der weißen Scheibe mit anderen Teilchen und mit dem Rahmen nicht unterscheidet.

B.

Im zweiten Teil des Experiments soll die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von der „Temperatur“ (Anregungsstufe) des Modellsystems gemessen werden. Die Teilchenbewegung wird innerhalb 10 min. bei konstanter Teilchenzahl *N* = 40 für zwei unterschiedliche Anregungsstufen (A6 und A10) aufgenommen. Die jeweiligen Temperaturen werden mittels Formel 7a) berechnet.
Für diese zwei Messungen sollen die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungen erstellt werden (Grafik mit der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung und ihrer Anpassung an die 2D-Maxwell-Verteilung, s. Hinweis unten). Um die Rolle der Temperatur zu illustrieren, sollen die zwei Grafiken übereinander (bzw. die Anpassungskurven in einer separaten

Sammelgrafik) dargestellt werden. Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen zwischen den Messdaten und der 2D-Maxwell-Verteilung und mögliche Gründe dafür (bedenken Sie u.a. erneut den möglichen Beitrag der Stöße mit dem Rahmen).

Hinweis:
Die Erstellung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ und Anpassung (Fit) wird mit Origin 9.1 vorgenommen. Das Programm hat alle nacheinander gemessenen Geschwindigkeiten der weißen Scheibe in der „.hist"-Datei gespeichert. Diese importieren Sie mit „Import einzelnes ASCII".
Jetzt wird die Zeichnung erstellt: [Zeichen → Symbol → Punktdiagramm]. Die Zeichnung wird auf der Origin-Oberfläche als „Graph1" erscheinen. Mit der „aktivierten" Zeichnung (im Vordergrund) passen Sie die Verteilung wie folgt an:
[Analyse → Anpassen → Nichtlinearer Fit → Dialog öffnen]. Bei „Kategorie"-Feld „User defined" aus der Liste wählen, und dann im „Funktion"-Feld „MB2DModell (User)" auswählen. Mit [Fit]-Taste die Anpassung starten. Die angepasste Kurve und dazugehörigen Werte erscheinen dann in der „Graph1" Zeichnung. Die Kurvenpunkte sind in „calculations" in der Untertabelle „FitNLCurve1" als Spalten A(X1) (unabhängige Variable) und B(Y1) (Fit Zahlen) zu finden. Tragen Sie die erhaltenen Funktionen in einer Sammelabbildung auf.

Was man wissen soll:

1. Experimentelle Grundlagen der Zustandsgleichung der idealen Gase
2. Wechselwirkung zwischen Teilchen in idealen und realen Gasen
3. Typische Werte (um Größenordnung) von $\bar{l}$, $\bar{v}$, und Flächenstoßrate in einem Gas (Luft) unter normalen Bedingungen
4. Experimenteller Nachweis (zumindest ein Beispiel) der Maxwell-Verteilung
5. Herleitung der genäherten Formel für die Stoßhäufigkeit: $Z = \sigma\bar{v}\dfrac{N}{V}$

Zusatzaufgaben

1. Entwerfen Sie ein analoges Experiment in dem zusätzlich zur kinetischen Energie der Translationsbewegung auch die Rotationsenergie der Scheiben gemessen werden soll. Wie ändert sich dann die innere Energie des Systems?
2. Herleitung der 2D-Verteilung 8a) aus Maxwell-Verteilung für eine Geschwindigkeitskomponente (v_x).

Literatur
1. W. Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, de Gruyter Verlag, Berlin, 1990 (Volltext über Webseite der Bibliothek zugänglich)
2. Peter W. Atkins „Physikalische Chemie" dritte Auflage, Wiley-VCH-Verlag GmbH. Weinheim, 2004
3. W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, U. Vohrer, Statistische Thermodynamik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2000
4. http://www.physik.uni-wuerzburg.de/video/thermodynamik/k/sk00.html