

## FOKUS 1

# Die Eigenschaften der Gase

Behandeln Sie alle Gase als ideal, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes verlangt ist. Thermochemische Daten sind für 298,15 K angegeben, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist.

Die mit dem Symbol  $\ddagger$  gekennzeichneten Aufgaben wurden von Charles Trapp und Carmen Giunta beigesteuert.

## 1.1 Das ideale Gas

### Diskussionsfragen

**D1.1.1** Eine Zustandsgleichung verknüpft die verschiedenen Variablen miteinander, die den Zustand eines Systems definieren. Boyle, Charles und Avogadro konnten nach entsprechenden Experimenten Gleichungen für Gase bei niedrigen Drücken (ideale Gase) herleiten. Boyle bestimmte, wie sich das Volumen mit dem Druck verändert ( $V \propto 1/p$ ), Charles untersuchte den Zusammenhang von Volumen und Temperatur ( $V \propto T$ ), und Avogadro gab an, wie sich das Volumen mit der Menge des Gases ändert ( $V \propto n$ ). Wenn wir diese Proportionalitäten zu einer einzigen Gleichung zusammenfassen, erhalten wir

$$V \propto \frac{nT}{p}.$$

Wenn wir nun eine Proportionalitätskonstante  $R$  einführen, gelangen wir zur Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$V = R \frac{nT}{p} \quad \text{oder} \quad pV = nRT.$$

### Leichte Aufgaben

**L1.1.1a** Mithilfe entsprechender Umrechnungsfaktoren können wir den Druck in unterschiedlichen Einheiten angeben. Es gilt: 1 atm = 101,325 kPa = 760 Torr; 1 bar entspricht exakt  $10^5$  Pa.

(i) Ein Druck von 108 kPa lässt sich wie folgt in Torr umrechnen:

$$108 \text{ kPa} \times \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}} \times \frac{760 \text{ Torr}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{810 \text{ Torr}}.$$

(ii) Ein Druck von 0,975 bar entspricht  $0,975 \times 10^5$  Pa und lässt sich wie folgt in atm umrechnen:

$$0,975 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}} = \mathbf{0,962 \text{ atm}}.$$

**L1.1.2a**

- (i) Nach der Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) gilt  $pV = nRT$ . Auflösen nach dem Druck ergibt  $p = nRT/V$ . Die Stoffmenge  $n$  von Xenon finden wir, indem wir die im beschriebenen Experiment eingesetzte Masse durch die Molmasse dieses Gases teilen ( $M(\text{Xe}) = 131,29 \text{ g mol}^{-1}$ ). Für den Druck  $p$  ergibt sich

$$p = \frac{\overbrace{(131 \text{ g})}^n}{(131,29 \text{ g mol}^{-1})} \frac{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{1,0 \text{ dm}^3} = \mathbf{24,4 \text{ atm}}.$$

Die Probe hätte als ideales Gas folglich einen Druck von **24,4 atm** anstelle von 20 atm. Die Antwort auf die Fragestellung ist daher: **nein**.

- (ii) Die Van-der-Waals-Gleichung (Gl. (1.27a)) für den Druck des Gases lautet

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}.$$

Aus Tab. 1.6 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir für Xenon die folgenden Van-der-Waals-Parameter:  $a = 4,137 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  und  $b = 5,16 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Einsetzen dieser Konstanten ergibt folgende Terme in der Gleichung für den Druck  $p$ :

$$\frac{nRT}{V - nb} = \frac{(1,00 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{1,0 \text{ dm}^3 - \{(1,00 \text{ mol}) \times (5,16 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})\}} = 25, \overline{8} \text{ atm},$$

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4,137 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}) \times (1,00 \text{ mol})^2}{(1,0 \text{ dm}^3)^2} = 4,137 \text{ atm}.$$

Also ist  $p = 25, \overline{8} \text{ atm} - 4,137 \text{ atm} = \mathbf{22 \text{ atm}}$ .

- L1.1.3a** Da die Temperatur bei einer isothermen Kompression konstant gehalten wird, können wir das Boyle'sche Gesetz (Gl. (1.3a),  $pV = \text{konst.}$ ) anwenden. Das Produkt  $p_E V_E = p_A V_A$  können wir nach dem Anfangs- bzw. dem Enddruck auflösen:

$$p_A = \frac{V_E}{V_A} \times p_E,$$

$$V_E = 4,65 \text{ dm}^3, \quad V_A = 4,65 \text{ dm}^3 + 2,20 \text{ dm}^3 = 6,85 \text{ dm}^3, \quad p_E = 5,04 \text{ bar}.$$

- (i) Daraus folgt für den Anfangsdruck

$$p_A = \frac{V_E}{V_A} = \left( \frac{4,65 \text{ dm}^3}{6,85 \text{ dm}^3} \right) \times (5,04 \text{ bar}) = \mathbf{3,42 \text{ bar}}.$$

- (ii) Wegen  $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$  folgt weiter

$$p_A = (3,42 \text{ bar}) \times \left( \frac{1 \text{ atm}}{1,01325 \text{ bar}} \right) = \mathbf{3,38 \text{ atm}}.$$

- L1.1.4a** Die Zustandsgleichung idealer Gase,  $pV = nRT$  (Gl. (1.4)), lässt sich für konstante Stoffmenge  $n$  und konstantes Volumen  $V$  in die Form  $p/T = nR/V = \text{konst.}$  bringen. Der Druck steigt proportional mit der Temperatur an,  $p \propto T$ . Daraus folgt  $p_E/T_E = p_A/T_A$  oder, durch Auflösen nach  $p_E$ ,

$$p_E = \frac{T_E}{T_A} \times p_A.$$

Der Reifendruck ist  $p_A = 3 \text{ bar}$ , die Temperaturen sind  $T_A = -5^\circ \text{C}$  bzw.  $268 \text{ K}$  und  $T_E = 35^\circ \text{C}$  bzw.  $308 \text{ K}$ . Damit ergibt sich durch Einsetzen

$$p_E = \left( \frac{308 \text{ K}}{268 \text{ K}} \right) \times (3 \text{ bar}) = \mathbf{3,45 \text{ bar}}.$$

Komplikationen ergeben sich aus den Faktoren, die die Konstanz von  $V$  oder  $n$  aufheben, beispielsweise eine Änderung des Reifenvolumens oder der Elastizität des Gummis oder ein Druckverlust aufgrund eines Lecks oder durch Diffusion, der den Reifendruck verringert.

**L1.1.5a** Wir verwenden die Zustandsgleichung idealer Gase, (Gl. (1.4)), in der Form  $p = nRT/V$ . Gegeben sind  $T$  und  $V$ , die Stoffmenge  $n$  muss berechnet werden:

$$n = \frac{255 \times 10^{-3} \text{ g}}{20,18 \text{ g mol}^{-1}} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad T = 122 \text{ K}, \quad V = 3,00 \text{ dm}^3.$$

Durch Einsetzen erhalten wir für den Druck

$$p = \frac{(1,26 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2} \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (122 \text{ K})}{3,00 \text{ dm}^3}$$

$$= \mathbf{0,0427 \text{ bar}}.$$

Beachten Sie, dass bei dieser Berechnung diejenige Variante der Gaskonstante  $R$  verwendet wurde, deren Einheiten den Angaben der übrigen Größen entsprechen. Alternativ könnten wir beispielsweise auch  $R = 8,3154 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  verwenden und die übrigen Einheiten entsprechend umrechnen, wodurch wir den Druck z. B. in der Einheit Pascal (Pa) erhalten:

$$p = \frac{(1,26 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (122 \text{ K})}{3,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$= \mathbf{4,27 \times 10^5 \text{ Pa}}.$$

Dabei haben wir  $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$  sowie  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  und  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  verwendet.

**L1.1.6a** Wir betrachten den Schwefeldampf näherungsweise als ideales Gas und verwenden daher die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4),  $pV = nRT$ ). Unsere Aufgabe besteht zunächst darin, mithilfe dieser Gleichung einen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen der Dichte  $\rho$  und der Molmasse  $M$  zu finden.

Zunächst führen wir über die Stoffmenge  $n = m/M$  die Molmasse  $M$  in die Zustandsgleichung des idealen Gases ein,  $pV = (m/M)RT$ . Division durch das Volumen  $V$  auf beiden Seiten dieser Gleichung liefert  $p = (m/V)(RT/M)$ . Die Größe  $(m/V)$  entspricht der Dichte  $\rho$ , also gilt  $p = \rho RT/M$ , was sich umstellen lässt zu  $M = \rho RT/p$ ; dies ist die gesuchte Beziehung zwischen der Molmasse und der Dichte.

Einsetzen der Werte ergibt

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{(3,710 \text{ kg m}^{-3}) \times (8,3145 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times ([500 + 273,15] \text{ K})}{9,32 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

$$= 0,255\ldots \text{ kg mol}^{-1} = \mathbf{255\ldots \text{ g mol}^{-1}}.$$

Dabei haben wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  und  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  verwendet. Die molare Masse von atomarem Schwefel ist  $32,06 \text{ g mol}^{-1}$ ; daher finden wir für die Anzahl  $N$  der Schwefelatome, aus denen der Schwefeldampf zusammengesetzt ist,

$$N = \frac{255\ldots \text{ g mol}^{-1}}{32,06 \text{ g mol}^{-1}} = 7,98.$$

Als Ergebnis erwarten wir allerdings eine ganze, natürliche Zahl; die chemische Formel des Schwefeldampfs ist also  $\mathbf{S_8}$ .

**L1.1.7a** Wir betrachten den Wasserdampf näherungsweise als ideales Gas und verwenden daher die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4),  $pV = nRT$ ). Unsere Aufgabe besteht zunächst darin, mithilfe dieser Gleichung einen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen den gegebenen Werten und der Masse  $m$  zu finden.

Der Partialdruck des Wasserdampfs in dem Raum beträgt 60 % des Gleichgewichtsdampfdrucks, den wir aus einem Nachschlagewerk wie dem *CRC Handbook of Chemistry and Physics* oder ähnlichen Quellen entnehmen können,

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0,60) \times (0,0356 \times 10^5 \text{ Pa}) = 2136 \text{ Pa}.$$

Durch Einsetzen der Gleichung für die Stoffmenge  $n = m/M$  in die Zustandsgleichung des idealen Gases erhalten wir  $pV = mRT/M$  und nach Umstellen  $m = MpV/RT$ . Damit ist

$$\begin{aligned} m &= \frac{MpV}{RT} = \frac{(18,0158 \text{ g mol}^{-1}) \times (0,60 \times 0,0356 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (400 \text{ m}^3)}{(8,3145 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times ([27 + 273,15] \text{ K})} \\ &= 6,2 \times 10^3 \text{ g} = \mathbf{6,2 \text{ kg}}. \end{aligned}$$

### L1.1.8a

- (i) Der Einfachheit halber nehmen wir an, das Volumen des Behälters betrage  $1 \text{ m}^3$ . Dann ist die gesamte Masse

$$m_G = n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} = 1146 \text{ g}. \quad (\text{G1.1})$$

Wenn wir Luft als ideales Gas ansehen, ist  $p_G V = n_G RT$ , wenn  $n_G$  die gesamte Stoffmenge des Gases ist,

$$\begin{aligned} n_G &= \frac{p_G V}{RT} = \frac{(0,987 \text{ bar}) \times (10^5 \text{ Pa bar}^{-1}) \times (1 \text{ m}^3)}{(8,3145 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})} = 39,6 \text{ mol}, \\ &= n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}. \end{aligned} \quad (\text{G1.2})$$

Die Gln. (G1.1) und (G1.2) für die Stoffmengen der Gase müssen gleichzeitig erfüllt sein. Wenn wir  $n_{\text{O}_2}$  aus Gl. (G1.1) in Gl. (G1.2) einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} (n_{\text{N}_2}) \times (28,0136 \text{ g mol}^{-1}) + (39,6 \text{ mol} - n_{\text{N}_2}) \times (31,9988 \text{ g mol}^{-1}) &= 1146 \text{ g}, \\ (1266 - 1146) \text{ g} &= (3,9852 \text{ g mol}^{-1}) \times (n_{\text{N}_2}), \\ n_{\text{N}_2} &= 30,16 \text{ mol}, \\ n_{\text{O}_2} &= n_G - n_{\text{N}_2} = (39,6 - 30,16) \text{ mol} = 9,41 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Die Stoffmengenanteile (Molenbrüche) sind

$$x_{\text{N}_2} = \frac{30,16 \text{ mol}}{39,6 \text{ mol}} = \mathbf{0,762} \quad \text{und} \quad x_{\text{O}_2} = \frac{9,41 \text{ mol}}{39,6 \text{ mol}} = \mathbf{0,238}.$$

Die Partialdrücke sind  $p_{\text{N}_2} = (0,762) \times (0,987 \text{ bar}) = \mathbf{0,752 \text{ bar}}$  und  $p_{\text{O}_2} = (0,238) \times (0,987 \text{ bar}) = \mathbf{0,235 \text{ bar}}$ . Zur Kontrolle berechnen wir deren Summe:  $(0,752 + 0,235) \text{ bar} = 0,987 \text{ bar}$ .

- (ii) Diese Teilaufgabe ist am einfachsten zu lösen, wenn man sich klar macht, dass  $n_G$ ,  $p_G$  und  $m_G$  als experimentell bestimmte Größen dieselben Werte haben wie in Teilaufgabe (i). Allerdings sind die zu lösenden Gleichungen für die Stoffmengen, die Molenbrüche und die Partialdrücke etwas verändert:

$$m_G = n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} = 1146 \text{ g}, \quad (\text{G1.1}')$$

$$n_G = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} = 39,6 \text{ mol}. \quad (\text{G1.2}')$$

Wegen  $x_{\text{Ar}} = 0,0100$  ist  $n_{\text{Ar}} = 0,396 \text{ mol}$  und daher

$$n_{\text{O}_2} = 39,6 \text{ mol} - n_{\text{N}_2} - n_{\text{Ar}} = 39,2 \text{ mol} - n_{\text{N}_2}$$

und

$$\begin{aligned} (n_{\text{N}_2}) \times (28,0136 \text{ g mol}^{-1}) + (39,2 \text{ mol} - n_{\text{N}_2}) \times (31,9988 \text{ g mol}^{-1}) \\ = 1146 \text{ g} - (0,396 \text{ mol}) \times (39,948 \text{ g mol}^{-1}). \end{aligned}$$

Durch Lösen dieser Gleichung erhalten wir

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2} &= 30,94 \text{ mol} \quad \text{und} \quad x_{\text{N}_2} = \mathbf{0,782}, \\ n_{\text{O}_2} &= 8,23 \text{ mol} \quad \text{und} \quad x_{\text{O}_2} = \mathbf{0,208}. \end{aligned}$$

Die Partialdrücke sind

$$\begin{aligned} p_{\text{Ar}} &= (0,010) \times (0,987 \text{ bar}) = \mathbf{0,0099 \text{ bar}}, \\ p_{\text{N}_2} &= (0,782) \times (0,987 \text{ bar}) = \mathbf{0,772 \text{ bar}}, \\ p_{\text{O}_2} &= (0,208) \times (0,987 \text{ bar}) = \mathbf{0,205 \text{ bar}}. \end{aligned}$$

**L1.1.9a** Wir nehmen an, dass die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) gilt,  $pV = nRT$ . Die Aufgabe besteht nun darin, die gegebene Dichte mit der Molmasse der Verbindung in Beziehung zu setzen.

Zunächst drücken wir die Stoffmenge  $n$  über die Masse  $m$  geteilt durch die Molmasse  $M$  aus,  $pV = (m/M)RT$ ; nach Division durch  $V$  auf beiden Seiten der Gleichung erhalten wir  $p = (m/V)(RT/M)$ . Die Größe  $(m/V)$  entspricht der Dichte  $\rho$ , also gilt  $p = \rho RT/M$ , was sich umstellen lässt zu  $M = \rho RT/p$ ; dies ist die gesuchte Beziehung zwischen der Molmasse  $M$  und der Dichte  $\rho$ .

Einsetzen der Werte ergibt

$$\begin{aligned} M &= \frac{\rho RT}{p} \\ &= \frac{(1,23 \text{ kg m}^{-3}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (330 \text{ K})}{20,0 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ &= \mathbf{0,169 \text{ kg mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Dabei haben wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  und  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  verwendet.

**L1.1.10a** Das Gesetz von Charles, Gl. (1.3b), besagt: Bei konstanter Stoffmenge  $n$  und konstantem Druck  $p$  gilt  $V \propto T$ , und bei konstanter Stoffmenge  $n$  und konstantem Volumen  $V$  gilt  $p \propto T$ . Für eine bestimmte vorgegebene Stoffmenge ist die Dichte  $\rho$  proportional zu  $1/V$ , und es folgt  $1/\rho \propto T$ . Am absoluten Nullpunkt der Temperatur geht  $V \rightarrow 0$ , daher geht  $\rho \rightarrow \infty$  und somit  $1/\rho \rightarrow 0$ .

Die Aufgabe ist am einfachsten zu lösen, wenn man eine Probe mit einer geeigneten Masse wählt, z. B. 1,000 g, und dann das Volumen bei jeder Temperatur berechnet. Anschließend trägt man das Volumen gegen die Temperatur (in  $^{\circ}\text{C}$ ) auf und extrapoliert auf  $V = 0$ . Es ergibt sich folgende Tabelle:

$\theta / ^{\circ}\text{C}$	$\rho / (\text{g dm}^{-3})$	$(1/\rho) / (\text{g}^{-1} \text{ dm}^3)$
-85	1,877	0,5328
0	1,294	0,7728
100	0,946	1,0571

In Abb. 1.1 ist die grafische Auftragung von  $1/\rho$  als Funktion von  $\theta$  gezeigt. Die Extrapolation ergibt für den absoluten Nullpunkt einen Wert nahe  $-273 ^{\circ}\text{C}$ . Die Gleichung der Ausgleichsgeraden ist

$$(1/\rho) / (\text{g}^{-1} \text{ dm}^3) = 2,835 \times 10^{-3} \times (\theta / ^{\circ}\text{C}) + 0,7734.$$

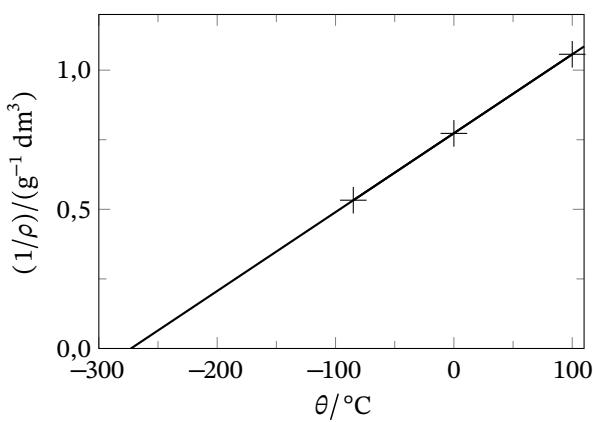
Den Achsenabschnitt bei  $1/\rho = 0$  finden wir durch Lösen der Gleichung

$$0 = 2,835 \times 10^{-3} \times (\theta / ^{\circ}\text{C}) + 0,7734.$$

Daraus folgt für den absoluten Nullpunkt  $\theta = -273 ^{\circ}\text{C}$ .

Alternativ könnte man eine Gleichung für  $V$  als lineare Funktion von  $\theta$  verwenden (die in Abb. 1.1 eingezeichnete Ausgleichsgerade, die nichts anderes ist als das Gesetz von Charles),

$$V = V_0 + \alpha \theta.$$

**Abb. 1.1**

Am absoluten Nullpunkt ist  $V = 0$  und

$$\theta(0) = -\frac{V_0}{\alpha} = -\frac{0,773 \text{ dm}^3}{0,002\,83 \text{ dm}^3 \text{ °C}^{-1}} = -273 \text{ °C}.$$

**L1.1.11a** Die gesamte Stoffmenge ist  $n = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = 2,0 \text{ mol} + 1,0 \text{ mol} = 3,0 \text{ mol}$ ; nach Gl. (1.7) gilt für den Molenbruch  $x_J = n_J/n$ .

(i) Die Molenbrüche sind

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} = \frac{2,0 \text{ mol}}{(2,0 \text{ mol} + 1,0 \text{ mol})} = \mathbf{0,67};$$

$$x(\text{N}_2) = 1 - x(\text{H}_2) = \mathbf{0,33}.$$

(ii) Wir nehmen an, dass die Zustandsgleichung idealer Gase (Gl. 1.4) für jede der Einzelkomponenten sowie für die Mischung als Ganzes gilt. Dann ist  $p_J = n_J RT / V$  und somit

$$\frac{RT}{V} = \frac{(0,082\,06 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{22,4 \text{ dm}^3} = 1,00 \text{ atm mol}^{-1},$$

$$p(\text{H}_2) = (2,0 \text{ mol}) \times (1,00 \text{ atm mol}^{-1}) = \mathbf{2,0 \text{ atm}},$$

$$p(\text{N}_2) = (1,0 \text{ mol}) \times (1,00 \text{ atm mol}^{-1}) = \mathbf{1,0 \text{ atm}}.$$

(iii) Der Gesamtdruck ist

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(3,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = \mathbf{3,0 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

oder 3,00 atm.

Beachten Sie, dass 1 mol bei Standardbedingungen (STP) ein Volumen von 22,4 dm<sup>3</sup> einnimmt, wie in der obigen Gleichung angegeben. Da insgesamt 3,0 mol vorliegen, muss der Gesamtdruck daher 3,0 atm sein.

**Zusatzfrage:** Gilt das Dalton'sche Gesetz auch für eine Mischung von Gasen, die der Van-der-Waals-Gleichung gehorchen?

### Schwerere Aufgaben

#### S1.1.1

(a) Der Ausdruck  $\rho gh$  liefert den Druck in der Apparatur in der Einheit Pascal (Pa), wenn die verwendeten Größen in SI-Einheiten angegeben werden. Daher ist es hilfreich, die Drücke in die Einheit

Pa umzurechnen. Die angegebene Dichte von Quecksilber entspricht

$$\rho_{\text{Hg}} = 13,55 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

Daraus folgt, mit  $760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,

$$\begin{aligned} p &= p_{\text{ex}} + \rho gh \\ &= 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} + (13,55 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (9,806 \text{ m s}^{-2}) \times (10,0 \times 10^{-2} \text{ m}) = 1,15 \times 10^5 \text{ Pa}. \end{aligned}$$

- (b) Wir bringen die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) in die Form  $R = pV/nT$ . Alle Größen auf der rechten Seite dieser Gleichung sind messbar:

$$\begin{aligned} V &= (20,000 \text{ dm}^3) \times \left( \frac{10^{-1} \text{ m}}{1 \text{ dm}} \right)^3 = 2,0000 \times 10^{-2} \text{ m}^3. \\ n &= \frac{m}{M} = \frac{0,25132 \text{ g}}{4,00260 \text{ g mol}^{-1}} = 0,062789 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Der Gasdruck ergibt sich aus der Kraft pro Flächeneinheit, die eine Wassersäule der Höhe 206,402 cm aufgrund ihres Gewichts auf das Gas ausübt. Das Manometer soll überall dieselbe Querschnittsfläche  $A$  haben. Die Kraft ist  $F = mg$ ; dabei ist  $m$  die Masse der Wassersäule und  $g$  die Beschleunigung des freien Falls. Für die Masse der Wassersäule gilt  $m = \rho V = \rho h A$  mit  $h = 206,402 \text{ cm}$  und der Querschnittsfläche  $A$ . Es folgt

$$\begin{aligned} p &= \frac{F}{A} = \frac{\rho h A g}{A} = \rho h g \\ &= (0,99707 \text{ g cm}^{-3}) \times (206,402 \text{ cm}) \times (9,8067 \text{ m s}^{-2}) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}} \right)^2 = 2,0182 \times 10^4 \text{ Pa}. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$R = \frac{(2,0182 \times 10^4 \text{ Pa}) \times (2,0000 \times 10^{-2} \text{ m}^3)}{(0,062789 \text{ mol}) \times (773,15 \text{ K})} = 8,3147 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Der Literaturwert ist  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Eigentlich müsste man die Gasvolumina auf den Druck  $p = 0$  extrapolieren, um den bestmöglichen Wert von  $R$  zu erhalten. Bei den gegebenen Bedingungen verhält sich Helium jedoch bereits nahezu wie ein ideales Gas, sodass der für  $R$  ermittelte Wert recht nahe beim Literaturwert liegt.

**S1.1.3** Aus der Zustandsgleichung des idealen Gases,  $pV = nRT$ , ergibt sich  $pV_m = RT$ , wobei  $V_m$  das molare Volumen ist (also das Volumen für  $n = 1 \text{ mol}$ ). Durch Umstellen erhalten wir  $p = RT/V_m$ , so dass eine Auftragung von  $p$  gegen  $T/V_m$  eine Gerade mit der Steigung  $R$  ergeben sollte.

Reale Gase verhalten sich jedoch nur bei einem Druck von null ideal, daher müssen wir die Daten auf einen Druckwert von null extrapolieren. Eine Herangehensweise ist, die Zustandsgleichung des idealen Gases in die Form  $pV_m/T = R$  zu bringen und zu erkennen, dass der Term  $pV_m/T$  für ein reales Gas bei einem Druck von null gegen  $R$  geht. Daher kann aus dem Achsenabschnitt einer Auftragung von  $pV_m/T$  gegen  $p$  bei  $p = 0$  näherungsweise ein Wert für  $R$  erhalten werden. Damit die Extrapolation der Ausgleichsgeraden auf den Punkt bei  $p = 0$  verlässlich ist, müssen die Datenpunkte hinreichend präzise auf einer geraden Linie liegen. Die Auftragung der angegebenen Werte ist in Abb. 1.2 gezeigt.

$p/\text{atm}$	$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$(pV_m/T)/(\text{atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
0,750 000	29,864 9	0,082 001 4
0,500 000	44,809 0	0,082 022 7
0,250 000	89,638 4	0,082 041 4

Die Datenpunkte liegen nahe einer Ausgleichsgeraden mit der Gleichung

$$(pV_m/T)/(\text{atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -7,995 \times 10^{-3} \times (p/\text{atm}) + 0,082 062.$$

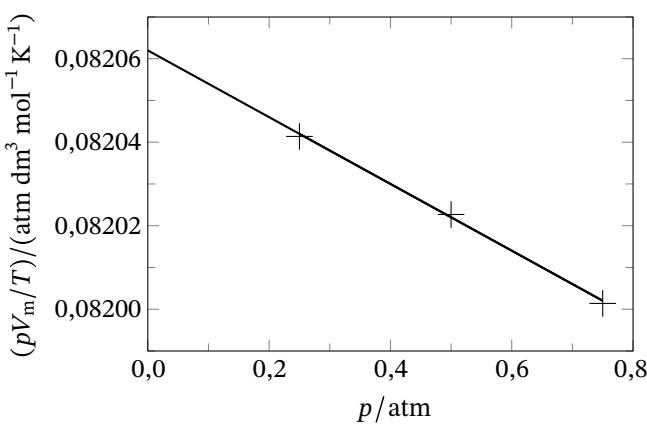


Abb. 1.2

Aus dem Achsenabschnitt erhalten wir für  $R$  den Wert  $0,082\,062 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die Daten sind mit sechs signifikanten Stellen angegeben; die Punkte liegen jedoch nicht besonders präzise auf der Ausgleichsgeraden, so dass der Wert für  $R$  hier mit einer signifikanten Stelle weniger angegeben wurde.

**S1.1.5** Für ein ideales Gas gilt  $pV = nRT$ , was sich umstellen lässt zu  $p = nRT/V$ . Die Stoffmenge in Mol ergibt sich aus  $n = m/M$ , wobei  $M$  die Molmasse und  $m$  die Masse des Gases ist. Daher gilt  $p = (m/M)(RT/V)$ . Die Größe  $m/V$  entspricht der Dichte  $\rho$ , und somit gilt

$$p = \rho RT/M.$$

Daraus folgt, dass  $p/\rho$  für ein ideales Gas für jede beliebige Temperatur konstant sein sollte. Reale Gase nähern sich für  $p \rightarrow 0$  diesem Wert an. Eine geeignete Auftragung ist  $p/\rho$  gegen  $p$ ; aus dem Achsenabschnitt bei  $p = 0$  erhalten wir in guter Näherung den Wert von  $RT/M$ . In Abb. 1.3 ist diese grafische Auftragung für die gegebenen Werte gezeigt.

$p/\text{kPa}$	$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	$(p/\rho)/(\text{kPa kg}^{-1} \text{ m}^3)$
12,22	0,225	54,32
25,20	0,456	55,26
36,97	0,664	55,68
60,37	1,062	56,85
85,23	1,468	58,06
101,30	1,734	58,42

Die Datenpunkte liegen nahe einer Ausgleichsgeraden mit der Gleichung

$$(p/\rho)/(\text{kPa kg}^{-1} \text{ m}^3) = 0,046\,10 \times (p/\text{kPa}) + 53,96.$$

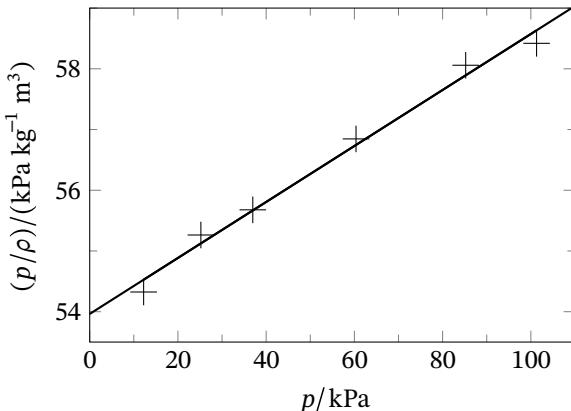


Abb. 1.3

Der Achsenabschnitt ist  $(p/\rho)_{\lim p \rightarrow 0}$  und entspricht  $RT/M$ . Nun können wir die molare Masse berechnen:

$$M = \frac{RT}{(p/\rho)_{\lim p \rightarrow 0}} = \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{53,96 \times 10^3 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3} = 4,594 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}.$$

Die Molmasse von Dimethylether ist also näherungsweise **45,94 g mol<sup>-1</sup>**.

### S1.1.7

- (a) Für ein ideales Gas gilt  $pV = nRT$  (Gl. (1.4)), und daher für eine Probe bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur  $p_1/T_1 = p_2/T_2$ . Wenn der Druck um  $\Delta p$  und die Temperatur um  $\Delta T$  erhöht werden, folgt mit  $p_2 = p_1 + \Delta p$  und  $T_2 = T_1 + \Delta T$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_1 + \Delta p}{T_1 + \Delta T} \quad \text{und somit} \quad \Delta p = \frac{p_1 \Delta T}{T_1}.$$

Für eine Temperaturänderung um 1,00 K ist  $\Delta T = 1,00 \text{ K}$ , und somit gilt am Tripelpunkt von Wasser

$$\Delta p = \frac{p_1 \Delta T}{T_1} = \frac{(6,69 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (1,00 \text{ K})}{273,16 \text{ K}} = 24,5 \text{ Pa}.$$

Alternativ können wir für die Druckänderung mit der Temperatur auch schreiben:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{6,69 \times 10^3 \text{ Pa}}{273,16 \text{ K}} = 24,5 \dots \text{ Pa K}^{-1}.$$

- (b) Eine Temperatur von 100,00 °C entspricht einer Temperaturerhöhung ausgehend vom Tripelpunkt um  $100,00 + 273,15 - 273,16 = 99,99 \text{ K}$ , und somit einer Druckänderung von

$$\Delta p' = \Delta T' \times \left( \frac{\Delta p}{\Delta T} \right) = (99,99 \text{ K}) \times \frac{6,69 \times 10^3 \text{ Pa}}{273,16 \text{ K}} = 2,44 \dots \times 10^3 \text{ Pa}.$$

Der Enddruck ist daher  $6,69 + 2,44 \dots = 9,14 \text{ kPa}$ .

- (c) Für ein ideales Gas ist das Verhältnis  $\Delta p/\Delta T$  von der Temperatur unabhängig; daher führt eine Temperaturerhöhung um 1,00 K ausgehend von 100,00 °C zu einer Druckerhöhung von **24,5 Pa**, wie wir in Teilaufgabe (a) bereits gezeigt haben.

**S1.1.9** Die Molmasse von Schwefeldioxid ist  $M(\text{SO}_2) = 32,06 \text{ g mol}^{-1} + 2 \times 16,00 \text{ g mol}^{-1} = 64,06 \text{ g mol}^{-1}$ . Wenn wir annehmen, dass sich das Gas ideal verhält, können wir das Volumen mithilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4),  $pV = nRT$ ) bei einem angenommenen Ausstoß von 200 t (also  $200 \times 10^3 \text{ kg}$ ) berechnen:

$$V = \frac{nRT}{p} = \overbrace{\left( \frac{200 \times 10^6 \text{ g}}{64,06 \text{ g mol}^{-1}} \right)}^n \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times ([800 + 273,15] \text{ K})}{1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ = 2,7 \times 10^5 \text{ m}^3.$$

(Beachten Sie, dass wir für die Berechnung die in der Einheit Tonnen (t) angegebene Masse in die Einheit Gramm (g) umgerechnet haben.) Eine Wiederholung der Berechnung für einen angenommenen Ausstoß von 300 t liefert ein Volumen von **4,1 × 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>**.

Das Volumen des freigesetzten Gases liegt also zwischen **0,27 km<sup>3</sup>** und **0,41 km<sup>3</sup>**.

**S1.1.11†** Wir betrachten eine Atmosphärensäule mit der Querschnittsfläche  $A$ . Der Druck  $p$  in einer beliebigen Höhe entspricht der abwärts gerichteten Kraft, die auf diese Fläche wirkt; Ursache für diese Kraft ist die gravitationsbedingte Anziehung der Gasmoleküle, die sich oberhalb der vorgegebenen Höhe befinden – vereinfachend gesagt das „Gewicht“ der Luft.

Nun nehmen wir an, dass die Höhe  $h$  um  $dh$  ansteigt. Die Kraft, die auf die Fläche  $A$  wirkt, wird dadurch verringert – denn direkt oberhalb davon liegt nun ein kleinerer Teil der Atmosphäre. Genauer gesagt verringert sich die Kraft um den Betrag, den ein gasgefüllter Zylinder mit der Querschnittsfläche  $A$  und der Höhe  $dh$  aufgrund der Gravitation ausübt. Wenn  $\rho$  die Dichte des Gases ist, ergibt sich die Masse des Gases innerhalb des Zylinders gemäß  $\rho \times A \times dh$ ; die Kraft, die durch diese Masse ausgeübt wird, entspricht  $\rho g A dh$ , wobei  $g$  die Beschleunigung des freien Falls ist. Die Druckänderung  $dp$ , die sich aus einem Anstieg der Höhe um  $dh$  ergibt, entspricht dieser Kraft geteilt durch die Fläche, sodass folgt:

$$dp = -\rho g dh.$$

Das negative Vorzeichen wird benötigt, da sich der Druck mit zunehmender Höhe *verringert*.

Um den Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Druck zu finden, gehen wir zunächst von der Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) aus,  $pV = nRT$ . Wenn  $m$  die Masse des Gases und  $M$  seine Molmasse ist, folgt  $n = m/M$  und somit  $pV = (m/M)RT$ . Nun ziehen wir das Volumen auf die rechte Seite der Gleichung und erhalten  $p = (m/MV)RT$ . Der Quotient  $m/V$  entspricht der Dichte  $\rho$  (rho) des Gases, also gilt  $p = (\rho/M)RT$ ; dies lässt sich umstellen zu einem Ausdruck für die Dichte,  $\rho = Mp/RT$ .

Diesen Ausdruck für  $\rho$  setzen wir nun in die Beziehung  $dp = -\rho g dh$  ein, und wir erhalten  $dp = -(Mp/RT)g dh$ . Division durch  $p$  führt zur Variablentrennung:  $(1/p)dp = -(M/RT)g dh$ . Die linke Seite dieser Gleichung integrieren wir nun zwischen  $p_0$  (dem Druck bei  $h = 0$ ) und  $p$  (dem Druck in der Höhe  $h$ ). Die rechte Seite integrieren wir zwischen  $h = 0$  und  $h$ :

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp &= \int_0^h -\frac{Mg}{RT} dh \\ [\ln p]_{p_0}^p &= \frac{Mg}{RT} [h]_0^h \\ \ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{Mgh}{RT}. \end{aligned}$$

Nun bilden wir auf beiden Seiten  $e^x$ , und es ergibt sich

$$p = p_0 e^{-h/H} \quad \text{mit} \quad H = \frac{RT}{Mg}.$$

Wir wollen hier davon ausgehen, dass sich  $g$  und  $T$  bei Variation von  $h$  praktisch nicht ändern.

- (a) Der Druck am oberen Ende des Gefäßes unterscheidet sich folglich praktisch nicht vom Druck am unteren Ende, da  $h/H \ll 1$  gilt. Wir können daher die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln und nach den ersten beiden Termen abbrechen:  $e^x \approx 1 + x$  und somit

$$p = p_0(1 - h/H).$$

Nun stellen wir so um, dass wir einen Ausdruck für die Verminderung des Drucks,  $p - p_0$ , erhalten,

$$p - p_0 = -p_0 h/H.$$

Wenn wir davon ausgehen, dass  $p_0$  dem einfachen Atmosphärendruck (1 atm) entspricht und laut Aufgabenstellung  $H = 8 \text{ km}$  ist, erhalten wir für die Druckdifferenz

$$p_0 - p = -p_0 h/H = -\frac{(1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (15 \times 10^{-2} \text{ m})}{8 \times 10^3 \text{ m}} = -2 \text{ Pa}.$$

- (b) Den Druck in einer Höhe von  $h = 11 \text{ km}$  berechnen wir mithilfe des vollständigen Ausdrucks:

$$p = p_0 e^{-h/H} = (1 \text{ atm}) \times e^{-(11 \text{ km})/(8 \text{ km})} = 0,25 \text{ atm}.$$

**S1.1.13‡** Wir betrachten ein Volumen  $V$  der Atmosphäre bei einer Temperatur  $T$  und dem Druck  $p_{\text{Gesamt}}$ . Wenn die Konzentration eines in Spuren vorkommenden Gases als  $X$  „parts per trillion“ (ppt, billionstel Teile) angegeben wird, bedeutet dies: Wenn sich das Gas in einem Volumen  $X \times 10^{-12} \times V$  bei einer Temperatur  $T$  befindet, würde es einen Druck von  $p_{\text{Gesamt}}$  ausüben. Aus der Zustandsgleichung des idealen Gases folgt  $n = pV/RT$ , daher schreiben wir im vorliegenden Fall

$$n_{\text{Gas}} = \frac{p_{\text{Gesamt}}(X \times 10^{-12} \times V)}{RT},$$

wobei  $n_{\text{Gas}}$  die Stoffmenge des in Spuren vorliegenden Gases ist. Wenn wir das Volumen  $V$  auf die linke Seite der Gleichung ziehen, erhalten wir für die (molare) Konzentration

$$c_{\text{Gas}} = \frac{c_{\text{Gas}}}{V} = \frac{X \times 10^{-12} \times p_{\text{Gesamt}}}{RT}.$$

Ein alternativer Ansatz ist folgender: Bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck ist das vom Gas eingenommene Volumen proportional zu seiner Stoffmenge (in Mol). Wenn für das Gas  $X$  ppt angegeben wird, bedeutet dies, dass der Anteil  $X \times 10^{-12}$  des Gesamtvolumens von diesem Gas eingenommen wird; die Stoffmenge dieses Gases ist also der Bruchteil  $X \times 10^{-12}$  der insgesamt vorliegenden Stoffmenge (in Mol),

$$n_{\text{Gas}} = (X \times 10^{-12}) \times n_{\text{Gesamt}}.$$

Durch Umstellen erhalten wir den Ausdruck für den Stoffmengenanteil (Molenbruch),

$$x_{\text{Gas}} = \frac{n_{\text{Gas}}}{n_{\text{Gesamt}}} = X \times 10^{-12}.$$

Der Partialdruck des in Spuren vorliegenden Gases ist daher

$$p_{\text{Gas}} = x_{\text{Gas}} p_{\text{Gesamt}} = (X \times 10^{-12}) \times p_{\text{Gesamt}}$$

und seine Konzentration ist  $n_{\text{Gas}}/V = p_{\text{Gas}}/RT$ , also gilt

$$c_{\text{Gas}} = \frac{n_{\text{Gas}}}{V} = \frac{X \times 10^{-12} \times p_{\text{Gesamt}}}{RT}.$$

(a) Bei 10 °C und 1,0 atm erhalten wir:

$$\begin{aligned} c_{\text{CCl}_3\text{F}} &= \frac{X_{\text{CCl}_3\text{F}} \times 10^{-12} \times p_{\text{Gesamt}}}{RT} \\ &= \frac{261 \times 10^{-12} \times (1,0 \text{ atm})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1}) \times ([10 + 273,15] \text{ K})} \\ &= \mathbf{1,1 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}}. \\ c_{\text{CCl}_2\text{F}_2} &= \frac{X_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \times 10^{-12} \times p_{\text{Gesamt}}}{RT} \\ &= \frac{509 \times 10^{-12} \times (1,0 \text{ atm})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1}) \times ([10 + 273,15] \text{ K})} \\ &= \mathbf{2,2 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

(b) Bei 200 K und 0,050 atm erhalten wir:

$$\begin{aligned} c_{\text{CCl}_3\text{F}} &= \frac{X_{\text{CCl}_3\text{F}} \times 10^{-12} \times p_{\text{Gesamt}}}{RT} \\ &= \frac{261 \times 10^{-12} \times (0,050 \text{ atm})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1}) \times (200 \text{ K})} \\ &= \mathbf{8,0 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}}. \\ c_{\text{CCl}_2\text{F}_2} &= \frac{X_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \times 10^{-12} \times p_{\text{Gesamt}}}{RT} \\ &= \frac{509 \times 10^{-12} \times (0,050 \text{ atm})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1}) \times (200 \text{ K})} \\ &= \mathbf{1,6 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

## 1.2 Die kinetische Gastheorie

### Diskussionsfragen

**D1.2.1** Die drei Näherungen, die der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen, sind in Abschn. 1.2.1 des Lehrbuchs genannt. Wir wollen sie hier noch einmal zusammenfassen:

1. Ein Gas besteht aus Molekülen, die sich in ständiger, ungerichteter Bewegung befinden, die den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorcht.
2. Die Größe der Moleküle selbst ist vernachlässigbar klein in dem Sinne, dass ihre Durchmesser sehr viel kleiner sind als die mittlere Distanz, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt; die Moleküle werden gewissermaßen als „Punkte“ aufgefasst.
3. Die Moleküle interagieren nur während der kurzen, elastischen Stöße miteinander.

Als *elastischen Stoß* bezeichnet man eine Kollision, bei der die gesamte kinetische Energie der Moleküle erhalten bleibt.

Keine dieser drei Annahmen trifft uneingeschränkt zu; es handelt sich allerdings unter den meisten Bedingungen um gute Näherungen, insbesondere bei den üblicherweise vorliegenden Temperaturen und Drücken. Im Einzelnen sollten Sie allerdings beachten:

- (a) Moleküle gehorchen den Gesetzen der Quantenmechanik; mit Ausnahme der leichtesten Gase bei extrem niedrigen Temperaturen fallen nicht-klassische Effekte bei diesen Betrachtungen jedoch kaum ins Gewicht.
- (b) Mit zunehmendem Druck wird sich der mittlere Abstand zwischen den Molekülen immer weiter verringern, so dass schließlich die Abstände zwischen den Molekülen durchaus vergleichbar kleine Dimensionen annehmen wie die Moleküle selbst.
- (c) Intermolekulare Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, fallen erst ins Gewicht, wenn sich die Moleküle in geringem Abstand zueinander befinden. Wenn als Folge davon Annahme (2) nicht mehr zutrifft, so wird alsbald auch Annahme (3) nicht mehr haltbar sein, da die Moleküle nun häufig nahe genug beieinander liegen, um miteinander in Wechselwirkung zu treten, ohne dass dabei ein Stoß stattfindet.

**D1.2.3** Damit ein Objekt (egal, ob es sich um ein Raumschiff oder um ein Molekül handelt) die Gravitation der Erde überwinden kann, muss es eine hinreichende kinetische Energie besitzen. Der Betrag der Energie muss mindestens der gravitationsbedingten potenziellen Energie des Objektes an der Erdoberfläche entsprechen. Das Gravitationspotenzial zwischen zwei Objekten mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$ , die sich im Abstand  $r$  zueinander befinden, ist

$$V = -\frac{Gm_1m_2}{r},$$

wobei  $G$  die (universelle) Gravitationskonstante ist. Für ein Objekt mit der Masse  $m$  an der Erdoberfläche ist das Gravitationspotenzial durch

$$V = -\frac{GmM}{R}$$

gegeben, wobei wir hier mit  $M$  die Masse der Erde und mit  $R$  den Radius unseres Planeten bezeichnen. Anhand dieses Ausdrucks können wir erkennen, dass das Potenzial an der Erdoberfläche gleich groß ist wie im imaginären Fall, wenn die gesamte Masse der Erde an einem Punkt im Abstand ihres Radius konzentriert wäre.

Während sich eine Masse von der Erdoberfläche entfernt, nimmt ihre potenzielle Energie stetig zu, d. h. sie wird weniger negativ; bei sehr großen Distanzen geht sie schließlich gegen null. Diese Änderung der potenziellen Energie muss vollständig in kinetische Energie umgewandelt werden, damit eine Masse die Gravitation überwinden kann. Eine Masse  $m$ , die sich mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, besitzt die kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2$ ; diese Geschwindigkeit entspricht der *Fluchtgeschwindigkeit*  $v_e$ , wenn

$$\frac{1}{2}mv_e^2 = \frac{GmM}{R} \quad \text{und somit} \quad v_e = \sqrt{\frac{2GM}{R}} \quad (G1.3)$$

gilt. Der Term unter der Quadratwurzel hängt folgendermaßen mit der Beschleunigung des freien Falls,  $g$ , zusammen: Eine Masse  $m$  an der Erdoberfläche erfährt aufgrund der Gravitation eine Kraft, die  $GMm/R^2$  entspricht. (Beachten Sie, dass diese Kraft proportional zu  $R^{-2}$  ist.) Diese Kraft beschleunigt die Masse in Richtung Erdoberfläche, und wir schreiben dafür (wie gewohnt)  $F = mg$ . Wenn wir diese beiden Ausdrücke für die Kraft gleichsetzen, erhalten wir

$$\frac{GMm}{R^2} = mg \quad \text{und somit} \quad \frac{GM}{R} = gR.$$

Wenn wir den Ausdruck für  $GM/R$  in die Beziehung für  $v_e$  aus Gl. (G1.3) einsetzen, erhalten wir

$$v_e = \sqrt{\frac{2GM}{R}} = \sqrt{2Rg}.$$

Wir sehen, dass die Fluchtgeschwindigkeit  $v_e$  sowohl eine Funktion des Erdradius  $R$  als auch der Beschleunigung des freien Falls  $g$  ist.

Der Radius der Erde ist  $R = 6,37 \times 10^6$  m und  $g = 9,81$  m s $^{-2}$ , daher ist die Fluchtgeschwindigkeit  $v_e = 1,12 \times 10^4$  m s $^{-1}$ . Zum Vergleich: die mittlere Geschwindigkeit von He bei 298 K ist 1300 m s $^{-1}$ , und für N<sub>2</sub> beträgt sie 475 m s $^{-1}$ . Im Falle von Helium können nur solche Atome die Atmosphäre verlassen, die sich mit dem Achtfachen der mittleren Geschwindigkeit bewegen; im Falle von N<sub>2</sub> müssen sich die Moleküle sogar zwanzigmal so schnell bewegen. Der Anteil der Moleküle, die sich mit einem Vielfachen der mittleren Geschwindigkeit bewegen, in generell äußerst gering, und weil sich dieser Anteil proportional zu  $e^{-v^2}$  verhält, wird er bei noch höheren Geschwindigkeiten rapide noch einmal kleiner. Ein winziger Anteil der He-Atome wird die Erdatmosphäre durchaus verlassen können, aber der Anteil noch schwererer Moleküle ist vernachlässigbar klein.

### Leichte Aufgaben

#### L1.2.1a

- (i) Die mittlere Geschwindigkeit ist in Gl. (1.17) definiert als  $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , also ist  $\bar{c} \propto \sqrt{1/M}$ . Das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeiten hängt daher vom Verhältnis der Molmassen ab:

$$\frac{\bar{c}(\text{H}_2)}{\bar{c}(\text{Hg})} = \left( \frac{M(\text{Hg})}{M(\text{H}_2)} \right)^{1/2} = \left( \frac{200,59 \text{ g mol}^{-1}}{2 \times 1,0079 \text{ g mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 9,975.$$

- (ii) Die mittlere kinetische Energie der Translation ist  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ , wobei  $\langle v^2 \rangle$  der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeit ist; dieser ist in Gl. (1.15) mit  $\langle v^2 \rangle = 3RT/M$  angegeben. Die mittlere kinetische Translationsenergie ergibt sich daher gemäß

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\left(\frac{3RT}{M}\right).$$

Die Molmasse  $M$  hängt mit der Masse  $m$  eines einzelnen Moleküls über  $M = mN_A$  zusammen, wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist. Für die Gaskonstante  $R$  können wir auch  $R = kN_A$  schreiben, und somit gilt

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\left(\frac{3RT}{M}\right) = \frac{1}{2}m\left(\frac{3kN_A T}{mN_A}\right) = \frac{3}{2}kT.$$

Wir erkennen, dass die mittlere kinetische Translationsenergie von der Identität des Gases unabhängig ist und ausschließlich von der Temperatur abhängt, d. h. sie ist für H<sub>2</sub> und Hg **identisch**.

Dieses Ergebnis steht im Zusammenhang mit dem *Gleichverteilungssatz* der Energie: ein Molekül besitzt drei Freiheitsgrade der Translation ( $x$ ,  $y$ , und  $z$ ), und jeder dieser Freiheitsgrade trägt  $\frac{1}{2}kT$  zur mittleren Energie bei.

**L1.2.2a** Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit  $c$  ist durch Gl. (1.16) gegeben,  $c = (3RT/M)^{1/2}$ . Für H<sub>2</sub>-Moleküle bei 20 °C erhalten wir

$$c(H_2) = \left( \frac{3RT}{M(H_2)} \right)^{1/2} = \left( \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,15 \text{ K})}{2 \times 1,0079 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} = \mathbf{1,90 \text{ km s}^{-1}},$$

wobei wir 1 J = 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup> verwendet und die Molmasse in kg mol<sup>-1</sup> angegeben haben.

Für O<sub>2</sub>-Moleküle erhalten wir bei der gleichen Temperatur

$$c(O_2) = \left( \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,15 \text{ K})}{2 \times 16,00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} = \mathbf{478 \text{ m s}^{-1}}.$$

**L1.2.3a** Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung,  $f(v)$ , ist durch Gl. (1.12) gegeben. Der Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen  $v_1$  und  $v_2$  ist durch das Integral

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

gegeben. Wenn der betrachtete Bereich  $v_2 - v_1 = \delta v$  klein ist, wird die Lösung des Integrals in guter Näherung durch

$$f(v_{\text{mittel}}) \delta v$$

wiedergegeben, wobei  $v_{\text{mittel}}$  der mittlere Wert des angegebenen Geschwindigkeitsbereichs ist:  $v_{\text{mittel}} = \frac{1}{2}(v_2 + v_1)$ .

Im vorliegenden Fall ist  $v_{\text{mittel}} = 205 \text{ m s}^{-1}$  und  $\delta v = 10 \text{ m s}^{-1}$ . Der Anteil der N<sub>2</sub>-Moleküle, die Geschwindigkeiten innerhalb des angegebenen Bereichs besitzen, ist daher

$$\begin{aligned} \text{Anteil} &= f(v_{\text{mittel}}) \delta v = 4\pi \times \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v_{\text{mittel}}^2 \times \exp\left( \frac{-Mv_{\text{mittel}}^2}{2RT} \right) \delta v \\ &= 4\pi \times \left( \frac{2 \times 14,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{2\pi \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (400 \text{ K})} \right)^{3/2} \times (205 \text{ m s}^{-1})^2 \\ &\quad \times \exp\left( \frac{-(2 \times 14,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) \times (205 \text{ m s}^{-1})^2}{2 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (400 \text{ K})} \right) \times (10 \text{ m s}^{-1}) \\ &= \mathbf{6,87 \times 10^{-3}}, \end{aligned}$$

wobei wir 1 J = 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup> verwendet haben. Dies bedeutet, dass sich **0,687 %** der Moleküle mit Geschwindigkeiten innerhalb des angegebenen Bereichs bewegen.

**L1.2.4a** Die mittlere Relativgeschwindigkeit zweier verschiedener Moleküle in einem (idealen) Gas ist durch Gl. (1.19b) gegeben:  $\bar{c}_{\text{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ , wobei  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  die reduzierte (effektive) Masse ist. Durch Multiplikation des Zählers und des Nenners mit der Avogadro-Konstante  $N_A$  und Substitution von  $N_A k = R$  erhalten wir

$$\bar{c}_{\text{rel}} = (8RT/\pi N_A \mu)^{1/2},$$

wobei  $N_A \mu$  die molare reduzierte (effektive) Masse ist. Für die relative Bewegung von N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Molekülen finden wir

$$N_A \mu = \frac{M(N_2)M(H_2)}{M(N_2) + M(H_2)} = \frac{(2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1}) \times (2 \times 1,0079 \text{ g mol}^{-1})}{(2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1}) + (2 \times 1,0079 \text{ g mol}^{-1})} = 1,88 \dots \text{ g mol}^{-1}$$

und somit für die mittlere Relativgeschwindigkeit

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left( \frac{8RT}{\pi N_A \mu} \right)^{1/2} = \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{\pi \times (1,88 \dots 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = \mathbf{1832 \text{ m s}^{-1}}.$$

Der Wert für die reduzierte (effektive) Masse  $\mu$  wird von dem leichten Molekül dominiert; im vorliegenden Fall ist dies  $\text{H}_2$ .

**L1.2.5a** Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist durch Gl. (1.18),  $c^* = (2RT/M)^{1/2}$ , die mittlere Geschwindigkeit ist durch Gl. (1.17),  $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , und die mittlere Relativgeschwindigkeit zweier Moleküle der gleichen Masse ist durch Gl. (1.19a),  $\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{c}$ , gegeben. Die molare Masse von Kohlendioxid ist  $M(\text{CO}_2) = 12,01 + 2 \times 16,00 = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$ .

(i) Die *wahrscheinlichste Geschwindigkeit* von  $\text{CO}_2$ -Molekülen bei 20 °C ist

$$c^* = \left( \frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left( \frac{2 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,15 \text{ K})}{44,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} = \mathbf{333 \text{ m s}^{-1}}.$$

(ii) Die *mittlere Geschwindigkeit* von  $\text{CO}_2$ -Molekülen bei 20 °C ist

$$\bar{c} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,15 \text{ K})}{\pi \times (44,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = \mathbf{376 \text{ m s}^{-1}}.$$

(iii) Die *mittlere Relativgeschwindigkeit* von  $\text{CO}_2$ -Molekülen bei 20 °C ist

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{c} = \sqrt{2} \times (376 \text{ m s}^{-1}) = \mathbf{531 \text{ m s}^{-1}}.$$

**L1.2.6a** Die Stoßzahl  $z$  ist in Gl. (1.20b) mit  $z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} p / kT$  definiert, wobei die mittlere Relativgeschwindigkeit zweier Moleküle der gleichen Masse durch Gl. (1.19a),  $\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{c}$ , und die mittlere Geschwindigkeit wiederum durch Gl. (1.17),  $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , gegeben ist. Aus Tab. 1.2 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir für  $\text{H}_2$ -Moleküle einen Stoßquerschnitt von  $\sigma = 0,27 \text{ nm}^2$ . Nun können wir die Stoßzahl berechnen:

$$\begin{aligned} z &= \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT} = \frac{\sigma p}{kT} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\ &= \frac{(0,27 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{\pi \times (2 \times 1,0079 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &= \mathbf{1,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}}, \end{aligned}$$

wobei wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  und  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  verwendet haben. Beachten Sie die Umrechnung des Stoßquerschnitts  $\sigma$  von  $\text{nm}^2$  in die Einheit  $\text{m}^2$ :  $1 \text{ nm}^2 = (1 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2 = 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ .

**L1.2.7a** Die Stoßzahl  $z$  ist in Gl. (1.20b) mit  $z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} p / kT$  definiert, wobei die mittlere Relativgeschwindigkeit zweier Moleküle der gleichen Masse durch Gl. (1.19a),  $\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\bar{c}$ , und die mittlere Geschwindigkeit wiederum durch Gl. (1.17),  $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , gegeben ist. Die mittlere freie Weglänge ist durch Gl. (1.22) gegeben,  $\lambda = kT/\sigma p$ .

(i) Für die *mittlere Geschwindigkeit* der  $\text{N}_2$ -Moleküle finden wir

$$\bar{c} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{\pi \times (2 \times 14,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = \mathbf{475 \text{ m s}^{-1}}.$$

- (ii) Den Stoßquerschnitt  $\sigma$  berechnen wir aus dem gegebenen Stoßdurchmesser  $d$  gemäß  $\sigma = \pi d^2 = \pi \times (395 \times 10^{-9} \text{ m})^2 = 4,90 \dots \times 10^{-19} \text{ m}^2$ . Mit diesem Wert ergibt sich für die *mittlere freie Weglänge*

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} = \frac{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{(4,90 \dots \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})} = 82,9 \times 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{82,9 \text{ nm}}.$$

Dabei haben wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  und  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  verwendet.

- (iii) Für die *Stoßzahl*  $z$  erhalten wir

$$\begin{aligned} z &= \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT} = \frac{\sigma p}{kT} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\ &= \frac{(4,90 \dots \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{\pi \times (2 \times 14,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &= \mathbf{8,10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}. \end{aligned}$$

Alternativ könnten wir zur Berechnung der Stoßzahl auch Gl. (1.21),  $\lambda = \bar{c}_{\text{rel}}/z$ , verwenden, umgestellt nach  $z = \bar{c}_{\text{rel}}/\lambda$ :

$$z = \frac{\bar{c}_{\text{rel}}}{\lambda} = \frac{\sqrt{2} \bar{c}}{\lambda} = \frac{\sqrt{2} \times (475 \text{ m s}^{-1})}{82,9 \times 10^{-9} \text{ m}} = \mathbf{8,10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}.$$

- L1.2.8a** Für das Volumen  $V$  und den Radius  $r$  eines kugelförmigen Behälters gilt

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{bzw.} \quad r = \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3}.$$

Wenn wir das Volumen über den Durchmesser  $d = 2r$  ausdrücken, ergibt sich  $V = \frac{1}{6} \pi d^3$ , und nach Umstellen können wir damit den Durchmesser des Kolbens berechnen:

$$d = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} = \left( \frac{6 \times 100 \text{ cm}^3}{\pi} \right)^{1/3} = 5,75 \dots \text{ cm}.$$

Die mittlere freie Weglänge ist durch Gl. (1.22) gegeben,  $\lambda = kT/\sigma p$ . Für den Druck  $p$ , bei welchem der Durchmesser  $d$  mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  vergleichbar wird, gilt

$$p = \frac{kT}{\sigma d} = \frac{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{(0,36 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (5,75 \dots 10^{-2} \text{ m})} = \mathbf{0,20 \text{ Pa}}.$$

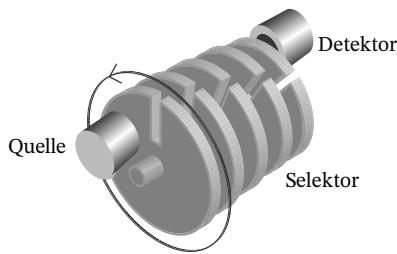
Beachten Sie die Umrechnung der Einheit des Durchmessers von der Einheit Zentimeter (cm) in Meter (m).

- L1.2.9a** Die mittlere freie Weglänge ist durch Gl. (1.22) gegeben,  $\lambda = kT/\sigma p$ . Mit den in der Aufgabenstellung gegebenen Werten erhalten wir

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} = \frac{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (217 \text{ K})}{(0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (0,05 \times 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})} = 1,4 \times 10^{-6} \text{ m} = \mathbf{1,4 \mu\text{m}}.$$

## Schwerere Aufgaben

- S1.2.1** Die beschriebene Versuchsanordnung besteht aus einer Reihe von Scheiben, die auf einer gemeinsamen Achse montiert sind. In jeder der Scheiben befindet sich ein enger radialer Schlitz, der bei zwei aufeinander folgenden Scheiben um einen bestimmten Winkel versetzt ist. Diese Apparatur wird nun mit konstanter Geschwindigkeit in Rotation versetzt.



Wir stellen uns nun vor, dass sich ein Molekül mit einer bestimmten Geschwindigkeit entlang der Rotationsachse des Apparates (d. h. in  $x$ -Richtung) bewegt, sodass es den Schlitz in der ersten Scheibe passieren kann. Bis das Molekül die zweite Scheibe erreicht, wird sich deren Schlitz weiter gedreht haben, und das Molekül kann nur dann passieren, wenn dessen Geschwindigkeit so gestaltet ist, dass es die zweite Scheibe genau in dem Moment erreicht, wenn deren Schlitz entlang seines Pfades liegt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass nur Moleküle, die sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit in  $x$ -Richtung bewegen (innerhalb einer gewissen Toleranz, die mit der Breite des Schlitzes zusammenhängt), die zweite Scheibe passieren können. Die gewünschte Geschwindigkeit lässt sich über die Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben einstellen, sowie durch die Wahl des Winkels, mit der die Schlitz aufeinander folgender Scheiben gegeneinander versetzt sind.

Die Winkelgeschwindigkeit der Scheiben ist  $2\pi\nu$  rad s<sup>-1</sup>, sodass sich die Scheiben innerhalb einer Zeit  $t$  um einen Winkel von  $\theta = 2\pi\nu t$  drehen. Wenn wir den Abstand zwischen den einzelnen Scheiben mit  $d$  bezeichnen, wird ein Molekül mit der gerichteten Geschwindigkeit  $v_x$  eine Zeit  $t = d/v_x$  benötigen, um von einer Scheibe zur nächsten zu gelangen. Wenn der zweite Schlitz in einem Winkel  $\alpha$  relativ zum ersten Schlitz liegt, wird das Molekül nur dann den zweiten Schlitz passieren können, wenn

$$2\pi\nu \left( \frac{d}{v_x} \right) = \alpha \quad \text{und somit} \quad v_x = \frac{2\pi\nu d}{\alpha}$$

gilt. Wenn wir den Winkel  $\alpha$  in Grad ausdrücken, mit  $\alpha = \pi(\alpha^\circ/180^\circ)$ , wird daraus

$$v_x = \frac{2\pi\nu d}{\pi(\alpha^\circ/180^\circ)} = \frac{360^\circ \nu d}{\alpha^\circ}.$$

Mit den angegebenen Werten erhalten wir für die gerichtete Geschwindigkeit der Moleküle

$$v_x = \frac{360^\circ \nu d}{\alpha^\circ} = \frac{360^\circ \nu (0,01 \text{ m})}{2^\circ} = 180\nu(0,01 \text{ m}).$$

Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für ein eindimensionales System ist durch Gl. (1.11) gegeben:

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}.$$

Wir nehmen an, dass die Angaben zur Intensität des Molekularstrahls zu dieser Verteilungsfunktion  $f(v_x)$  proportional sind,  $I \propto f(v_x) = Af(v_x)$ . Da wir die Proportionalitätskonstante  $A$  nicht kennen und die Variation der Intensität mit  $v_x$  untersucht werden soll, ist es an dieser Stelle hilfreich zu logarithmieren; wir erhalten

$$\ln I = \ln[Af(v_x)] = \ln A + \ln \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} - \frac{mv_x^2}{2kT}.$$

Bei einer Auftragung von  $\ln I$  gegen  $v_x$  sollte sich eine Gerade mit der Steigung  $-m/2kT$  ergeben; die entsprechende Wertetabelle sowie die grafische Auftragung (Abb. 1.4) sind nachfolgend gezeigt.

$\nu/\text{Hz}$	$v_x/\text{m s}^{-1}$	$v_x^2/(10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2})$	$I/(40 \text{ K})$	$\ln I/(40 \text{ K})$	$I/(100 \text{ K})$	$\ln I/(100 \text{ K})$
20	36	0,13	0,846	-0,167	0,592	-0,524
40	72	0,52	0,513	-0,667	0,485	-0,724
80	144	2,07	0,069	-2,674	0,217	-1,528
100	180	3,24	0,015	-4,200	0,119	-2,129
120	216	4,67	0,002	-6,215	0,057	-2,865

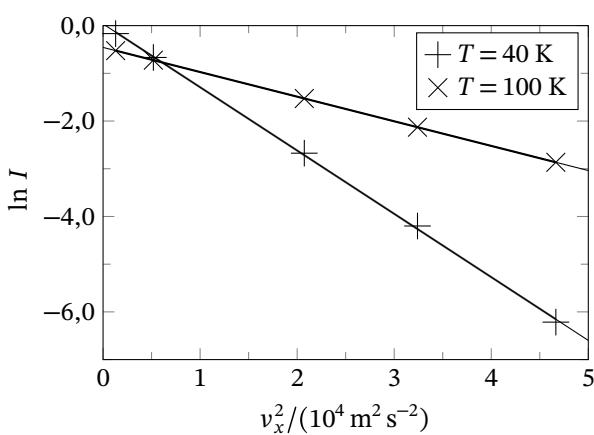


Abb. 1.4

Die Wertepaare liegen für die beiden untersuchten Temperaturen jeweils auf einer Geraden, mit einer Steigung von  $-1,33$  bei  $40 \text{ K}$  bzw.  $-0,516$  bei  $100 \text{ K}$ .

Um zu überprüfen, ob diese Daten durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden können, berechnen wir die theoretisch erwartete Steigung bei  $40 \text{ K}$ :

$$-\frac{m}{2kT} = -\frac{M}{2RT} = -\frac{83,80 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{2 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (40 \text{ K})} = -1,26 \times 10^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2,$$

wobei wir  $R = N_A k$  verwendet haben. Die erwartete Steigung ist daher  $-1,26$ , in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Bei  $100 \text{ K}$  ist die theoretisch erwartete Steigung

$$-\frac{83,80 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{2 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (100 \text{ K})} = -5,04 \times 10^{-5} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2.$$

Wir sehen, dass auch in diesem Fall die theoretisch berechnete Steigung von  $-0,504$  in guter Übereinstimmung zum experimentell ermittelten Wert steht.

**S1.2.3** Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für eindimensionale Systeme ist durch Gl. (1.11) gegeben,

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}.$$

Zunächst formulieren wir unter Verwendung von Gl. (1.14),  $\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv$ , einen Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit. Im hier vorliegenden Fall ist dies

$$\langle v_x \rangle = \int_0^\infty v_x \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv.$$

Zur Lösung des Integrals greifen wir auf das Standardintegral G2 aus dem Anhang des Lehrbuchs zurück:

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

Mit  $a = m/2kT$  ergibt sich für die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \langle v_x \rangle = \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{2(m/2kT)} \right) = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}.$$

Nachdem der Molekularstrahl den Selektor passiert hat, ist  $f(v_x)$  gleich null für alle  $v_x > \bar{c}$  (Gasmoleküle mit diesen Geschwindigkeiten werden *nicht* durchgelassen). Die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird dadurch verändert, und wir müssen die Funktion erneut normieren, sodass

$$K_x \int_0^{\bar{c}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = 1$$

gilt. Dieses Integral lässt sich am einfachsten mithilfe mathematischer Software lösen; als Ergebnis erhalten wir

$$\int_0^{\bar{c}} e^{-mv_x^2/2kT} dv = \left( \frac{\pi kT}{2m} \right)^{1/2} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right),$$

wobei  $\operatorname{erf}(x)$  die *Fehlerfunktion* ist. Die neu normierte Verteilungsfunktion lautet daher

$$f_{\text{neu}}(v_x) = \left( \frac{2m}{\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)} e^{-mv_x^2/2kT}.$$

Auf dieser Grundlage lässt sich die neue mittlere Geschwindigkeit berechnen; auch in diesem Fall ist es hilfreich, hierfür mathematische Software zu nutzen. Beachten Sie, dass die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$  als neue obere Integrationsgrenze verwendet wird. Für die neue mittlere Geschwindigkeit erhalten wir

$$\begin{aligned} \bar{c}_{\text{neu}} &= \left( \frac{2m}{\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)} \int_0^{\bar{c}} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \\ &= (1 - e^{1/4\pi}) \left( \frac{2kT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)} = (1 - e^{1/4\pi}) 2 \overbrace{\left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}}^{\bar{c}} \frac{1}{\operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)} \\ &= (1 - e^{1/4\pi}) 2\bar{c} \frac{1}{\operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)}. \end{aligned}$$

Die numerische Lösung der Fehlerfunktion lautet  $\bar{c}_{\text{neu}} \approx 0,493 \bar{c}$ .

**S1.2.5** Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für dreidimensionale Systeme ist durch Gl. (1.12) gegeben,

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv_x^2/2RT},$$

wobei  $M$  die Molmasse ist. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist durch Gl. (1.18) gegeben,  $c^* = (2RT/M)^{1/2}$ . Wenn das Intervall der Geschwindigkeiten  $\Delta v$  eng ist, entspricht der Anteil der Moleküle, deren Geschwindigkeiten in einem Bereich mit dem Zentrum bei  $c^*$  liegen, in guter Näherung  $f(c^*)\Delta v$ . Der gesuchte Anteil an Molekülen, deren Geschwindigkeiten in einem Bereich  $\Delta v$  mit dem Zentrum bei  $n \times c^*$  liegen, ist somit durch

$$\frac{f(n \times c^*)\Delta v}{f(c^*)\Delta v} = \frac{(n \times c^*)^2}{c^{*2}} \frac{e^{-M(n^2-1)/2RT}}{e^{-Mc^{*2}/2RT}} = n^2 e^{-Mc^{*2}(n^2-1)/2RT}$$

gegeben. Bei der Bildung des Verhältnisses kürzen sich sämtliche Terme in  $f(v)$  heraus, die Multiplikatoren der Exponentialfunktion sind, mit Ausnahme von  $v^2$ . Wenn wir in diesem Ausdruck die

Größe  $c^*$  durch  $(2RT/M)^{1/2}$  ersetzen (d. h., wenn wir Gl. (1.18) einsetzen), erhalten wir schließlich ein übersichtlicheres Ergebnis:

$$\frac{f(n \times c^*) \Delta v}{f(c^*) \Delta v} = n^2 e^{-M c^{*2} (n^2 - 1) / 2RT} = n^2 e^{-M (2RT/M) (n^2 - 1) / 2RT} = n^2 e^{(1-n^2)}.$$

Für  $n = 3$  liefert dieser Ausdruck  $3,02 \times 10^{-3}$ , und für  $n = 4$  erhalten wir  $4,89 \times 10^{-6}$ . Anhand dieser Zahlenwerte können wir erkennen, dass nur sehr wenige Moleküle ein Vielfaches der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $c^*$  besitzen.

**S1.2.7** Damit ein Objekt (egal, ob es sich um ein Raumschiff oder um ein Molekül handelt) die Gravitation der Erde überwinden kann, muss es eine hinreichend große kinetische Energie besitzen; der Betrag der Energie muss mindestens der gravitationsbedingten potenziellen Energie des Objektes an der Erdoberfläche entsprechen. Das Gravitationspotenzial zwischen zwei Objekten mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$ , die sich im Abstand  $r$  zueinander befinden, ist

$$V = -\frac{Gm_1 m_2}{r},$$

wobei  $G$  die (universelle) Gravitationskonstante ist. Für ein Objekt mit der Masse  $m$  an der Erdoberfläche ist das Gravitationspotenzial durch

$$V = -\frac{GmM}{R}$$

gegeben, wobei wir hier mit  $M$  die Masse der Erde und mit  $R$  den Radius unseres Planeten bezeichnen. Anhand dieses Ausdrucks können wir erkennen, dass das Potenzial an der Erdoberfläche gleich groß ist wie im imaginären Fall, wenn die Masse der Erde an einem Punkt im Abstand ihres Radius konzentriert wäre.

Während sich eine Masse von der Erdoberfläche entfernt, nimmt ihre potenzielle Energie stetig zu, d. h. sie wird weniger negativ; bei sehr großen Distanzen geht sie schließlich gegen null. Diese Änderung der potenziellen Energie muss vollständig in kinetische Energie umgewandelt werden, damit eine Masse die Gravitation überwinden kann. Eine Masse  $m$ , die sich mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, besitzt die kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2$ ; diese Geschwindigkeit entspricht der *Fluchtgeschwindigkeit*  $v_e$ , wenn

$$\frac{1}{2}mv_e^2 = \frac{GmM}{R} \quad \text{und somit} \quad v_e = \sqrt{\frac{2GM}{R}} \quad (\text{G1.4})$$

gilt. Der Term unter der Quadratwurzel hängt folgendermaßen mit der Beschleunigung des freien Falls,  $g$ , zusammen: Eine Masse  $m$  an der Erdoberfläche erfährt aufgrund der Gravitation eine Kraft, die  $GMm/R^2$  entspricht. (Beachten Sie, dass diese Kraft proportional zu  $R^{-2}$  ist.) Diese Kraft beschleunigt die Masse in Richtung Erdoberfläche, und wir schreiben dafür (wie gewohnt)  $F = mg$ . Wenn wir die beiden Ausdrücke für die Kraft gleichsetzen, erhalten wir

$$\frac{GMm}{R^2} = mg \quad \text{und somit} \quad \frac{GM}{R} = gR.$$

Wenn wir nun den Ausdruck für  $GM/R$  in die Beziehung für  $v_e$  einsetzen, erhalten wir

$$v_e = \sqrt{\frac{2GM}{R}} = \sqrt{2Rg}.$$

Wir sehen, dass die Fluchtgeschwindigkeit  $v_e$  sowohl eine Funktion des Erdradius  $R$  als auch der Beschleunigung des freien Falls  $g$  ist.

(a) Der Radius der Erde ist  $6,37 \times 10^6$  m und  $g = 9,81$  m s $^{-2}$ , daher ist die Fluchtgeschwindigkeit

$$v_e(\text{Erde}) = \sqrt{2Rg} = \sqrt{2 \times (6,37 \times 10^6 \text{ m}) \times (9,81 \text{ m s}^{-2})} = 1,12 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}.$$

- (b) Für den Mars wird in der Aufgabenstellung keine Angabe zur Beschleunigung des freien Falls gemacht; allerdings folgt aus Gl. (G1.4), dass  $g = GM/R^2$  gilt, und somit

$$\frac{g(\text{Mars})}{g(\text{Erde})} = \frac{M(\text{Mars})}{M(\text{Erde})} \left( \frac{R(\text{Erde})}{R(\text{Mars})} \right)^2.$$

Die Beschleunigung des freien Falls auf dem Mars können wir daher aus den übrigen Angaben berechnen:

$$\begin{aligned} g(\text{Mars}) &= g(\text{Erde}) \frac{M(\text{Mars})}{M(\text{Erde})} \left( \frac{R(\text{Erde})}{R(\text{Mars})} \right)^2 \\ &= (9,81 \text{ m s}^{-2}) \times (0,108) \times \left( \frac{6,37 \times 10^6 \text{ m}}{3,38 \times 10^6 \text{ m}} \right) = 3,76 \dots \text{ m s}^{-2}. \end{aligned}$$

Für Fluchtgeschwindigkeit auf dem Mars erhalten wir daher

$$v_e(\text{Mars}) = \sqrt{2Rg} = \sqrt{2 \times (3,38 \times 10^6 \text{ m}) \times (3,76 \dots \text{ m s}^{-2})} = 5,04 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}.$$

Die mittlere Geschwindigkeit von Molekülen ist durch Gl. (1.17),  $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , gegeben. Diesen Ausdruck können wir geeignet umstellen, um die Temperatur zu erhalten, bei der die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle gerade der Fluchtgeschwindigkeit  $v_e$  entspricht:

$$T = \frac{v_e^2 \pi M}{8R}.$$

Für  $\text{H}_2$ -Moleküle auf der Erde liefert diese Gleichung

$$T = \frac{(1,12 \times 10^4 \text{ m s}^{-1})^2 \times \pi \times (2 \times 1,0079 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 1,19 \times 10^4 \text{ K}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für alle drei in der Aufgabenstellung genannten Gase auf beiden Planeten aufgelistet.

Planet	$v_e / \text{m s}^{-1}$	$T/10^4 \text{ K} (\text{H}_2)$	$T/10^4 \text{ K} (\text{He})$	$T/10^4 \text{ K} (\text{O}_2)$
Erde	$1,12 \times 10^4$	1,19	2,36	18,9
Mars	$5,04 \times 10^3$	0,242	0,481	3,84

Der Anteil der Moleküle, die sich mit größeren Geschwindigkeiten als der Fluchtgeschwindigkeit bewegen, lässt sich aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung durch Integration zwischen  $v_e$  und  $\infty$  ermitteln:

$$\text{Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten } \geq v_e = F = \int_{v_e}^{\infty} 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} dv$$

Dieses Integral lässt sich am einfachsten unter Zuhilfenahme mathematischer Software lösen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die Anteile  $F$  für die drei genannten Gasmoleküle aufgelistet; ein Eintrag von null bedeutet, dass der Anteil innerhalb der Genauigkeit dieser automatisierten Berechnung gleich null ist.

Planet	$T/\text{K}$	$F(\text{H}_2)$	$F(\text{He})$	$F(\text{O}_2)$
Erde	240	0	0	0
—	1500	$1,49 \times 10^{-4}$	$9,52 \times 10^{-9}$	0
Mars	240	$1,12 \times 10^{-5}$	$5,09 \times 10^{-11}$	0
—	1500	0,025	$4,31 \times 10^{-2}$	$4,61 \times 10^{-14}$

Diese Ergebnisse zeigen, dass leichtere Moleküle grundsätzlich eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen, die Atmosphäre zu verlassen (denn sie bewegen sich im Mittel schneller); außerdem erkennen wir, dass eine Temperaturerhöhung diese Wahrscheinlichkeit erhöht (denn dadurch erhöht sich auch die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle). Aufgrund der geringeren Fluchtgeschwindigkeit ist es für leichte Moleküle einfacher, die Atmosphäre des Planeten Mars zu verlassen als die Erdatmosphäre, und für schwerere Moleküle ist es nahezu unmöglich, den Gravitationsbereich der Erde zu verlassen.

**S1.2.9** Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für dreidimensionale Systeme ist durch Gl. (1.12) gegeben,

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv_x^2/2RT},$$

wobei  $M$  die Molmasse ist. Der Anteil der Moleküle, die sich mit Geschwindigkeiten zwischen  $v_1$  und  $v_2$  bewegen, lässt sich aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung durch Integration zwischen diesen beiden Geschwindigkeiten ermitteln (der Einsatz mathematischer Software ist dabei hilfreich):

$$\text{Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen } v_1 \text{ und } v_2 = \int_{v_1}^{v_2} 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} dv$$

Bei 300 K finden wir für Sauerstoff mit  $M(O_2) = 2 \times 16,00 \text{ g mol}^{-1}$  einen Anteil von **0,0722**, und bei 1000 K ist dieser Anteil **0,0134**.

**S1.2.11** Die Stoßzahl  $z$  ist in Gl. (1.20b) mit  $z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} p / kT$  definiert, wobei die mittlere Relativgeschwindigkeit zweier Moleküle der gleichen Masse durch Gl. (1.19a),  $\bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2\bar{c}}$ , und die mittlere Geschwindigkeit wiederum durch Gl. (1.17),  $\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ , gegeben ist.

Zusammengefasst ergibt sich für die Stoßzahl

$$\begin{aligned} z &= \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT} = \frac{\pi(2r)^2}{kT} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \times \frac{nRT}{V} \\ &= \pi(2r)^2 \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \times \frac{nN_A}{V}, \end{aligned}$$

wobei wir die Beziehung  $R = N_A k$  verwendet haben. Einsetzen der gegebenen Werte ergibt für die Stoßzahl der CH<sub>4</sub>-Moleküle

$$\begin{aligned} z &= \pi(2 \times [0,38 \times 10^{-9} \text{ m}])^2 \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{\pi \times (16,0416 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &\quad \times \frac{(0,1 \text{ mol}) \times (6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= \mathbf{9,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}}. \end{aligned}$$

## 1.3 Reale Gase

### Diskussionsfragen

**D1.3.1** Wir betrachten drei unterschiedliche Temperaturbereiche:

1.  $T < T_B$ : Bei sehr niedrigen Temperaturen zeigen alle Gase einen Kompressionsfaktor  $Z \approx 1$ . Bei hohen Drücken ist  $Z > 1$ ; das bedeutet, dass ihr molares Volumen größer ist als das molare Volumen

eines idealen Gases; unter diesen Bedingungen sind abstoßende Wechselwirkungen dominant. Bei moderaten Drücken ist für die meisten Gase  $Z < 1$ ; unter diesen Bedingungen sind anziehende Kräfte dominant, und das molare Volumen nimmt einen geringeren Wert an, als wir für ein ideales Gas erwarten würden.

2.  $T \approx T_B$ : Wenn der Druck gering ist, finden wir  $Z \approx 1$ ; bei moderaten Drücken liegt der Wert etwas unterhalb von 1, und bei hohen Drücken ist er deutlich größer als 1. Dies lässt darauf schließen, dass bei niedrigen bis moderaten Drücken ein Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften existiert. Die abstoßenden Wechselwirkungen dominieren jedoch, sobald der Druck erhöht wird, denn die Gasmoleküle werden auf engem Raum sehr dicht zusammen gepresst.
3.  $T > T_B$ : Unter diesen Bedingungen finden wir bei allen Drücken  $Z > 1$ , denn die Stoßfrequenz der Moleküle nimmt mit der Temperatur zu.

**D1.3.3** Die *Van-der-Waals-Gleichung* (Gl. (1.27a)) „korrigiert“ die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)), indem sowohl anziehende als auch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eines realen Gases berücksichtigt werden; in Abschn. 1.3.2 des Lehrbuchs finden Sie eine ausführlichere Erklärung.

Die *Berthelot-Gleichung* berücksichtigt das Eigenvolumen der Moleküle in ähnlicher Weise wie die Van-der-Waals-Gleichung; allerdings ist hier der Term, der die anziehenden Wechselwirkungen berücksichtigt, so modifiziert, dass der Einfluss der Temperatur ebenfalls berücksichtigt wird. Experimentell findet man, dass der Van-der-Waals-Parameter  $a$  mit steigender Temperatur kleiner wird. Auf der Grundlage theoretischer Überlegungen (siehe Fokus 14 des Lehrbuchs) würden wir ebenfalls erwarten, dass anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen mit steigender Temperatur schwächer werden. Diese Variation der anziehenden Wechselwirkungen mit der Temperatur wird in der Berthelot-Gleichung berücksichtigt, indem der Van-der-Waals-Parameter  $a$  durch  $a/T$  ersetzt wird.

### Leichte Aufgaben

**L1.3.1a** Die Van-der-Waals-Zustandsgleichung in Abhängigkeit vom Volumen ist in Gl. (1.27a) gegeben,  $p = nRT/(V - b) - an^2/V^2$ . Die Van-der-Waals-Koeffizienten  $a$  und  $b$  für Ethan sind in Tab. 1.6 im Anhang des Lehrbuchs mit  $a = 5,507 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 6,51 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  angegeben.

- (i) Bei  $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $V = 22,414 \text{ dm}^3$ ,  $n = 1,0 \text{ mol}$  ist der Druck

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{(22,414 \text{ dm}^3) - (1,0 \text{ mol}) \times (6,51 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} \\ &\quad - \frac{(5,507 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}) \times (1,0 \text{ mol})^2}{(22,414 \text{ dm}^3)^2} \\ &= \mathbf{0,99 \text{ atm}} . \end{aligned}$$

- (ii) Bei  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $V = 100 \text{ cm}^3 = 0,100 \text{ dm}^3$ ,  $n = 1,0 \text{ mol}$  ist der Druck

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1000 \text{ K})}{(0,100 \text{ dm}^3) - (1,0 \text{ mol}) \times (6,51 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} \\ &\quad - \frac{(5,507 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}) \times (1,0 \text{ mol})^2}{(0,100 \text{ dm}^3)^2} \\ &= \mathbf{1,8 \times 10^3 \text{ atm}} . \end{aligned}$$

**L1.3.2a** Wir benötigen folgende Umrechnungsfaktoren:

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}, \quad 1 \text{ dm}^6 = (10^{-1} \text{ m})^6 = 10^{-6} \text{ m}^6, \quad 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Folglich ist

$$\begin{aligned} a &= (0,751 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}) \times \frac{1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^6}{1 \text{ dm}^6} = 7,61 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \\ &= 7,61 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} = \mathbf{7,61 \times 10^{-2} \text{ kg m}^5 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-2}} \end{aligned}$$

und

$$b = (0,0226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ dm}^3} = \mathbf{2,26 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

**L1.3.3a** Wir verwenden die Definition  $Z = V_m / V_m^\circ$  aus Gl. (1.23), wobei  $V_m$  das tatsächliche Molvolumen des Gases und  $V_m^\circ$  das Molvolumen des *idealen* Gases unter den gleichen Bedingungen ist. Dieses Volumen berechnen wir aus der Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.4), gemäß  $V_m^\circ = RT/p$ . Für den Kompressionsfaktor gilt  $Z = pV_m/RT$  (Gl. (1.24)).

- (i) Weil  $V_m$  um 12 % kleiner ist als das Molvolumen des idealen Gases, folgt  $V_m = V_m^\circ(1 - 0,12) = 0,88V_m^\circ$ . Nun können wir den Kompressionsfaktor  $Z$  direkt berechnen:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} = \frac{0,88V_m^\circ}{V_m^\circ} = \mathbf{0,88}.$$

- (ii) Aus Gl. (1.24) folgt  $V_m = ZRT/p$ . Das molare Volumen des Gases ist daher

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{ZRT}{p} = \frac{0,88 \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (250 \text{ K})}{15 \text{ atm}} \\ &= \mathbf{1,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Der Kompressionsfaktor ist  $Z < 1$ . Wegen  $V_m < V_m^\circ$  dominieren die anziehenden Kräfte.

**L1.3.4a** Wir bestimmen zunächst die Stoffmenge des Gases aus seiner Masse, dann berechnen wir mithilfe der Van-der-Waals-Gleichung den Druck bei der herrschenden Temperatur. Die Anfangsbedingungen (300 K und 100 atm) sind für die Berechnung nicht notwendig.

Die Van-der-Waals-Zustandsgleichung in Abhängigkeit vom Volumen ist in Gl. (1.27a) gegeben,  $p = nRT/(V - b) - an^2/V^2$ . Die Molmasse von Stickstoff ist  $M(\text{N}_2) = 2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1} = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$ , und die Stoffmenge ist daher

$$n = m/M = (92,4 \text{ kg})/(0,02802 \text{ kg mol}^{-1}) = 3,29 \dots \times 10^3 \text{ mol}.$$

Zur Berechnung des Drucks verwenden wir nun Gl. (1.27a) und beachten dabei, das Volumen in der Einheit  $\text{dm}^3$  anzugeben ( $V = 1,000 \text{ m}^3 = 1,000 \times 10^3 \text{ dm}^3$ ):

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{(3,29 \dots \times 10^3 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (500 \text{ K})}{(1,000 \times 10^3 \text{ dm}^3) - (3,29 \dots \times 10^3 \text{ mol}) \times (0,0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} \\ &\quad - \frac{(1,352 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}) \times (3,29 \dots \times 10^3 \text{ mol})^2}{(1,000 \times 10^3 \text{ dm}^3)^2} \\ &= \mathbf{140 \text{ atm}}. \end{aligned}$$

**L1.3.5a**

- (i) Den Druck berechnen wir zunächst aus der Zustandsgleichung des idealen Gases Gl. (1.4), umgestellt nach  $p = nRT/V$ :

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{(10,0 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times ([27 + 273,15] \text{ K})}{4,860 \text{ dm}^3} \\ &= \mathbf{50,7 \text{ atm}}. \end{aligned}$$

- (ii) Die Van-der-Waals-Zustandsgleichung in Abhängigkeit vom Volumen ist in Gl. (1.27a) gegeben,  $p = nRT/(V - b) - an^2/V^2$ . Wenn wir den Druck auf dieser Grundlage berechnen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\
 &= \frac{(10,0 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times ([27 + 273,15] \text{ K})}{(4,860 \text{ dm}^3) - (10,0 \text{ mol}) \times (0,0651 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} \\
 &\quad - \frac{(5,507 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}) \times (10,0 \text{ mol})^2}{(4,860 \text{ dm}^3)^2} \\
 &= 35,2 \dots \text{ atm} = \mathbf{35,2 \text{ atm}}.
 \end{aligned}$$

Der Kompressionsfaktor  $Z$  in Abhängigkeit vom molaren Volumen und vom Druck ist durch Gl. (1.24) gegeben,  $Z = pV_m/RT$ . Mit dem molaren Volumen  $V_m = V/n$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT} \\
 &= \frac{(35,2 \dots \text{ atm}) \times (4,860 \text{ dm}^3)}{(10,0 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300,15 \text{ K})} = \mathbf{0,695}.
 \end{aligned}$$

**L1.3.6a** Die Beziehungen zwischen den kritischen Größen und den Van-der-Waals-Koeffizienten sind durch Gl. (1.28) gegeben:

$$V_{\text{krit}} = 3b, \quad p_{\text{krit}} = \frac{a}{17b^2}, \quad T_{\text{krit}} = \frac{8a}{27Rb}.$$

Alle drei kritischen Konstanten sind in der Aufgabenstellung angegeben, daher fällt uns die Lösung nicht schwer: jedes beliebige Paar dieser Beziehungen ist hinreichend, um die Werte von  $a$  und  $b$  zu berechnen. Es ist nützlich, für die Gaskonstante  $R = 8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  zu verwenden und die Volumina in der Einheit  $\text{dm}^3$  anzugeben.

Wenn wir beispielsweise die Beziehungen für  $V_{\text{krit}}$  und  $p_{\text{krit}}$  verwenden, lassen sich die Van-der-Waals-Koeffizienten wie folgt bestimmen:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{krit}} &= 3b \quad \text{und somit} \quad b = V_{\text{krit}}/3 = (0,0987 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})/3 = 0,0329 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \\
 p_{\text{krit}} &= \frac{a}{27b^2} = \frac{a}{27(V_{\text{krit}}/3)^2} \quad \text{und somit} \quad a = 27(V_{\text{krit}}/3)^2 p_{\text{krit}}. \\
 a &= 27(V_{\text{krit}}/3)^2 p_{\text{krit}} = 27([0,0987 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}]/3)^2 \times (45,6 \text{ atm}) \\
 &= 1,33 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}.
 \end{aligned}$$

Insgesamt haben wir drei verschiedene Möglichkeiten, zwei der oben genannten Beziehungen zur Bestimmung von  $a$  und  $b$  heranzuziehen, wobei wir allerdings jedes Mal abweichende Werte erhalten. Für den Van-der-Waals-Parameter  $a$  erhalten wir die Zahlenwerte 1,33, 1,74 bzw. 2,26, und somit einen Mittelwert von **1,78 atm dm<sup>6</sup> mol<sup>-2</sup>**. Für den Van-der-Waals-Parameter  $b$  erhalten wir die Zahlenwerte 0,0329, 0,0329 bzw. 0,0429, und somit einen Mittelwert von **0,0362 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>**.

In Abschn. 1.3.2a des Lehrbuchs wird erklärt, dass  $b = 4V_{\text{Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}} N_A$  gilt, wobei  $V_{\text{Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}}$  das durch ein einzelnes Molek\ddot{u}l eingenommene Volumen ist. Wenn wir die Moleküle näherungsweise als kugelförmig annehmen, können wir dieses Volumen über den Radius  $r$  als  $4\pi r^3/3$  ausdrücken, und es folgt  $r = (3b/16\pi N_A)^{1/3}$ . Mithilfe dieser Beziehung und dem zuvor bestimmten Mittelwert von  $b$  erhalten wir für den Radius der Moleküle

$$r = \left( \frac{3b}{16\pi N_A} \right)^{1/3} = \left( \frac{3 \times (0,0362 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})}{16\pi \times (6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \right)^{1/3} = 1,53 \times 10^{-9} \text{ dm} = \mathbf{153 \text{ pm}}.$$

**L1.3.7a**

- (i) In Abschn. 1.3.1b des Lehrbuchs haben wir erklärt, dass bei der Boyle-Temperatur  $Z = 1$  und  $dZ/dp = 0$  ist; die letztgenannte Bedingung ergibt sich daraus, dass der zweite Virialkoeffizient  $B$  bei dieser Temperatur null wird:  $B = 0$ . Unsere Aufgabe besteht nun zunächst darin, eine Beziehung zwischen den Van-der-Waals-Koeffizienten und den Virialkoeffizienten zu finden. Ausgangspunkt hierfür sind die Ausdrücke für das Produkt  $pV_m$ , die wir aus den Gln. (1.27b) und (1.25b) erhalten:

$$\text{Van der Waals: } p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{und somit} \quad pV_m = \frac{RTV_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m}$$

$$\text{Virial:} \quad pV_m = RT \left( 1 - \frac{B}{V_m} \right)$$

Den Ausdruck für  $pV_m$  aus der Van-der-Waals-Gleichung stellen wir nun um, indem wir den Zähler und den Nenner des ersten Terms durch  $V_m$  dividieren; wir erhalten

$$pV_m = \frac{RT}{(1 - b/V_m)} - \frac{a}{V_m}.$$

So lange  $b/V_m \ll 1$  ist, können wir die Reihenentwicklung  $(1 - x)^{-1} \approx 1 + x$  ansetzen. Das ergibt

$$pV_m = RT(1 + b/V_m) - \frac{a}{V_m} = RT \left[ 1 - \frac{1}{V_m} \left( b - \frac{a}{RT} \right) \right].$$

In dieser Form der Gleichung identifizieren wir den zweiten Virialkoeffizienten  $B$  als

$$B = b - \frac{a}{RT}.$$

gilt. Da bei der Boyle-Temperatur  $B = 0 = b - a/RT_B$  gilt, folgt  $T_B = a/Rb$ . Für Chlor entnehmen wir aus Tab. 1.6 im Anhang des Lehrbuchs  $a = 6,260 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  und  $b = 0,0542 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Damit erhalten wir

$$T_B = \frac{a}{Rb} = \frac{6,260 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (5,42 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})}$$

$$= \mathbf{1,41 \times 10^3 \text{ K}}.$$

- (ii) In Abschn. 1.3.2a des Lehrbuchs wird erklärt, dass  $b = 4V_{\text{Molek\"ul}}N_A$  gilt, wobei  $V_{\text{Molek\"ul}}$  das durch ein einzelnes Molek\"ul eingenommene Volumen ist. Wenn wir die Molek\"ule n\"aherungsweise als kugelf\"ormig annehmen, k\"onnen wir dieses Volumen \"uber den Radius  $r$  als  $4\pi r^3/3$  ausdr\"ucken, und es folgt  $r = (3b/16\pi N_A)^{1/3}$ . F\"ur den Radius von  $\text{Cl}_2$ -Molek\"ulen erhalten wir damit

$$r = \left( \frac{3b}{16\pi N_A} \right)^{1/3} = \left( \frac{3 \times (5,42 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})}{16\pi \times (6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \right)^{1/3}$$

$$= 1,75 \times 10^{-9} \text{ dm} = \mathbf{175 \text{ pm}}.$$

**L1.3.8a** Reduzierte Variablen werden in Abh\"angigkeit von den kritischen Gr\"o\sen definiert, siehe Gl. (1.30):

$$p_r = \frac{p}{p_{\text{krit}}}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{\text{krit}}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{krit}}}.$$

Wenn der reduzierte Druck f\"ur zwei Gase (1) und (2) identisch ist, folgt

$$\frac{p_r^{(1)}}{p_{\text{krit}}^{(1)}} = \frac{p_r^{(2)}}{p_{\text{krit}}^{(2)}} \quad \text{und somit} \quad p^{(2)} = \frac{p^{(1)}}{p_{\text{krit}}^{(1)}} \times p_{\text{krit}}^{(2)}.$$

In analoger Weise folgt für die Temperatur

$$T^{(2)} = \frac{T^{(1)}}{T_{\text{krit}}^{(1)}} \times T_{\text{krit}}^{(2)}.$$

Diese Beziehungen können wir nun verwenden, um den Druck und die Temperatur des Gases (2) zu berechnen, dessen Zustand dem eines Gases (1) entspricht (d. h. „korrespondiert“); hierzu müssen uns allerdings die kritischen Größen *beider* beteiligter Gase bekannt sein.

- (i) Aus Tab. 1.5 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir für Wasserstoff  $p_{\text{krit}} = 12,8 \text{ atm}$ ,  $T_{\text{krit}} = 33,23 \text{ K}$ , und für Ammoniak  $p_{\text{krit}} = 111,3 \text{ atm}$ ,  $T_{\text{krit}} = 405,5 \text{ K}$ . Wenn wir  $\text{H}_2$  als Gas (1) und  $\text{NH}_3$  als Gas (2) bezeichnen, lassen sich der Druck und die Temperatur von Ammoniak, die dem Zustand  $p^{(\text{H}_2)} = 1,0 \text{ atm}$  und  $T^{(\text{H}_2)} = 298,15 \text{ K}$  von Wasserstoffgas entsprechen, wie folgt berechnen:

$$p^{(\text{NH}_3)} = \frac{p^{(\text{H}_2)}}{p_{\text{krit}}^{(\text{H}_2)}} \times p_{\text{krit}}^{(\text{NH}_3)} = \frac{1,0 \text{ atm}}{12,8 \text{ atm}} \times (111,3 \text{ atm}) = \mathbf{8,7 \text{ atm}}.$$

$$T^{(\text{NH}_3)} = \frac{T^{(\text{H}_2)}}{T_{\text{krit}}^{(\text{H}_2)}} \times T_{\text{krit}}^{(\text{NH}_3)} = \frac{298,15 \text{ K}}{33,23 \text{ K}} \times (405,5 \text{ K}) = \mathbf{3,6 \times 10^3 \text{ K}}.$$

- (ii) Aus Tab. 1.5 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir für Xenon  $p_{\text{krit}} = 58,0 \text{ atm}$  und  $T_{\text{krit}} = 289,75 \text{ K}$ . Also ist

$$p^{(\text{Xe})} = \frac{p^{(\text{H}_2)}}{p_{\text{krit}}^{(\text{H}_2)}} \times p_{\text{krit}}^{(\text{Xe})} = \frac{1,0 \text{ atm}}{12,8 \text{ atm}} \times (58,0 \text{ atm}) = \mathbf{4,5 \text{ atm}}.$$

$$T^{(\text{Xe})} = \frac{T^{(\text{H}_2)}}{T_{\text{krit}}^{(\text{H}_2)}} \times T_{\text{krit}}^{(\text{Xe})} = \frac{298,15 \text{ K}}{33,23 \text{ K}} \times (289,75 \text{ K}) = \mathbf{2,6 \times 10^3 \text{ K}}.$$

- (iii) Aus Tab. 1.5 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir für Helium  $p_{\text{krit}} = 2,26 \text{ atm}$  und  $T_{\text{krit}} = 5,21 \text{ K}$ . Also ist

$$p^{(\text{He})} = \frac{p^{(\text{H}_2)}}{p_{\text{krit}}^{(\text{H}_2)}} \times p_{\text{krit}}^{(\text{He})} = \frac{1,0 \text{ atm}}{12,8 \text{ atm}} \times (2,26 \text{ atm}) = \mathbf{0,18 \text{ atm}}.$$

$$T^{(\text{He})} = \frac{T^{(\text{H}_2)}}{T_{\text{krit}}^{(\text{H}_2)}} \times T_{\text{krit}}^{(\text{He})} = \frac{298,15 \text{ K}}{33,23 \text{ K}} \times (5,2 \text{ K}) = \mathbf{47 \text{ K}}.$$

**L1.3.9a** Die Van-der-Waals-Zustandsgleichung in Abhängigkeit vom molaren Volumen ist in Gl. (1.27b) gegeben,  $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ . Wir lösen nach  $b$  auf und erhalten

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{und somit} \quad p + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b}$$

$$\text{und somit} \quad \frac{pV_m^2 + a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b} \quad \text{und somit} \quad \frac{V_m^2}{pV_m^2 + a} = \frac{V_m - b}{RT}$$

$$\text{und somit} \quad b = V_m - \frac{RTV_m^2}{pV_m^2 + a}.$$

Einsetzen der Werte ergibt

$$b = V_m - \frac{RTV_m^2}{pV_m^2 + a}$$

$$= (5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) - \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K}) \times (5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}{(3,0 \times 10^6 \text{ Pa}) \times (5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2 + (0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2})}$$

$$= 4,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Dabei haben wir  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  und  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  verwendet.

Der Kompressionsfaktor  $Z$  ist in Gl. (1.23) als  $Z = V_m/V_m^\circ$  definiert, wobei  $V_m$  das tatsächliche Molvolumen ist und  $V_m^\circ$  das Molvolumen des *idealen* Gases unter den gleichen Bedingungen. Dieses Volumen berechnen wir aus der Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.4), gemäß  $V_m^\circ = RT/p$ . Für den Kompressionsfaktor gilt  $Z = pV_m/RT$  (Gl. (1.24)). Einsetzen der Werte ergibt

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{(3,0 \times 10^6 \text{ Pa}) \times (5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})} = \mathbf{0,66}.$$

### Schwerere Aufgaben

**S1.3.1** Die Virialgleichung ist in Gl. (1.25b) gegeben,  $pV_m = RT(1 + B/V_m + \dots)$ . Aus Tab. 1.4 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir für  $\text{N}_2$  bei 273 K den zweiten Virialkoeffizienten  $B = -10,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Molmasse von Stickstoff ist  $M(\text{N}_2) = 2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1} = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$ , daher ist das molare Volumen der Gasprobe

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m/M} = \frac{2,25 \text{ dm}^3}{(4,56 \text{ g})/(28,02 \text{ g mol}^{-1})} = 13,8 \dots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Mithilfe dieses Wertes und der Virialgleichung können wir nun den Druck berechnen. Es ist nützlich, für die Gaskonstante  $R = 8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  zu verwenden und die Volumina in der Einheit  $\text{dm}^3$  anzugeben. Wir erhalten

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right) \\ &= \frac{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{13,8 \dots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} \left( 1 + \frac{-1,05 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{13,8 \dots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} \right) \\ &= \mathbf{1,62 \text{ atm}}. \end{aligned}$$

**S1.3.3** Die Virialgleichung (Gl. (1.25b)) lautet  $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$ . Der Kompressionsfaktor  $Z$  ist in Gl. (1.23) als  $Z = V_m/V_m^\circ$  definiert, wobei  $V_m$  das tatsächliche molare Volumen ist und  $V_m^\circ$  das molare Volumen des idealen Gases unter den gleichen Bedingungen; es gilt  $V_m^\circ = RT/p$ .

Daraus folgt

$$V_m = (RT/p)(1 + B/V_m + C/V_m^2) = V_m^\circ(1 + B/V_m + C/V_m^2)$$

und somit für den Kompressionsfaktor

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}.$$

Um diesen Ausdruck zu evaluieren, verwenden wir näherungsweise das molare Volumen des idealen Gases unter den gleichen Bedingungen für das molare Volumen des realen Gases; wir erhalten

$$V_m^\circ = \frac{RT}{p} = \frac{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{100 \text{ atm}} = 0,224 \dots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Diesen Wert für das molare Volumen verwenden wir nun zur Berechnung des Kompressionsfaktors  $Z$ ; beachten Sie, dass wir hierzu alle Volumina in die Einheit  $\text{dm}^3$  umgerechnet haben:

$$\begin{aligned} Z &= 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \\ &= 1 + \frac{-21,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0,224 \dots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} + \frac{1200 \times 10^{-6} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0,224 \dots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2} = 0,928 \dots = \mathbf{0,929}. \end{aligned}$$

Das molare Volumen können wir nun mithilfe des Kompressionsfaktors berechnen:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} = \frac{V_m}{RT/p}$$

und somit

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0,928... \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{100 \text{ atm}} \\ = \mathbf{0,208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

**S1.3.5†** In Abschn. 1.3.1b des Lehrbuchs haben wir erklärt, dass bei der Boyle-Temperatur  $Z = 1$  und  $dZ/dp = 0$  ist; die letztgenannte Bedingung ergibt sich daraus, dass der zweite Virialkoeffizient  $B$  bei dieser Temperatur null wird:  $B = 0$ . Die Boyle-Temperatur lässt sich ermitteln, indem wir den Ausdruck für  $B(T)$  gleich null setzen und nach  $T$  auflösen:

$$0 = a + b e^{-c/T^2} \quad \text{und somit} \quad -a/b = e^{-c/T^2}.$$

Durch Logarithmieren erhalten wir  $\ln(-a/b) = -c/T^2$  und somit durch Einsetzen der Werte für die Boyle-Temperatur von Methan

$$T_B = \left( \frac{-c}{\ln(-a/b)} \right)^{1/2} = \left( \frac{-1131 \text{ K}^2}{\ln[-(-0,1993 \text{ bar}^{-1})/(0,2002 \text{ bar}^{-1})]} \right)^{1/2} \\ = \mathbf{501,0 \text{ K}}.$$

### S1.3.7

(a) Die Molmasse von  $\text{H}_2\text{O}$  ist  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ . Die Dichte  $\rho$  hängt mit der molaren Dichte  $\rho_m$  über  $\rho_m = \rho/M$  zusammen, und das molare Volumen  $V_m$  entspricht dem Kehrwert dieser Größe,  $V_m = 1/\rho_m = M/\rho$ .

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{18,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{133,2 \text{ kg m}^{-3}} = 1,352... \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Das molare Volumen des Wasserdampfs ist also **0,1353 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>**.

(b) Der Kompressionsfaktor  $Z$  ist durch Gl. (1.24),  $Z = pV_m/RT$ , gegeben. Einsetzen der Werte sowie des molaren Volumens  $V_m$  aus Teilaufgabe (a) liefert

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{(327,6 \text{ atm}) \times (0,1352... \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (776,4 \text{ K})} = \mathbf{0,6957}.$$

(c) Die Virialgleichung (bis einschließlich des zweiten Terms) in Abhängigkeit vom molaren Volumen ist durch Gl. (1.25b) gegeben:

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right).$$

Nach Division durch  $p$  auf beiden Seiten der Gleichung ergibt sich

$$V_m = \frac{RT}{p} \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right).$$

Die Größe  $RT/p$  identifizieren wir als das molare Volumen eines idealen Gases,  $V_m^\circ$ , und damit folgt

$$V_m = V_m^\circ \left( 1 - \frac{B}{V_m} \right) \quad \text{und somit} \quad \frac{V_m}{V_m^\circ} = Z = \left( 1 - \frac{B}{V_m} \right).$$

In der Lösung zu Aufgabe L1.3.7a haben wir gezeigt, dass der Virialkoeffizient  $B$  mit den Van-der-Waals-Koeffizienten  $a$  und  $b$  über  $B = b - a/RT$  zusammenhängt. Diese Beziehung verwenden wir nun zur Bestimmung von  $B$ , und das Ergebnis zur Berechnung des Kompressionsfaktors  $Z$ :

$$\begin{aligned} B &= b - \frac{a}{RT} \\ &= (0,030\,49 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) - \frac{(5,464 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})}{(8,2037 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (776,4 \text{ K})} \\ &= -0,552\ldots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \\ Z &= 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-0,552\ldots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0,1352\ldots \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = \mathbf{0,5914}. \end{aligned}$$

**S1.3.9** Gemäß Tab. 1.7 des Lehrbuchs sind die kritischen Größen für die Dieterici-Zustandsgleichung durch

$$p_{\text{krit}} = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad V_{\text{krit}} = 2b, \quad T_{\text{krit}} = \frac{a}{4bR}$$

gegeben. Aus Tab. 1.5 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir die folgenden Werte für Xenon:  $T_{\text{krit}} = 289,75 \text{ K}$ ,  $p_{\text{krit}} = 58,0 \text{ atm}$ ,  $V_{\text{krit}} = 118,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Den Koeffizienten  $b$  können wir direkt mithilfe des Wertes von  $V_{\text{krit}}$  berechnen,

$$b = V_{\text{krit}}/2 = (118,8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})/2 = \mathbf{0,0594 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

Nun Kombinieren wir die Ausdrücke für  $p_{\text{krit}}$  und  $V_{\text{krit}}$ , um  $b$  zu eliminieren,

$$p_{\text{krit}} = \frac{a}{4e^2 b^2} = \frac{a}{4e^2 V_{\text{krit}}^2/4}.$$

Durch Umstellen dieser Beziehung lässt sich nun der Koeffizient  $a$  berechnen,

$$\begin{aligned} a &= p_{\text{krit}} e^2 V_{\text{krit}}^2 = (58,0 \text{ atm}) \times e^2 \times (118,8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2 \\ &= \mathbf{6,049 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}}. \end{aligned}$$

Alternativ dazu können wir auch die Ausdrücke für  $T_{\text{krit}}$  und  $V_{\text{krit}}$  kombinieren, um  $b$  zu eliminieren,

$$T_{\text{krit}} = \frac{a}{4bR} = \frac{a}{4RV_{\text{krit}}/2}.$$

Durch Umstellen dieser Beziehung lässt sich nun der Koeffizient  $a$  berechnen,

$$\begin{aligned} a &= 2T_{\text{krit}} V_{\text{krit}} R \\ &= 2 \times (289,75 \text{ K}) \times (118,8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= \mathbf{5,649 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}}. \end{aligned}$$

Wir erkennen sofort, dass die beiden berechneten Werte für  $a$  nicht identisch sind; der Mittelwert beträgt  $5,849 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ .

Gemäß Tab. 1.7 in Abschn. 1.3.2b des Lehrbuchs ergibt sich der Druck, der durch ein Dieterici-Gas ausgeübt wird, gemäß

$$p = \frac{nRT \exp(-a/([RTV/n]))}{V - nb}.$$

Für den Exponentialterm erhalten wir durch Einsetzen aller bekannten Werte

$$\exp\left(\frac{-(5,849 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K}) \times (1,0 \text{ dm}^3)/(1,0 \text{ mol})}\right) = 0,787\ldots$$

und damit für den Druck

$$\begin{aligned} p &= \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K}) \times (0,787\ldots)}{(1,0 \text{ dm}^3) - (1,0 \text{ mol}) \times (0,0594 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} \\ &= \mathbf{20,48 \text{ atm}}. \end{aligned}$$

**S1.3.11** Die Van-der-Waals-Gleichung in Abhängigkeit vom molaren Volumen ist durch Gl. (1.27b) gegeben,  $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ . Multiplikation mit  $V_m$  auf beiden Seiten der Gleichung liefert

$$pV_m = \frac{RTV_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m} .$$

Diesen Ausdruck stellen wir nun um, indem wir den Zähler und den Nenner des ersten Terms durch  $V_m$  dividieren. Wir erhalten

$$pV_m = \frac{RT}{(1 - b/V_m)} - \frac{a}{V_m} .$$

Für die Näherung des Faktors  $1/(1 - b/V_m)$  verwenden wir die Reihenentwicklung  $(1 - x)^{-1} \approx 1 + x + x^2$  (wobei wir nach dem zweiten Term abbrechen). So erhalten wir

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} \right) - \frac{1}{V_m} ,$$

und durch Zusammenfassen der Terme  $1/V_m$  und  $1/V_m^2$

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{1}{V_m} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] + \frac{b^2}{V_m^2} \right) .$$

Dieses Ergebnis vergleichen wir nun mit der Virialgleichung in Abhängigkeit vom molaren Volumen, Gl. (1.25b),

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right) .$$

Durch diesen Vergleich erkennen wir, dass für die Virialkoeffizienten

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad \text{und} \quad C = b^2$$

gilt. Aus dem in der Aufgabenstellung gegebenen Wert für  $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$  folgt, dass  $b = \sqrt{C} = 34,64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  sein muss. In den üblichen Einheiten ausgedrückt ist  $b = 0,034\,64 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Der Wert für  $a$  lässt sich nun durch Umstellen der Beziehung  $B = b - a/RT$  berechnen:

$$\begin{aligned} a &= RT(b - B) \\ &= (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K}) \times [(0,034\,64 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-21,7 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})] \\ &= 1,262 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2} . \end{aligned}$$

**S1.3.13** In Abschn. 1.3.2b des Lehrbuchs ist beschrieben, dass kritisches Verhalten mit Schwankungen der Isothermen assoziiert ist, die durch eine bestimmte Zustandsgleichung vorhergesagt werden. Am kritischen Punkt hat die Auftragung des Drucks gegen das Molvolumen einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente, und an diesem Punkt gilt

$$\frac{dp}{dV_m} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dV_m^2} = 0 .$$

Unser Ansatz besteht darin, zunächst Ausdrücke für die erste und die zweite Ableitung zu finden. Diese setzen wir gleich null, sodass wir zwei Simultangleichungen erhalten, die wir anschließend nach dem kritischen Druck und dem kritischen Volumen auflösen können.

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{V_m^2} + \frac{2B}{V_m^3} - \frac{3C}{V_m^4} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{V_m^3} - \frac{6B}{V_m^4} + \frac{12C}{V_m^5} = 0 .$$

Wenn wir die erste dieser Gleichungen mit  $V_m^4$  und die zweite mit  $V_m^5$  multiplizieren, erhalten wir

$$-RTV_m^2 + 2BV_m - 3C = 0 \quad \text{und} \quad 2RTV_m^2 - 6BV_m + 12C = 0.$$

Nun multiplizieren wir die erste Gleichung mit 2 und addieren sie zur zweiten; dadurch eliminieren wir alle Terme, die  $V_m^2$  enthalten,

$$4BV_m - 6C - 6BV_m + 12C = 0 \quad \text{und somit} \quad V_m = 3C/B.$$

Diesen Ausdruck für  $V_m$  setzen wir in  $-RTV_m^2 + 2BV_m - 3C = 0$  ein, und wir erhalten

$$-RT \frac{(3C)^2}{B^2} + 2B \frac{3C}{B} - 3C = 0.$$

Einer der  $3C$ -Terme kürzt sich heraus, und wir multiplizieren die gesamte Gleichung mit  $B^2$ ; so ergibt sich

$$-RT(3C) + 2B^2 - B^2 = 0 \quad \text{und somit} \quad T = B^2/3RC.$$

Den Druck  $p$  finden wir, indem wir  $V_m = 3C/B$  und  $T = B^2/3RC$  in die vorgeschlagene Zustandsgleichung einsetzen:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} \\ &= \frac{B^2 R}{3RC} \frac{B}{3C} + \frac{B^3}{9C^2} + \frac{CB^3}{27C^3} = \frac{B^3}{9C^2} - \frac{B^3}{9C^2} + \frac{B^3}{27C^2} = \frac{B^3}{27C^2}. \end{aligned}$$

Zusammenfassend schreiben wir für die kritischen Größen

$$V_{m,\text{krit}} = 3C/B, \quad T_{\text{krit}} = B^2/3RC, \quad p_{\text{krit}} = B^3/27C^2.$$

Für den kritischen Kompressionsfaktor  $Z_{\text{krit}}$  ergibt sich mit Gl. (1.29)

$$Z_{\text{krit}} = \frac{p_{\text{krit}} V_{\text{krit}}}{RT_{\text{krit}}} = \left( \frac{B^3}{27C^2} \right) \times \left( \frac{3C}{B} \right) \times \left( \frac{1}{R} \right) \times \left( \frac{3RC}{B^2} \right) = \frac{1}{3}.$$

**S1.3.15** Die Virialgleichung in Abhängigkeit vom Druck (bis zum zweiten Term) ist durch Gl. (1.25a) gegeben,

$$pV_m = RT(1 + B'p).$$

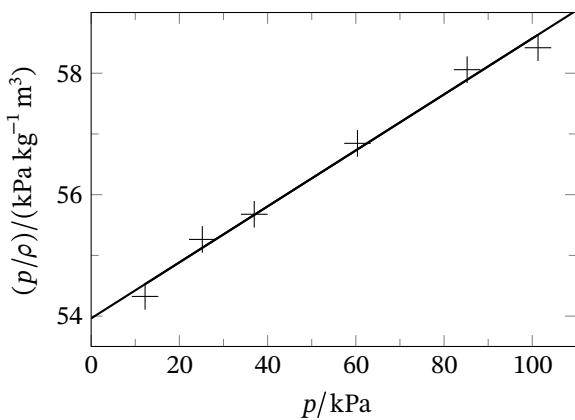
Die Dichte  $\rho$  (rho) ist durch  $m/V$  gegeben, und für die Masse können wir  $m = nM$  schreiben, wobei  $n$  die Stoffmenge (in mol) und  $M$  die Molmasse ist. Daraus folgt  $\rho = nM/V = M/V_m$ , wobei  $V_m$  das Molvolumen ist. Durch Umstellen erhalten wir  $V_m = M/\rho$ ; daran lässt sich erkennen, dass man aus Messungen der Dichte das molare Volumen bestimmen kann.

Durch Einsetzen des Ausdrucks für das molare Volumen in die Virialgleichung erhalten wir

$$\frac{pM}{\rho} = RT(1 + B'p) \quad \text{und somit} \quad \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}(1 + B'p).$$

Die Grenzsteigung einer Auftragung von  $p/\rho$  gegen  $p$  ist  $B'RT/M$ , und damit proportional zu  $B'$ ; eine solche Auftragung ist in Abb. 1.5 gezeigt.

$p/\text{kPa}$	$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	$(p/\rho)/(\text{kPa kg}^{-1} \text{ m}^3)$
12,22	0,225	54,32
25,20	0,456	55,26
36,97	0,664	55,68
60,37	1,062	56,85
85,23	1,468	58,06
101,30	1,734	58,42

**Abb. 1.5**

Die Gerade beschreibt die Daten sehr gut; die Geradengleichung lautet

$$(p/\rho)/(kPa \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3) = 0,04610 \times (p/\text{kPa}) + 53,96$$

und die Steigung ist

$$\frac{B'RT}{M} = 0,04610 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3.$$

Die Molmasse von Dimethylether (Methoxymethan,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), ist  $M = 2 \times 12,01 + 6 \times 1,0079 + 16,00 = 46,0674 \text{ g mol}^{-1}$ . Mit diesem Wert erhalten wir

$$B' = \frac{(0,04610 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3) \times (46,0674 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})} = 8,57 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ J}^{-1}.$$

Die Einheiten dieses Ergebnis können wir vereinfachen, indem wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  berücksichtigen, also ist  $1 \text{ m}^3 \text{ J}^{-1} = 1 \text{ m kg}^{-1} \text{ s}^2$ . Beachten Sie, dass  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$  ist, daher sind die Einheiten von  $B'$  äquivalent zu  $\text{Pa}^{-1}$ , einem „inversen“ Druck (d. h. dessen Kehrwert):

$$B = 8,57 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} = \mathbf{0,0868 \text{ atm}^{-1}}.$$

Der Virialkoeffizient  $B$  lässt sich mithilfe des Ergebnisses von Aufgabe S1.3.14 des Lehrbuchs bestimmen; die benötigte Beziehung ist  $B = B'RT$ :

$$\begin{aligned} B &= B'RT \\ &= (0,0868 \text{ atm}^{-1}) \times (8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K}) \\ &= \mathbf{2,12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

**S1.3.17** Ein Gas lässt sich nur dann allein durch Erhöhung des Drucks verflüssigen, wenn seine Temperatur *unterhalb* der kritischen Temperatur liegt; für Stickstoffgas ist dies  $T_{\text{krit}} = 126,3 \text{ K}$ .

**S1.3.19** Der Kompressionsfaktor  $Z$  ist in Gl. (1.23) definiert als  $Z = V_m/V_m^0 = V_m p/RT$ . Wir setzen  $n = 1$  und stellen die gegebene Zustandsgleichung so um, dass wir einen Ausdruck für  $V_m$  erhalten:

$$p(V - nb)nRT \quad \text{wird zu} \quad p(V_m - b) = RT \quad \text{und somit} \quad V_m = \frac{RT}{p} + b.$$

Für den Kompressionsfaktor ergibt sich der Ausdruck

$$Z = \frac{V_m p}{RT} = \frac{(RT/p + b)p}{RT} = \mathbf{1 + \frac{bp}{RT}}.$$

Für  $V_m = 10b$  folgt aus der vorangegangenen Gleichung

$$\frac{V_m p}{RT} = \frac{10b p}{RT} = 1 + \frac{bp}{RT} \quad \text{und somit} \quad b = \frac{RT}{9p}.$$

Mithilfe des Ausdrucks für  $b$  und  $Z = 1 + bp/RT$  können wir nun der Kompressionsfaktor berechnen:

$$Z = 1 + \frac{bp}{RT} = 1 + \frac{RT}{9p} \frac{p}{RT} = 1 + \frac{1}{9} = 1,11.$$

**S1.3.21‡** Die Virialgleichung in Abhängigkeit vom molaren Volumen (bis zum dritten Term) ist durch Gl. (1.25b) gegeben,

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right).$$

Für Teilaufgabe (a) berücksichtigen wir nur die ersten beiden Terme. Es folgt, dass sich bei einer grafischen Auftragung von  $pV_m$  gegen  $1/V_m$  eine Gerade mit der Steigung  $BRT$  ergeben sollte; eine solche Auftragung ist in Abb. 1.6 gezeigt.

$p/\text{MPa}$	$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$(pV_m)/(\text{MPa dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$(1/V_m)/(\text{dm}^{-3} \text{ mol})$
0,400 0	6,220 8	2,488 3	0,160 75
0,500 0	4,973 6	2,486 8	0,201 06
0,600 0	4,142 3	2,485 4	0,241 41
0,800 0	3,103 1	2,482 5	0,322 26
1,000	2,479 5	2,479 5	0,403 31
1,500	1,648 3	2,472 5	0,606 69
2,000	1,232 8	2,465 6	0,811 16
2,500	0,983 57	2,458 9	1,016 7
3,000	0,817 46	2,452 4	1,223 3
4,000	0,609 98	2,439 9	1,639 4

Die Werte liegen mit geringer Streuung entlang einer Geraden; die Gleichung lautet

$$(pV_m)/(\text{MPa dm}^3 \text{ mol}^{-1}) = -0,033 02 \times (1/V_m)/(\text{dm}^{-3} \text{ mol}) + 2,4931$$

und die Steigung ist

$$BRT = (-0,033 02 \text{ MPa dm}^6 \text{ mol}^{-2}).$$

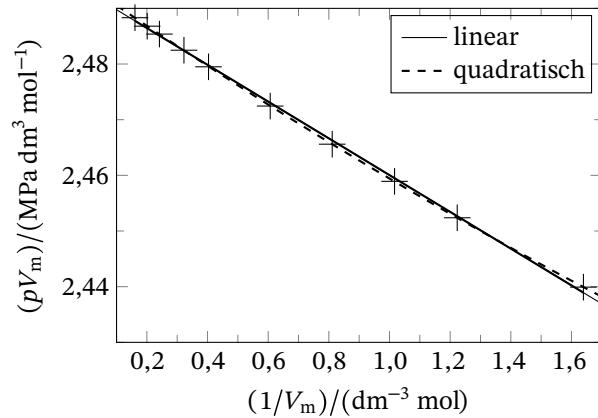


Abb. 1.6

Der Bequemlichkeit halber konvertieren wir den Druck in die Einheit atm, wodurch wir  $BRT = (-0,3259 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$  erhalten; somit ist der zweite Virialkoeffizient

$$\begin{aligned} B &= \frac{(-0,3259 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})}{RT} \\ &= \frac{(-0,3259 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})} \\ &= \mathbf{-0,013\,24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Zur Bearbeitung von Teilaufgabe (b) passen wir die Datenpunkte mithilfe mathematischer Software an ein (quadratisches) Polynom zweiter Ordnung in Bezug auf  $1/V_m$  an. In Abb. 1.6 können wir erkennen, dass die Daten durch eine derartige Funktion (dargestellt als gestrichelte Linie) mit noch größerer Präzision beschrieben werden. Das verwendete Polynom lautet

$$(pV_m)/(\text{MPa dm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 0,002\,652 \times (1/V_m)^2 / (\text{dm}^{-6} \text{ mol}^2) - 0,037\,48 \times (1/V_m) / (\text{dm}^{-3} \text{ mol}) + 2,494.$$

Der Koeffizient des Terms mit  $(1/V_m)^2$  entspricht  $CRT$ :

$$CRT = (0,002\,652 \text{ MPa dm}^9 \text{ mol}^{-3}).$$

Wie zuvor in Teilaufgabe (a) konvertieren wir der Bequemlichkeit halber den Druck in die Einheit atm, wodurch wir  $CRT = (0,026\,17 \text{ atm dm}^9 \text{ mol}^{-3})$  erhalten; somit ist der dritte Virialkoeffizient

$$\begin{aligned} C &= \frac{(0,026\,17 \text{ atm dm}^9 \text{ mol}^{-3})}{RT} \\ &= \frac{(0,026\,17 \text{ atm dm}^9 \text{ mol}^{-3})}{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})} \\ &= \mathbf{1,063 \times 10^{-3} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}. \end{aligned}$$

**S1.3.23** Die Van-der-Waals-Gleichung in Abhängigkeit vom molaren Volumen ist durch Gl. (1.27b) gegeben,  $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ . Dies ist eine kubische Gleichung in  $V_m$ , was spätestens deutlich wird, wenn wir sie auf beiden Seiten mit  $(V_m - b)V_m^2$  multiplizieren und die Terme zusammenfassen:

$$pV_m^3 - V_m^2(pb + RT) + aV_m - ab = 0.$$

Aus Tab. 1.6 im Anhang des Lehrbuchs entnehmen wir die Van-der-Waals-Parameter von  $\text{Cl}_2$ ,

$$a = 6,260 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2} \quad \text{und} \quad b = 5,42 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Der Bequemlichkeit halber konvertieren wir den angegebenen Druck in die Einheit atm,

$$p = (150 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (1 \text{ atm}) / (1,013\,25 \times 10^5 \text{ Pa}) = 1,4804 \text{ atm},$$

und verwenden  $R = 8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; nun setzen wir alle diese Werte sowie die in der Aufgabenstellung angegebene Temperatur ein; dadurch erhalten wir folgendes Polynom:

$$1,4804V_m^3 - 20,5946V_m^2 + 6,260V_m - 0,3393 = 0.$$

Die Lösungen dieses Polynoms lassen sich am einfachsten mithilfe mathematischer Software bestimmen. Die einzige physikalisch sinnvolle Lösung für das molare Volumen ist  $V_m = \mathbf{13,6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ .

Das molare Volumen eines idealen Gases bei denselben Bedingungen ist

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{(8,2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (250 \text{ K})}{1,48 \text{ atm}} = 13,9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Wir sehen, dass das Volumen des Van-der-Waals-Gases etwa 2 % geringer ist als wir es für ein ideales Gas erwarten.

## Abschnittsübergreifende Aufgaben

**A1.1** Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten in drei Dimensionen ist durch Gl. (1.12) gegeben:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT},$$

wobei  $M$  die Molmasse ist. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit kann gefunden werden, indem wir die Ableitung von  $f(v)$  nach  $v$  bilden und gleich null setzen; zur Berechnung dieser Ableitung müssen wir die Kettenregel beachten:

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left[ 2ve^{-Mv^2/2RT} + v^2 \left( \frac{-2Mv}{2RT} \right) e^{-Mv^2/2RT} \right] = 0.$$

Die Konstanten und die Faktoren von  $v$  und  $e^{-Mv^2/2RT}$  können wir vernachlässigen (denn diese entsprechen keinen Maxima), und es verbleibt

$$2 - \frac{Mv^2}{RT} = 0 \quad \text{und somit} \quad v = \left( \frac{2RT}{M} \right)^{1/2}.$$

Wenn wir uns die Form der Verteilungskurve ansehen, stellen wir fest, dass sich an dieser Stelle ein Maximum befindet.

Die mittlere kinetische Energie lässt sich aus dem Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeit berechnen,  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ . Die Aufgabe besteht nun darin, diesen Mittelwert mithilfe der Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu berechnen; das hierfür benötigte Integral ist

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

Dieses Integral hat die gleiche Form wie das Standardintegral G8 aus dem Anhang des Lehrbuchs:

$$\int_0^{\infty} x^{2m} e^{-ax^2} dx = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1} a^m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2},$$

mit  $m = 2$ ,  $(2m-1)!! = 3 \times 1 = 3$ ,  $2^{m+1} = 8$ ,  $a^m = a^2$  und  $a = M/2RT$ . Der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeit ist

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \times \frac{3}{8} \times \left( \frac{4R^2 T^2}{M^2} \right) \times \left( \frac{2RT\pi}{M} \right)^{1/2} \\ &= \frac{3RT}{M} = \frac{3kT}{m}. \end{aligned}$$

Für die Umformung im vorletzten Schritt dieser Gleichung ist eine Reihe sorgfältig ausgeführter algebraischer Berechnungen bzw. Umstellungen nötig; im letzten Schritt haben wir  $R = N_A k$  und  $M = m N_A$  verwendet, wobei  $m$  die Masse des Moleküls ist.

Mit diesem Ergebnis können wir

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \left( \frac{3kT}{m} \right) = \frac{3}{2}kT$$

schreiben, was im Einklang mit dem Gleichverteilungssatz steht.

**A1.3** In Abschn. 1.3.2a des Lehrbuchs wird erklärt, dass  $b = 4V_{\text{Molekül}}N_A$  gilt, wobei  $V_{\text{Molekül}}$  das durch ein einzelnes Molekül eingenommene Volumen ist. Der Stoßquerschnitt  $\sigma$  ist in Abhängigkeit eines Stoßdurchmessers  $d$  definiert als  $\sigma = \pi d^2$ , und für den Durchmesser wird wiederum der doppelte Radius der stoßenden Kugeln angenommen:  $d = 2r$ . Daraus folgt, mit  $r = (\sigma/4\pi)^{1/2}$ ,

$$\begin{aligned}
 b &= 4V_{\text{Molekül}}N_A \\
 &= 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)N_A = \frac{16\pi N_A}{3}\left(\frac{\sigma}{4\pi}\right)^{3/2} \\
 &= \frac{16\pi(6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{3} \left(\frac{(0,46 \times 10^{-18} \text{ m}^2)}{4\pi}\right)^{3/2} \\
 &= 7,1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = \mathbf{0,071 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

