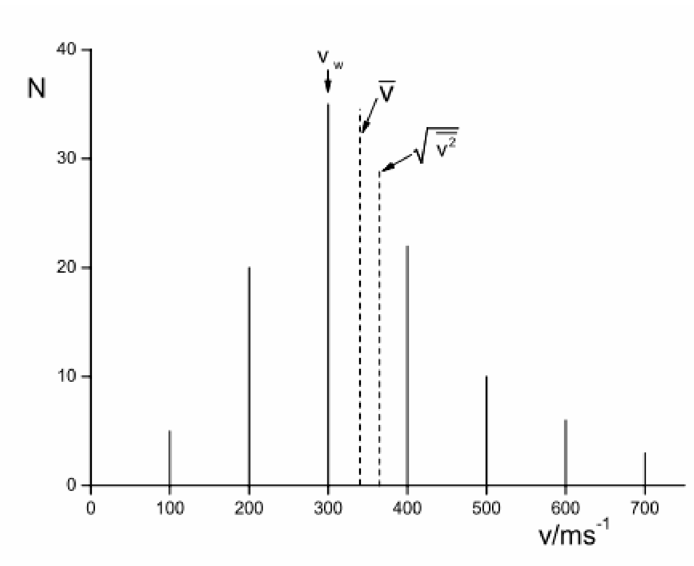
Lösungen zum Übungsblatt 3
zur Vorlesung Physikalische Chemie
WS 2009/2010   Prof. Dr. Bartsch

3.1 L (8 Punkte)
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/ms^{-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 (<v>) und die Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrates ($\sqrt{\langle v^2 \rangle}$) für das Gas.

Lösung:



a)
Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit findet sich am Maximum der Verteilungskurve
$v_w = 300\ ms^{-1}$
b)
Der Mittelwert einer Verteilung berechnet sich nach

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

Damit ergibt sich

$$\bar{v} = \left(\frac{5}{100}\cdot 100 + \frac{20}{100}\cdot 200 + \frac{35}{100}\cdot 300 + \frac{22}{100}\cdot 400 + \frac{10}{100}\cdot 500 + \frac{5}{100}\cdot 600 + \frac{3}{100}\cdot 700\right) ms^{-1} = 339 ms^{-1}$$

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

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\sum_i h_i v_i^2} = \sqrt{\left(\frac{5}{100}\cdot 100^2 + \frac{20}{100}\cdot 200^2 ..... + \frac{3}{100}\cdot 700^2\right) m^2 s^{-2}} = 365 ms^{-1}$$

3.2 (L) (7 Punkte)

Geben Sie die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens ($\sqrt{\langle v^2 \rangle}$) und die mittlere kinetische Energie der Translation bei 300 K und 1 bar für 1 Teilchen und für 1 mol Teilchen an.

a) Wasserstoff (H_2)
b) Helium

Lösung:
Mittlere Geschwindigkeit:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

H_2: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}314 kgm^2 s^{-2} mol^{-1} K^{-1} \cdot 300K}{2 gmol^{-1} \cdot 10^{-3} kg \cdot g^{-1}}} = \sqrt{3{,}741 \cdot 10^6 m^2 s^{-2}} = 1934 ms^{-1}$

He: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}314 kgm^2 s^{-2} mol^{-1} K^{-1} \cdot 300K}{4 gmol^{-1} \cdot 10^{-3} kg \cdot g^{-1}}} = 1368 ms^{-1}$

→ Die Geschwindigkeit hängt von der Masse der Teilchen ab.

Mittlere kinetische Energie:

Für 1 mol Teilchen:

$\overline{E}_{trans} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \cdot 8{,}314 JK^{-1} mol^{-1} \cdot 300K = 3{,}74 kJmol^{-1}$

Für 1 Teilchen:

$\overline{\varepsilon}_{trans} = \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} JK^{-1} \cdot 300K = 6{,}2 \cdot 10^{-21} J$

Wichtig: Dieses Ergebnis ist unabhängig vom Druck und unabhängig von der Art der Teilchen, d.h. es gilt für H_2 und He. (Wenn man $\frac{1}{2} m\overline{v^2}$ ausrechnet, kommt das gleiche Ergebnis raus.)

3.3 M (15 Punkte)

Ein mit Wasserstoff gefüllter Wetterballon wird auf Meeresniveau (T = 298 K) mit einem Radius von 1 m aufgelassen. Bei der größten Höhe, die er erreicht, hat er bei -20°C einen Radius von 3 m.

a) Welcher Druck herrscht in dieser Höhe im Inneren des Ballons? Nehmen Sie ideales Verhalten an und vernachlässigen Sie die Spannung der Ballonhülle. **(8 Punkte)**

b) Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit <v> (Achtung: NICHT $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$) eines Gasmoleküls im Inneren des Ballons bei dieser Höhe. Nehmen Sie dazu an, bei dem Gas handele es sich um Wasserstoff. **(7 Punkte)**

Hinweis: Benutzen Sie die Definition des Mittelwertes über die Maxwell-Boltzmann-Verteilung und verwenden Sie das folgende Integral:

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

Lösung:
a)

$$p_A V_A = nRT_A, \qquad p_E V_E = nRT_E$$

$$\frac{p_A V_A}{nRT_A} = \frac{p_E V_E}{nRT_E}, \text{ oder } p_E = \left(\frac{V_A}{V_E}\right)\cdot\left(\frac{T_E}{T_A}\right)\cdot p_A$$

$$V_E = \frac{4}{3}\pi R_E^3, \quad V_A = \frac{4}{3}\pi R_A^3 \quad \rightarrow \; p_E = \left(\frac{R_A}{R_E}\right)^3\cdot\left(\frac{T_E}{T_A}\right)\cdot p_A$$

mit: R_A=1 m, R_E=3 m, T_A=298 K, T_E=-20 °C=253 K, p_A=1 bar

$$p_E = \left(\frac{1m}{3m}\right)^3\cdot\left(\frac{253K}{298K}\right)\cdot 1bar = 0{,}03bar$$

b)
Verteilungsfunktion:

Maxwell-Boltzmann: $f(v)dv = \frac{dN(v)}{N} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot v^2\cdot\exp(-\frac{Mv^2}{2RT})dv$

Mittelwert:

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty v\cdot f(v)dv = \int_0^\infty 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot v^3\cdot\exp(-\frac{Mv^2}{2RT})dv$$

Formelsammlung: $\int_0^\infty x^3\, e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{2a^2}$

Substitution: $a = -\frac{M}{2RT}$

$$\langle v\rangle = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\int_0^\infty v^3\cdot\exp(-av^2)dv = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{1}{2a^2} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{4R^2T^2}{2M^2}$$

$$= (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\cdot 2\pi\cdot 4\cdot\frac{M^{\frac{3}{2}}\cdot M^{-2}}{R^{\frac{3}{2}}\cdot R^{-2}\cdot T^{\frac{3}{2}}\cdot T^{-2}} = 4\cdot\frac{(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\cdot M^{-\frac{1}{2}}}{R^{-\frac{1}{2}}\cdot T^{-\frac{1}{2}}} = \underline{\underline{\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}}}$$

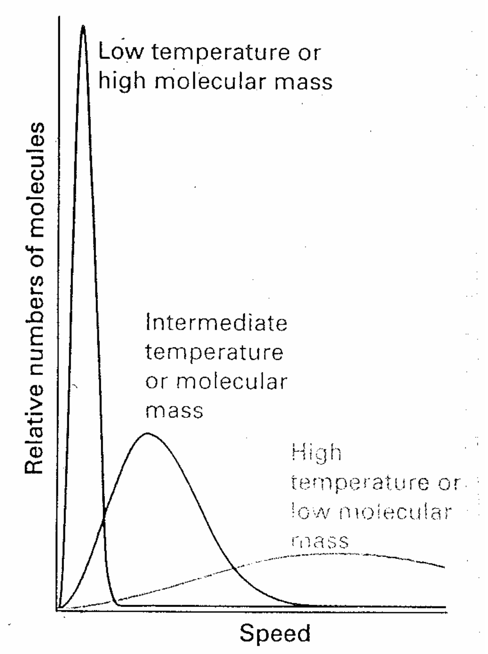
$$\langle v\rangle = \left(\frac{8\cdot 8{,}314kgm^2s^{-2}K^{-1}mol^{-1}\cdot 253K}{\pi\cdot 0{,}002kgmol^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} = 1636{,}4\frac{m}{s}$$

3.4 M (10 Punkte)

Bei der Messung der Geschwindigkeitsverteilung eines ausströmenden Gases mit einem Geschwindigkeitsselektor findet man als häufigste Geschwindigkeit (v_{max}) einen Wert von 557 ±20 m/s bei einer Temperatur von 298 K. Um welches Gas könnte es sich dabei handeln?

Hinweis: Berechnen Sie die Molmasse unter Annahme einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung.

Lösung:



häufigster Geschwindigkeitswert v_{max}=557m/s

→ Maximum von f(v) → $\frac{df(v)}{dv} = 0$

→ es gibt kein Minimum von f(v) (siehe Graphik) → $\frac{df(v)}{dv} = 0$ → muss Maximum sein

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

$$= \frac{d}{dv}\left[4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp(-\frac{Mv^2}{2RT})\right]$$

Substitution: $4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} = C$, $\frac{M}{2RT} = a$

$$= \frac{d}{dv}\left[C \cdot v^2 \cdot \exp(-av^2)\right]$$

Produktregel+Kettenregel

$$= C \cdot \left[2v \cdot \exp(-av^2) - v^2 \cdot 2av \cdot \exp(-av^2)\right]$$

$$= C \cdot 2v \cdot \exp(-av^2)\left[1 - av^2\right] = 0$$

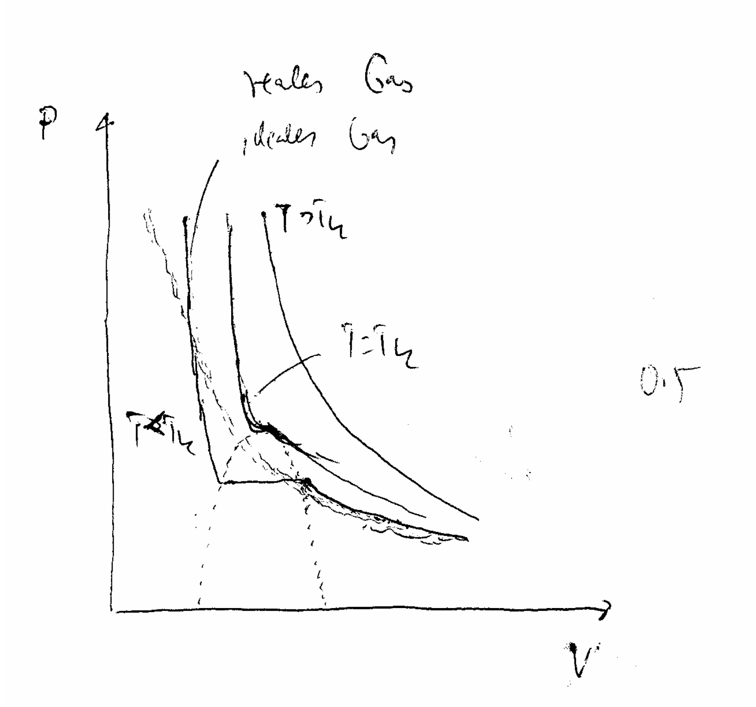
→ $1 - av^2 = 0$ → $av^2 = 1$

→ $v_m^2 = \frac{1}{a} = \frac{2RT}{M}$

→ $M = \frac{2RT}{v_m^2} = \frac{2 \cdot 8{,}314 kg(10^3 g \cdot kg^{-1}) m^2 s^{-2} K^{-1} mol^{-1} \cdot 298K}{\left(557 ms^{-1}\right)^2} = 16 gmol^{-1}$

Bei dem Gas könnte es sich um Methan (CH_4)handeln.

3.5 L (10 Punkte)
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? Vergleichen Sie den Verlauf der Isotherme für T < T_k des realen Gases mit der entsprechenden Isotherme eines idealen Gases und diskutieren Sie die Unterschiede. Welches sind die Kriterien für ideales Verhalten bei Gasen und unter welchen Bedingungen kann man das Verhalten realer Gase in guter Näherung durch ideales Verhalten beschreiben.



<u>Kritische Temperatur:</u>
Temperatur, oberhalb derer es keine flüssige Phase mehr gibt.

<u>Unterschied reales/ideales Gas T<T_k:</u>
für

$V \to \infty$	Isotherme $\approx$ identisch
mittleres V, $V \to V_m$	Druck steigt mit abnehmendem V bei realem Gas weniger stark an als bei idealem Gas. Ursache: Anziehungskräfte beim realen Gas führen zur Verringerung des effektiven Drucks (geringere effektive Anzahldichte, geringerer effektiver Impulsaustausch mit Wand)
$V \to 0$	Isotherme steigt für reales Gas stärker an als für ideales. Ursache: Eigenvolumen der Atome/Inkompressibilität der Flüssigkeit

<u>Bedingungen für ideales Verhalten:</u>
Ideales Gas:
1. Kein Eigenvolumen
2. Keine Wechselwirkungen außer elastische Stöße
→ für reales Gas:
$V \to \infty$ (oder $p \to 0$) → Eigenvolumen und Anziehungskräfte vernachlässigbat
$T \to \infty$ → kinetische Energie >> WW-Energie → Anziehungskräfte vernachlässigbar