

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 4. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I
SS 2013
Prof. Dr. Bartsch

4.1 M

Auf Meereshöhe ist der Druck 10^5 Pa und die Temperatur 20°C . Berechnen Sie die Gesamtzahl aller Stöße pro m^3 und s, die die Sauerstoff- mit den Stickstoffmolekülen haben. Gehen Sie davon aus, dass 80 % aller Luftmoleküle Stickstoffmoleküle und 20 % aller Luftmoleküle Sauerstoffmoleküle sind ($\sigma_{\text{N}_2} = 0.43 \text{ nm}^2$, $\sigma_{\text{O}_2} = 0.40 \text{ nm}^2$).

Lösung:

$$Z_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{N_{\text{N}_2}}{V} \cdot \sigma_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot \langle v_{\text{N}_2\text{O}_2} \rangle \cdot \frac{N_{\text{O}_2}}{V} \quad (\text{vgl. Übungsaufgabe 3.5 c})$$

Ideales Gasgesetz: $P_{\text{N}_2} V = n_{\text{N}_2} RT$

Stoffmenge (n): $n_{\text{N}_2} = \frac{N_{\text{N}_2}}{N_A}$

$$\rightarrow Z_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{N_A P_{\text{N}_2}}{RT} \cdot \sigma_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot \langle v_{\text{N}_2\text{O}_2} \rangle \cdot \frac{N_A P_{\text{O}_2}}{RT}$$

Partialdrücke: $P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{ges}} = 0.80 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{ges}} = 0.20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Mittlere Relativgeschwindigkeit:

$$\langle v_{\text{N}_2\text{O}_2} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

reduzierte Masse (μ): $\mu = \frac{M_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{O}_2}}{M_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2}}$

$$\langle v_{\text{N}_2\text{O}_2} \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8.314 \cancel{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} \cdot 293.15 \text{ K} \cdot \frac{\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}}{\cancel{\text{J}}}}{\pi \cdot \frac{28 \cancel{\text{g mol}^{-1}} \cdot 32 \cancel{\text{g mol}^{-1}}}{(28 + 32) \cancel{\text{g mol}^{-1}}} \cdot \frac{\text{kg}}{10^3 \cancel{\text{g}}}}$$

$$\langle v_{\text{N}_2\text{O}_2} \rangle = (415607 \text{ m}^2 \text{s}^{-2})^{\frac{1}{2}} = 645 \text{ ms}^{-1}$$

Stoßquerschnitt: $\sigma_{N_2} = \underbrace{4\pi r_{N_2}^2}_{\text{Kugeloberfläche}} \rightarrow r_{N_2} = \sqrt{\frac{\sigma_{N_2}}{4\pi}}$ und $\sigma_{O_2} = 4\pi r_{O_2}^2 \rightarrow r_{O_2} = \sqrt{\frac{\sigma_{O_2}}{4\pi}}$

Mittelung: $\sigma_{N_2O_2} = \underbrace{\pi(r_{N_2} + r_{O_2})^2}_{\text{geometrischer Wirkungsquerschnitt}} = \pi \left(\sqrt{\frac{\sigma_{N_2}}{4\pi}} + \sqrt{\frac{\sigma_{O_2}}{4\pi}} \right)^2$

$$\sigma_{N_2O_2} = \pi \left(\sqrt{\frac{0.43 \text{ nm}^2}{4\pi}} + \sqrt{\frac{0.40 \text{ nm}^2}{4\pi}} \right)^2 = 0.4149 \text{ nm}^2$$

$$Z_{N_2O_2} = \frac{N_A P_{N_2}}{RT} \cdot \sigma_{N_2O_2} \cdot \langle v_{N_2O_2} \rangle \cdot \frac{N_A P_{O_2}}{RT}$$

$$Z_{N_2O_2} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 8 \cdot 10^4 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}} \cdot \frac{\cancel{\text{N m}^2}}{\text{Pa}} \cdot \frac{\cancel{\text{J}}}{\cancel{\text{N m}}} \cdot 4.149 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot 645 \text{ m s}^{-1} \cdot \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}} \cdot \frac{\cancel{\text{N m}^{-2}}}{\text{Pa}} \cdot \frac{\cancel{\text{J}}}{\cancel{\text{N m}}} = 2.6 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

4.2 L

Man berechne die mittlere freie Weglänge von Stickstoff ($\sigma_{N_2} = 0.43 \text{ nm}^2$) in reinem Stickstoff bei 20°C und a) 10^6 Pa , b) 10^5 Pa , c) 10^{-1} Pa .

Lösung:

Die mittlere freie Weglänge λ ist der Weg, den ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt. Wenn es mit der Geschwindigkeit v_{N_2} fliegt, so ist der zurückgelegte Weg:

$$dx = v_{N_2} dt$$

Mit der mittleren Geschwindigkeit ergibt sich entsprechend für den mittleren Weg:

$$\lambda = \langle v_{N_2} \rangle dt$$

Für die Zahl der Zusammenstöße eines Moleküls hatten wir erhalten (vgl. 3.5 b):

$$dZ_{1N_2} = \frac{N_{N_2}}{V} \cdot \sigma \cdot \langle v_{N_2} \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot dt$$

Wir lösen nach $\langle v_{N_2} \rangle dt$ auf und setzen in die Gleichung für λ ein:

$$\lambda = \frac{dZ_{1N_2}}{\frac{N_{N_2}}{V} \sigma \sqrt{2}}$$

Da nach einem Zusammenstoß die freie Weglänge beendet ist ($dZ_{1N_2} = 1$), ergibt sich:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{N_{N_2}}{V} \sigma \sqrt{2}}$$

Ideales Gasgesetz: $P_{N_2} V = n_{N_2} RT$

Stoffmenge: $n_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_A}$

$$\rightarrow V = \frac{N_{N_2} RT}{N_A P_{N_2}}$$

$$\rightarrow \lambda = \left(\frac{N_A P_{N_2}}{RT} \sigma \sqrt{2} \right)^{-1}$$

a)
$$\lambda = \left(\frac{6.022 \cdot 10^{23} \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 10^6 \cancel{\text{Pa}}}{8.314 \cancel{\text{J}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 293.15 \cancel{\text{K}}} \cdot \frac{\cancel{\text{N}} \cancel{\text{m}^2}}{\cancel{\text{Pa}}} \cdot \frac{\cancel{\text{J}}}{\cancel{\text{N}} \cancel{\text{m}}} \cdot 4.3 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{m}^2} \cdot \sqrt{2} \right)^{-1} = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

b)
$$\lambda = \left(\frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}} \cdot 4.3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \sqrt{2} \right)^{-1} = 6.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

c)
$$\lambda = \left(\frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{-1} \text{ Pa}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}} \cdot 4.3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \sqrt{2} \right)^{-1} = 6.7 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

4.3 L

Die isotherme Kompressibilität κ_T ist definiert als $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

a) Wie groß ist die isotherme Kompressibilität κ_T eines idealen Gas?

b) Wie groß ist die isotherme Kompressibilität κ_T eines realen Gases? Hinweis: Berechnen Sie zunächst mit der van der Waals-Gleichung den Kehrwert von κ_T , den Kompressionsmodul $K = \kappa_T^{-1}$ und rechnen Sie dann in κ_T um.

Lösung:

a) Ideales Gasgesetz: $PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$ und $P = \frac{nRT}{V}$

Isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Einsetzen der idealen Gasgleichung:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{nRT}{P} \right)_T = -\frac{nRT}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{1}{P} \right)_T = -P \left(-\frac{1}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

b) van der Waals-Gleichung: $P = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$

Diese Gleichung ist nicht nach V auflösbar. Daher Umweg: erst Kehrwert der isothermen Kompressibilität berechnen:

$$K = \kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

Einsetzen der van der Waals-Gleichung (aufgelöst nach P):

$$K = \kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{nRT}{V-nb} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{an^2}{V^2} \right) \right)_T$$

$$\kappa_T^{-1} = -V \left(-\frac{nRT}{(V-nb)^2} - \left(-\frac{2an^2}{V^3} \right) \right)$$

$$\kappa_T^{-1} = -V \left(-\frac{nRT}{V^2 - 2Vnb + n^2b^2} + \frac{2an^2}{V^3} \right)$$

$$\kappa_T^{-1} = \left(\frac{nRTV}{V^2 - 2Vnb + n^2b^2} - \frac{2an^2}{V^2} \right)$$

$$\kappa_T = K^{-1} = \left(\left(\frac{nRTV}{V^2 - 2Vnb + n^2b^2} - \frac{2an^2}{V^2} \right) \right)^{-1}$$

Quotientenregel!

$$\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$$

Die zweite Binomische Formel im ersten Term muss nicht zwingend aufgelöst werden.

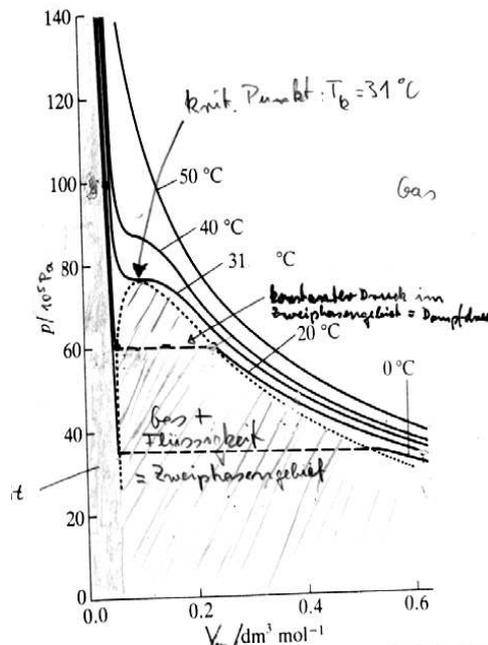
$$\kappa_T = K^{-1} = \frac{1}{\frac{nRTV}{(V-nb)^2} - \frac{2an^2}{V^2}}$$

Wie zu erwarten, erhält man den Ausdruck für das ideale Gas, wenn man die vdW-Parameter a und b gleich null setzt. Andererseits erlaubt Kenntnis von a und b die Berechnung der isothermen Kompressibilität realer Gase.

4.4 M

Skizzieren Sie das p-V-Diagramm eines realen Gases für $T > T_k$ (T_k = kritische Temperatur), $T = T_k$ und $T < T_k$. Was ist die Bedeutung der kritischen Temperatur? Beschreiben und begründen Sie den Verlauf der Isotherme für $T < T_k$. Nennen Sie die Phasen, die in den verschiedenen Volumenbereichen vorliegen, und erläutern Sie näher, was an den nicht differenzierbaren Stellen („Knickstellen“) passiert.

Lösung:



Kritische Temperatur: Temperatur, oberhalb derer es keine flüssige Phase mehr gibt.

- $V \rightarrow \infty$: Phase: Es liegt eine gasförmige Phase vor.
Verlaufsbeschreibung: Verlauf wie bei idealem Verhalten.
Ursache: Die Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen und ihr Eigenvolumen spielen keine Rolle.
- $V \rightarrow V_k$: Es erfolgt ein Abknicken der Isothermen mit dem Beginn der Kondensation.
Phasen: Flüssige und gasförmige Phase stehen im Gleichgewicht miteinander.
Verlaufsbeschreibung: Bei Volumenverkleinerung ändert sich der Druck nicht. Diesen spezifischen Druck nennt man den Dampfdruck.
Ursache: Die attraktiven Wechselwirkungen der Gasteilchen führen zu einer Verflüssigung des realen Gases.
- $V \rightarrow 0$: Es erfolgt ein Abknicken der Isothermen mit dem Ende der Kondensation.
Phase: Es liegt eine flüssige Phase vor.
Verlaufsbeschreibung: Bei Volumenverkleinerung steigt der Druck sehr stark an.
Ursache: Das Eigenvolumen der Teilchen führt zur Inkompressibilität der Flüssigkeit.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR \cdot \Delta T$$

Isotherme Expansion: $\Delta H = \Delta U + nR \cdot 0 = \Delta U = 0$, für a), b) und c)

a) Arbeit (w): $\int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$, beim reversiblen Prozess ist P nicht konstant, sondern der Druck des Gases ist zu jedem Zeitpunkt gleich dem äußeren Druck.

Ideales Gasgesetz: $PV = nRT$

$$\rightarrow \int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\int_0^w dw = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$w = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = -2.5 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0.0448 \text{ m}^3}{0.0224 \text{ m}^3} \right) = -4223 \text{ J}$$

Wärmemenge (q): $\Delta U = q + w$

$$\rightarrow q = \Delta U - w$$

$$\rightarrow q = -w = 4223 \text{ J}$$

b) Enddruck: $P_{\text{ex}} = \frac{nRT}{V_2} = \frac{2.5 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}}{0.0448 \text{ m}^3} = 1.36 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Arbeit (w): $\int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$

$$\int_0^w dw = -P_{\text{ex}} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV, \text{ wenn } P = \text{konstant} = P_{\text{ex}}$$

$$\rightarrow w = -P_{\text{ex}} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$w = -1.36 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (0.0448 - 0.0224) \text{ m}^3 \cdot \frac{\text{Nm}^{-2}}{\text{Pa}} = -3047 \text{ J}$$

Wärmemenge (q): $\Delta U = q + w$

$$q = -w = 3047 \text{ J}$$

c) Arbeit (w): $\int_0^w dw = -P_{\text{ex}} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV$, wenn $P = \text{konstant} = P_{\text{ex}}$

$$P_{\text{ex}} = 0$$

$$\rightarrow w = 0$$

Wärmemenge (q): $\Delta U = q + w \rightarrow q = -w = 0$

4.7 M

Zwischen 25°C und 100°C beträgt die molare Wärmekapazität von H_2O $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},l) = 75.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Wie viel Wärme muss man 2.0 kg Wasser mit einer Anfangstemperatur von 50°C zuführen, damit es 100°C erreicht? Wie lange braucht ein Heizgerät mit einer Leistung von 1.8 kW dazu?

Lösung:

Nötige Wärmezufuhr, bis der Siedepunkt von 100°C erreicht wird:

$$dq = C_p dT = n \cdot C_{p,m} \cdot dT$$

$$\int_0^q dq = n C_{p,m} \int_{T_A}^{T_E} dT, \text{ da die Wärmekapazität } C_{p,m} \text{ konstant ist}$$

$$\rightarrow q = n C_{p,m} (T_E - T_A)$$

Stoffmenge (n): $n = \frac{m}{M} = \frac{2000 \text{ g}}{18.02 \text{ gmol}^{-1}} = 111 \text{ mol}$

$$q = 111 \text{ mol} \cdot 75.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} (373.15 - 323.15) \text{ K} = 419 \text{ kJ}$$

Leistung (P): $P = \frac{dq}{dt}$ oder $P = \frac{dw}{dt}$, wenn $\Delta U = 0$

$$\int_0^q dq = P \int_0^t dt, \text{ da die Leistung des Heizgeräts konstant ist}$$

$$\rightarrow q = Pt$$

$$\rightarrow t = \frac{q}{P} = \frac{419025 \text{ J}}{1800 \text{ Js}^{-1}} = 233 \text{ s}$$