

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 1
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

1.1 Berechnen Sie die Verteilungsfunktionen für die

- a) eindimensionale und die
- b) dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung für N₂ bei 298 K.

Verwenden Sie bei der Berechnung die Geschwindigkeiten

$$v_x = \pm 100, \pm 400, \pm 700 \text{ ms}^{-1} \text{ und } |v| = 100, 300, 500, 700, 1000 \text{ ms}^{-1}.$$

Lösung:

- a) Eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{dN}{N_{\text{ges}} dv_x} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(-\frac{M v_x^2}{2RT}\right)$$

$$M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \text{ Zahlenbeispiel } v_x = 100 \text{ ms}^{-1}$$

$$\frac{dN}{N_{\text{ges}} dv_x} = \sqrt{\frac{28 \text{ g mol}^{-1}}{2\pi \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} \exp\left(-\frac{28 \text{ g mol}^{-1} (100 \text{ ms}^{-1})^2}{2 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)$$

Einheiten (Koeffizient):

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{2 \cdot \pi \cdot 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} \\ &= \sqrt{\frac{28 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \pi \cdot 8,314 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \cdot 298}} = \sqrt{\frac{28 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \pi \cdot 8,314 \cdot 298}} \cdot \frac{1}{\text{ms}^{-1}} \end{aligned}$$

Einheiten (Exponent):

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}}{2 \cdot 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{28 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}{2 \cdot 8,314 \cdot 298}\right) \\ & \frac{dN}{N_{\text{ges}} dv_x} = 1,27 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle:

v_x / ms^{-1}	$\frac{dN}{N_{\text{ges}} dv_x} / \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^{-1}$
± 100	$1,27 \times 10^{-3}$

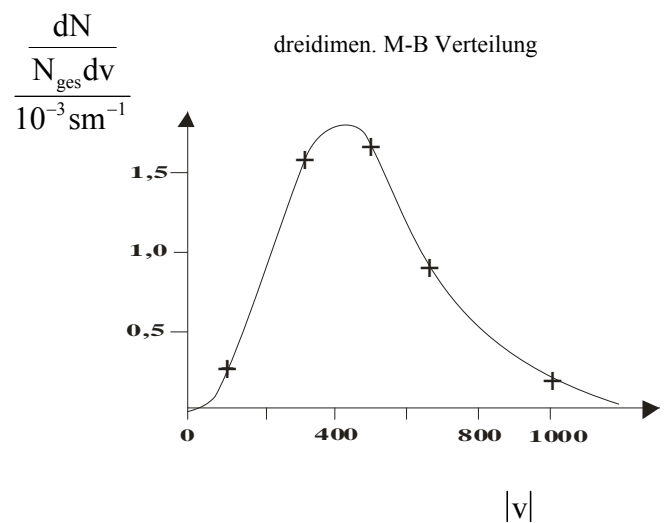
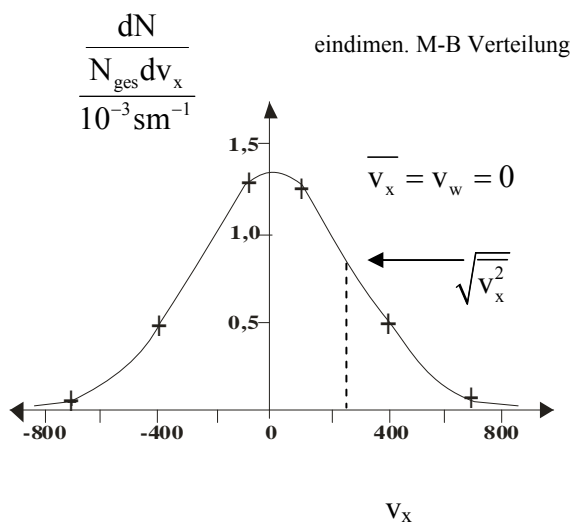
± 400	$5,43 \times 10^{-4}$
± 700	$8,41 \times 10^{-5}$

b) Dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{dN}{N_{\text{ges}} dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M v^2}{2RT}\right)$$

Tabelle:

v/ms^{-1}	$\frac{dN}{N_{\text{ges}} dv} / \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^{-1}$
± 100	$0,29 \times 10^{-3}$
± 300	$1,64 \times 10^{-3}$
± 500	$1,85 \times 10^{-3}$
± 700	$0,93 \times 10^{-3}$
± 1000	$0,11 \times 10^{-3}$

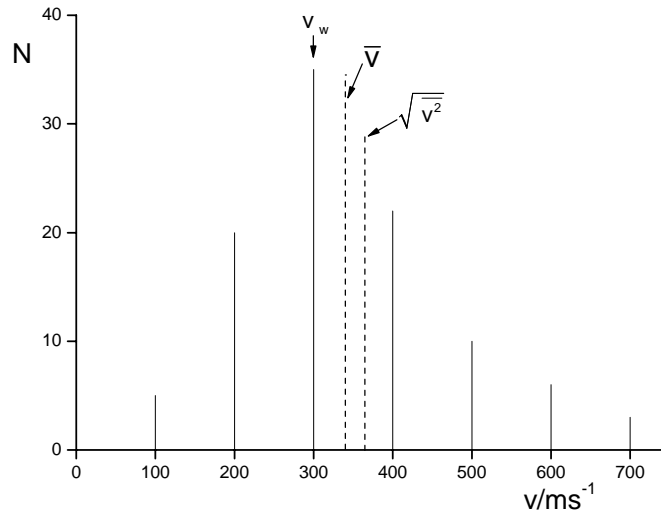


1.2 Wir betrachten ein Ensemble von 100 Molekülen mit folgenden Geschwindigkeiten:

i	1	2	3	4	5	6	7
N_i	5	20	35	22	10	5	3
$v/m \text{ s}^{-1}$	100	200	300	400	500	600	700

Zeichnen Sie N_i als Funktion von v und bestimmen Sie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (v_w), die mittlere Geschwindigkeit (\bar{v}) und die Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrates ($\sqrt{\overline{v^2}}$) für das Gas.

Lösung:



- a) Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit findet sich am Maximum der Verteilungskurve
 $v_w = 300 \text{ ms}^{-1}$

- b) Der Mittelwert einer Verteilung berechnet sich nach (Vorlesung S. 31)

$$\bar{v} = \sum_i h_i v_i \quad \text{mit} \quad h_i = \frac{N_i}{N_{\text{ges}}} \quad N_{\text{ges}} = 100$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \bar{v} = & \left(\frac{5}{100} \times 100 + \frac{20}{100} \times 200 + \frac{35}{100} \times 300 + \frac{22}{100} \times 400 + \frac{10}{100} \times 500 \right. \\ & \left. + \frac{5}{100} \times 600 + \frac{3}{100} \times 700 \right) \text{ms}^{-1} = 339 \text{ms}^{-1} \end{aligned}$$

- c) Analog erhalten wir für den Mittelwert des Quadrats von v :

$$\begin{aligned} \sqrt{\overline{v^2}} &= \sqrt{\sum_i h_i v_i^2} \\ &= \left(\left(\frac{5}{100} \times 100^2 + \frac{20}{100} \times 200^2 + \dots + \frac{3}{100} \times 700^2 \right) \text{m}^2 \text{s}^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 365 \text{ms}^{-1} \end{aligned}$$

1.3 Berechnen Sie für eine eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

- die Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrates ($\sqrt{\overline{v^2}}$)
- die mittlere Geschwindigkeit (\bar{v})
- die häufigste Geschwindigkeit v_{\max}

Anleitung:

die Integrale der Form $\int e^{-ax^2} x^m dx$ lassen sich durch partielle

Integration auf das Integral $\int e^{-ax^2} x^{m-2} dx$ zurückführen.

Weiterhin gilt $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ für $a > 0$

Verteilungsfunktion: $\frac{dN}{N} = \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-Mv^2}{2kT} \right) dv$

Tragen Sie in die Diagramme der Aufgabe 2.4 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, die mittlere Geschwindigkeit und die häufigste Geschwindigkeit ein.

Lösung:

- a) Den Mittelwert einer Funktion berechnet man wie auf S. 35 (Vorlesung) beschrieben:

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 F(v_x) dv_x = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2RT} \right) dv_x$$

Substitution: $a = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad b = \left(\frac{M}{2RT} \right)$

$$\overline{v_x^2} = a \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-bv_x^2) dv_x$$

Partielle Integration: $\int_a^b x' y dz = [x y]_a^b - \int_a^b x y' dz$

Substitution: $y = v_x \rightarrow y' = 1$

$$x' = v_x \exp(-bv_x^2) \rightarrow x = -\frac{1}{2b} \exp(-bv_x^2)$$

$$\overline{v_x^2} = a \int_{-\infty}^{\infty} y x' dv_x$$

$$\overline{v_x^2} = a \underbrace{\left(-\frac{v_x}{2b} \exp(-bv_x^2) \right)_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - a \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{2b} \exp(-bv_x^2) dv_x$$

$$\overline{v_x^2} = 2 \frac{a}{2b} \int_0^\infty \exp(-bv_x^2) dv_x = \frac{a}{b} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{M}$$

$$\sqrt{v_x^2} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

Einsetzen der Werte für N₂ (M = 28 g mol⁻¹) ergibt:

$$\sqrt{v_x^2} = \sqrt{\frac{8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{28 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 297 \text{ ms}^{-1}$$

b) Berechnung von $\overline{v_x}$:

Entweder analog zu $\overline{v_x^2}$:

$$\overline{v_x} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x F(v_x) dv_x$$

oder Symmetriebetrachtung:

Die Funktion ist symmetrisch zur y-Achse $\rightarrow \overline{v} = 0$

c) Berechnung von v_w :

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit erhält man am Maximum der Verteilungsfunktion: Differentiation und Nullsetzen der Ableitung

$$\frac{dF(v_x)}{dv_x} = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2RT} \right) \times \left(-\frac{Mv_x}{RT} \right) = 0 \quad \rightarrow v_x = v_w = 0$$

- 1.4 Sie haben in Hamburg gelebt (Höhe, h = 0 m) und ihr Frühstücksei 5 Minuten gekocht, um die gewünschte Konsistenz (Denaturierungsgrad) des Eiweißes zu erhalten. Sie studieren jetzt in Freiburg, wollen einen Ausflug auf den Feldberg machen (Höhe, h = 1493 m) und dort bei einer Rast ihr Frühstücksei kochen. Wie lange müssen Sie es kochen, um die gleiche Konsistenz wie in Hamburg zu erhalten?
 Die Verdampfungsenthalpie von Wasser ist $\Delta_{\text{vap}} H^0 = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 Die Aktivierungsenergie für die Denaturierung ist $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Lösung:

Für diese Aufgabe müssen mehrere Überlegungen kombiniert werden:

- Auf dem Feldberg herrscht ein niedrigerer Luftdruck als in Hamburg. Der Druck kann mit der barometrischen Höhenformel berechnet werden.
- Die Siedetemperatur von Wasser hängt vom Luftdruck ab. Ihre Veränderung wird durch die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung beschrieben.
- Wenn sich die Temperatur des siedenden Wassers ändert, ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wird durch die Arrhenius Gleichung beschrieben.

1. Barometrische Höhenformel:

$$p(h) = p(0) \exp\left(-\frac{\overline{M}gh}{RT} \right)$$

$$p(0) = 101325 \text{ Pa}$$

$$\overline{M} \approx 29 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} p(h=1493) &= 101325 \text{ Pa} \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9,81 \text{ ms}^{-2} \cdot 1493 \text{ m}}{8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \right) \\ &= 101325 \text{ Pa} \cdot 0,842 = 85361 \text{ Pa} \end{aligned}$$

2. Änderung der Siedetemperatur (Clausius-Clapeyron'sche Gleichung):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT^2}$$

$$\int_{p(0)}^{p(F)} d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{R} \int_{T_s(0)}^{T_s(F)} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{p(F)}{p(0)} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{R} \left[\frac{1}{T_s(F)} - \frac{1}{T_s(0)} \right]$$

$$\frac{1}{T_s(F)} = \frac{-R \ln \frac{p(F)}{p(0)}}{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus} + \frac{1}{T_s(0)}$$

$$= \frac{-8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{85361 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}}}{44000 \text{ J mol}^{-1}} + \frac{1}{373 \text{ K}}$$

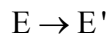
$$= 3,239 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} + 2,68097 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$= 2,7135 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_s(F) = 368,5 \text{ K}$$

d.h. die Siedetemperatur des Wassers auf dem Feldberg liegt bei 95,5°C.

3. Für die Denaturierung des Eiweißes nehmen wir eine Reaktion erster Ordnung an:



E' ist der Zustand, den das Eiweiß nach 5-minütigen Erhitzen auf 100°C angenommen hat. E ist der Anfangszustand des Eiweißes.

$$-\frac{dE}{dt} = kE \rightarrow -\int_E^{E'} \frac{dE}{E} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{E'}{E} = -kt$$

Diese Gleichung gilt sowohl bei 100°C als auch bei 95,5°C. Da wir in beiden Fällen den gleichen Endzustand E' erreichen wollen, gilt:

$$\ln \frac{E'}{E} = -k_{100} t_{100} = -k_{95} t_{95}$$

Wobei k_{100} und k_{95} die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten sind, t_{100} und t_{95} sind die jeweiligen Zeiten bis zum Erreichen des Zustandes E' (= Kochzeit).

Daraus ergibt sich:

$$t_{95} = \frac{k_{100}}{k_{95}} t_{100}$$

Für die Temperaturabhängigkeit von k gilt die Arrhenius Gleichung:

$$\begin{aligned}\frac{d \ln k}{dT} &= \frac{E_a}{RT^2} \\ \int_{k_{95}}^{k_{100}} d \ln k &= \frac{E_a}{R} \int_{T_{95}}^{T_{100}} \frac{1}{T^2} dT \\ \ln \frac{k_{100}}{k_{95}} &= -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_{100}} - \frac{1}{T_{95}} \right] \\ &= -\frac{100\,000 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}} \left[\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{368,5 \text{ K}} \right] \\ &= 0,393 \\ \frac{k_{100}}{k_{95}} &= 1,481 \\ t_{95} &= t_{100} \cdot \frac{k_{100}}{k_{95}} = 1,481 \cdot 5 \text{ min} = 7,4 \text{ min}\end{aligned}$$

Diese Abschätzung ist eine erste Näherung. Sie setzt voraus, dass die Reaktionszeit der Eiweißdenaturierung bei 100°C 5 min. beträgt. Beim realen Kochvorgang wird das Ei mit der Temperatur 20°C in das 100°C heiße Wasser gelegt. Das Ei wärmt sich durch Wärmeleitung langsam auf, so dass wir zwei Prozesse unterscheiden müssen: Erwärmung auf 100°C, dann Reaktion bei 100°C. Der errechnete Wert ist daher als Obergrenze anzusehen.