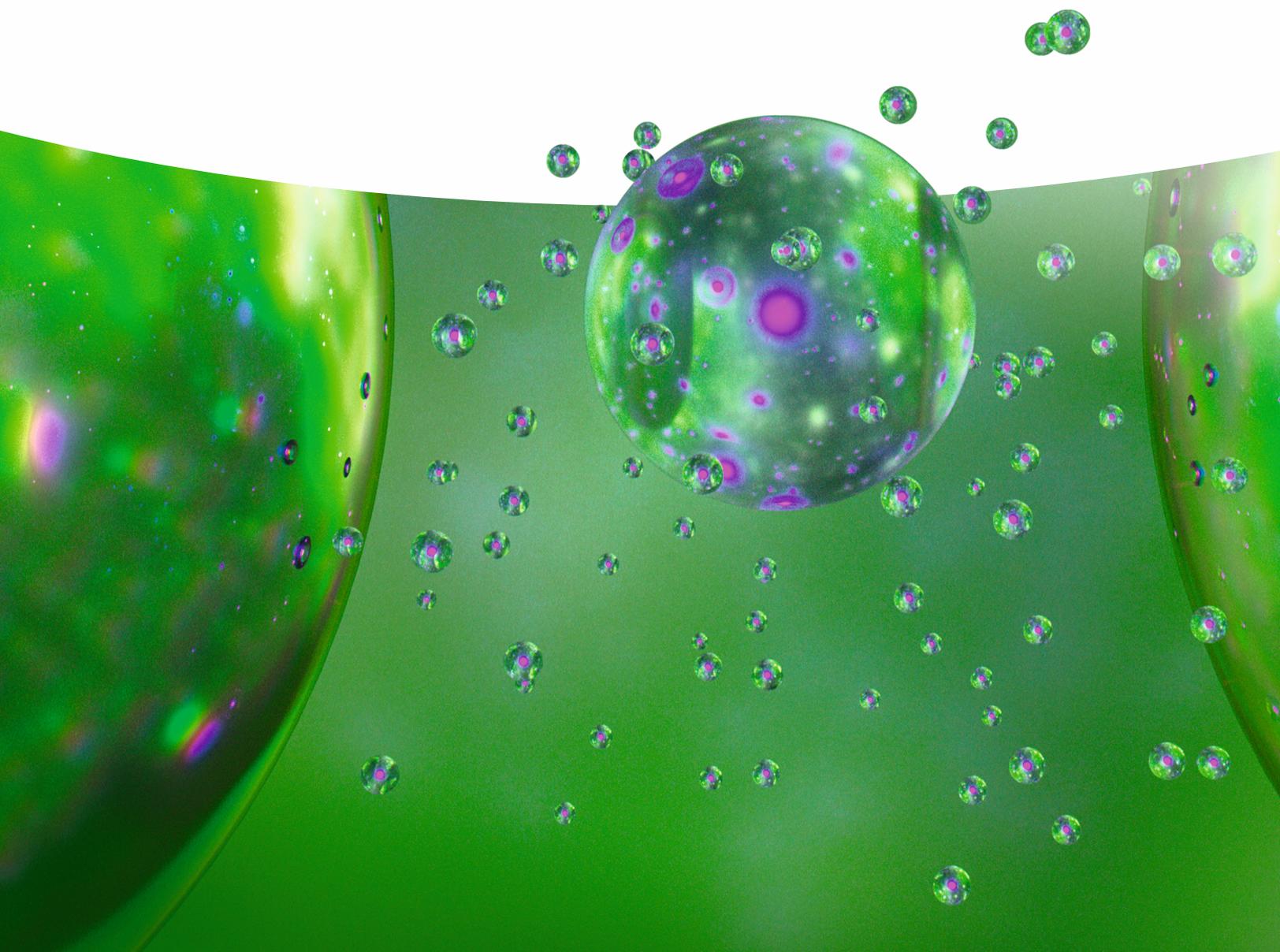


Peter Bolgar, Haydn Lloyd, Aimee North, Vladimiras  
Oleinikovas, Stephanie Smith und James J. Keeler

**Arbeitsbuch zu Atkins, de Paula, Keeler**

 **Physikalische Chemie**

Sechste Auflage





*Peter Bolgar, Haydn Lloyd, Aimee North,  
Vladimiras Oleinikovas, Stephanie Smith  
und James J. Keeler*

**Arbeitsbuch zu Atkins, de Paula, Keeler  
Physikalische Chemie**



# **Arbeitsbuch zu Atkins, de Paula, Keeler Physikalische Chemie**

*Peter Bolgar, Haydn Lloyd, Aimee North,  
Vladimiras Oleinikovas, Stephanie Smith und James J. Keeler*

*Übersetzt von Cord Hartmann*

Sechste Auflage

**WILEY-VCH**

Die Originalausgabe *Student Solutions Manual to Accompany Atkins' Physical Chemistry, Eleventh Edition*, wurde 2018 in Englisch publiziert. Die deutsche Übersetzung erfolgt mit Genehmigung von Oxford University Press.

*Student Solutions Manual to Accompany Atkins' Physical Chemistry, Eleventh Edition*, was originally published in English in 2018. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. Wiley-VCH is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

© Oxford University Press 2018

#### **Autoren**

**Peter Bolgar**

**Haydn Lloyd**

**Aimee North**

**Vladimiras Oleinikovas**

**Stephanie Smith**

**James J. Keeler**

Department of Chemistry

University of Cambridge

United Kingdom

#### **Übersetzer, auch der Vorauflagen**

Cord Hartmann, München

Michael Bär, Wiesloch

Anna Schleitner, Hamburg

Carsten Heinisch, Kaiserslautern

6. Auflage 2022

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

#### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2022 WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendeiner anderen Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

**Print ISBN** 978-3-527-34551-9

**ePDF ISBN** 978-3-527-82835-7

**ePub ISBN** 978-3-527-82834-0

**Umschlaggestaltung** Formgeber, Mannheim

**Satz** le-tex publishing services GmbH, Leipzig

**Druck und Bindung**

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

## Inhaltsverzeichnis

### Vorwort IX

<b>1</b>	<b>Die Eigenschaften der Gase</b>	<b>1</b>
1.1	Das ideale Gas	1
1.2	Die kinetische Gastheorie	12
1.3	Reale Gase	22
<b>2</b>	<b>Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>39</b>
2.1	Grundbegriffe	39
2.2	Die Enthalpie	45
2.3	Thermochemie	47
2.4	Zustandsfunktionen und totale Differenziale	56
2.5	Adiabatische Änderungen	62
<b>3</b>	<b>Der Zweite und der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>69</b>
3.1	Die Entropie	69
3.2	Entropieänderungen bei speziellen Prozessen	75
3.3	Die Messung der Entropie	85
3.4	Die Beschränkung auf das System	93
3.5	Die Verbindung von Erstem und Zweitem Hauptsatz	98
<b>4</b>	<b>Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe</b>	<b>109</b>
4.1	Phasendiagramme	109
4.2	Thermodynamische Betrachtung von Phasenübergängen	111
<b>5</b>	<b>Die Eigenschaften einfacher Mischungen</b>	<b>125</b>
5.1	Die thermodynamische Beschreibung von Mischungen	125
5.2	Die Eigenschaften von Lösungen	136
5.3	Phasendiagramme flüssiger Zweikomponentensysteme	150
5.4	Phasendiagramme fester Zweikomponentensysteme	157
5.5	Phasendiagramme ternärer Systeme	162
5.6	Aktivitäten	167
<b>6</b>	<b>Das chemische Gleichgewicht</b>	<b>181</b>
6.1	Die Gleichgewichtskonstante	181
6.2	Die Verschiebung des Gleichgewichts bei Änderung der Reaktionsbedingungen	189
6.3	Elektrochemische Zellen	201
6.4	Standard-Elektrodenpotenziale	207

<b>7</b>	<b>Quantentheorie</b>	<b>221</b>
7.1	Die Anfänge der Quantenmechanik	221
7.2	Wellenfunktionen	227
7.3	Operatoren und Observablen	232
7.4	Translation	240
7.5	Schwingung	254
7.6	Rotation	263
<b>8</b>	<b>Atomstruktur und Atomspektren</b>	<b>273</b>
8.1	Wasserstoffähnliche Atome	273
8.2	Mehrelektronenatome	282
8.3	Atomspektren	285
<b>9</b>	<b>Molekülstruktur</b>	<b>293</b>
9.1	Valence-Bond (VB)-Theorie	293
9.2	Molekülorbital (MO)-Theorie: Das Wasserstoff-Molekülion	296
9.3	Molekülorbital (MO)-Theorie: homoatomare zweiatomige Moleküle	300
9.4	Molekülorbital (MO)-Theorie: heteroatomare zweiatomige Moleküle	305
9.5	Molekülorbital (MO)-Theorie: mehreatomige Moleküle	309
<b>10</b>	<b>Molekülsymmetrie</b>	<b>323</b>
10.1	Die Symmetrieelemente von Molekülen	323
10.2	Gruppentheorie	331
10.3	Anwendungen der Molekülsymmetrie	341
<b>11</b>	<b>Molekulare Spektroskopie</b>	<b>349</b>
11.1	Allgemeine Merkmale spektroskopischer Methoden	349
11.2	Rotationsspektren	358
11.3	Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	369
11.4	Schwingungsspektren mehreatomiger Moleküle	381
11.5	Symmetrieanalyse von Schwingungsspektren	383
11.6	Elektronenspektren	385
11.7	Die Desaktivierung angeregter Zustände	396
<b>12</b>	<b>Magnetische Resonanz</b>	<b>403</b>
12.1	Grundlagen der magnetischen Resonanz	403
12.2	Eigenschaften von NMR-Spektren	406
12.3	Pulstechniken in der NMR	414
12.4	Elektronenspinresonanz (ESR)	422
<b>13</b>	<b>Statistische Thermodynamik</b>	<b>427</b>
13.1	Die Boltzmann-Verteilung	427
13.2	Die molekulare Zustandssumme	431
13.3	Die Energie von Molekülen	439
13.4	Das kanonische Ensemble	447
13.5	Innere Energie und Entropie	448
13.6	Abgeleitete Funktionen	461
<b>14</b>	<b>Wechselwirkungen zwischen Molekülen</b>	<b>469</b>
14.1	Elektrische Eigenschaften	469
14.2	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	479
14.3	Flüssigkeiten	485
14.4	Makromoleküle	487
14.5	Aggregation und Selbstorganisation	498

<b>15</b>	<b>Festkörper</b>	<b>505</b>
15.1	Kristallstrukturen	505
15.2	Beugungstechniken zur Strukturanalyse	508
15.3	Bindungen in Festkörpern	514
15.4	Mechanische Eigenschaften von Festkörpern	519
15.5	Elektrische Eigenschaften von Festkörpern	521
15.6	Magnetische Eigenschaften von Festkörpern	522
15.7	Optische Eigenschaften von Festkörpern	525
<b>16</b>	<b>Die Bewegung von Molekülen</b>	<b>529</b>
16.1	Transporteigenschaften idealer Gase	529
16.2	Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten	535
16.3	Diffusion	540
<b>17</b>	<b>Chemische Kinetik</b>	<b>549</b>
17.1	Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	549
17.2	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	555
17.3	Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts	569
17.4	Die Arrhenius-Gleichung	573
17.5	Geschwindigkeitsgesetze	577
17.6	Reaktionsmechanismen	583
17.7	Photochemie	587
<b>18</b>	<b>Reaktionsdynamik</b>	<b>603</b>
18.1	Die Stoßtheorie	603
18.2	Diffusionskontrollierte Reaktionen	608
18.3	Die Theorie des Übergangszustands	611
18.4	Die Dynamik molekularer Stöße	621
18.5	Elektronentransfer in homogenen Systemen	622
<b>19</b>	<b>Oberflächenprozesse</b>	<b>629</b>
19.1	Eigenschaften der Oberflächen von Festkörpern	629
19.2	Adsorption und Desorption	633
19.3	Heterogene Katalyse	644
19.4	Elektronentransferprozesse an Elektroden	646



## Vorwort

Dieses Arbeitsbuch enthält detaillierte Lösungen zu den ungeraden Diskussionsfragen, den Teilaufgaben (a) der leichten Aufgaben, den ungeraden schwereren Aufgaben sowie den ungeraden abschnittsübergreifenden Aufgaben aus der 6. deutschen Auflage von *Atkins – Physikalische Chemie*.

### Verwendete Konventionen bei der Darstellung der Lösungen

Wir haben Verweise auf Gleichungen, Abschnitte, Abbildungen und andere Merkmale des Haupttextes in die Lösungstexte einbezogen. Verweise auf nummerierte Gleichungen innerhalb dieses Arbeitsbuches sind mit einem vorangestellten Buchstaben „G“ gekennzeichnet, z. B. Gl. (G18.1), um sie von den Gleichungen aus dem Lehrbuch mit identischer Nummer eindeutig zu unterscheiden. Andere Merkmale, die sich auf Elemente des Lehrbuchs beziehen, sind – soweit zur Unterscheidung notwendig – mit dem Zusatz „im Lehrbuch“ bzw. „des Lehrbuchs“ versehen.

Im Allgemeinen werden die Werte der physikalischen Konstanten (im Einband des Lehrbuchs) auf fünf signifikante Stellen genau verwendet, außer in einigen wenigen Fällen, in denen eine höhere Genauigkeit erforderlich ist. Im Einklang mit der Praxis im Haupttext werden Zwischenergebnisse einfach nach drei Stellen abgeschnitten (nicht gerundet), wobei eine solche Abschneidung durch eine Ellipse (Auslassungspunkte) angezeigt wird, wie in 0,123...; der Wert wird in den nachfolgenden Berechnungen mit seiner vollen Genauigkeit verwendet.

Die Endergebnisse der Berechnungen, die im Allgemeinen fett hervorgehoben sind, werden mit der Genauigkeit angegeben, die durch die bereitgestellten Daten gewährleistet ist. Wir haben bei der Angabe der Einheiten für alle Größen streng darauf geachtet, dass die Einheiten des Endergebnisses sorgfältig nachverfolgt werden können. Die Hervorhebung der Endergebnisse ermöglicht eine schnelle Überprüfung selbst vorgenommener Berechnungen, ohne den Lösungstext im Ganzen danach durchsuchen zu müssen.

Einige der (schwereren) Aufgaben erfordern entweder den Einsatz einer mathematischen Software oder sind mithilfe einer solchen viel einfacher zu lösen. In solchen Fällen haben wir Mathematica (Wolfram Research, Inc.) verwendet, aber die Leserinnen und Leser können selbstverständlich auch mit anderer Software arbeiten. Einige der Diskussionsfragen beziehen sich direkt auf bestimmte Abschnitte des Haupttextes. In diesem Fall haben wir einfach einen Verweis angegeben, anstatt das Material aus dem Text des Lehrbuchs zu wiederholen.

### Danksagung

Bei der Erstellung dieses Arbeitsbuchs haben wir uns auf den entsprechenden Band gestützt, der für die 10. englische Auflage von *Atkins' Physical Chemistry* von Charles Trapp, Marshall Cady und Carmen Giunta erstellt wurde. Insbesondere die Lösungen, bei denen quantenchemische Berechnungen oder „Molecular Modelling“-Software zum Einsatz kommen, sowie einige der Lösungen zu den Diskussionsfragen wurden ohne wesentliche Änderungen direkt aus dem Lösungsbuch für die 10. englische Auflage übernommen. Generell haben wir von der Möglichkeit profitiert, auf den früheren Band zu verweisen, und danken den Autorinnen und Autoren für deren Arbeit.

Die englische Originalfassung dieses Arbeitsbuches wurde von den Autoren unter Verwendung des  $\text{\LaTeX}$ -Satzsystems in der von MiKTeX ([miktex.org](http://miktex.org)) zur Verfügung gestellten Implementierung erstellt; der Großteil der Abbildungen und Diagramme wurde mit PGFPlots erstellt. Wir danken der großen Gemeinschaft Freiwilliger, die diese hervorragenden Ressourcen entwickeln und pflegen.

Schließlich danken wir dem Lektoratsteam bei Oxford University Press, Jonathan Crowe und Roseanna Levermore, für ihre unschätzbare Unterstützung bei der Fertigstellung dieses Projekts.



## 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 ‡ 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  $p$ :

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

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

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

**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  $T_A = -5 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $268 \text{ K}$  und  $T_E = 35 \text{ }^\circ\text{C}$  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

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

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

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

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

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

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,

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

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

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

Wenn wir Luft als ideales Gas ansehen, ist  $p_{\text{G}}V = n_{\text{G}}RT$ , wenn  $n_{\text{G}}$  die gesamte Stoffmenge des Gases ist,

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

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

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

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  $n_{\text{G}}$ ,  $p_{\text{G}}$  und  $m_{\text{G}}$  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:

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

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

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

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

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 °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),

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

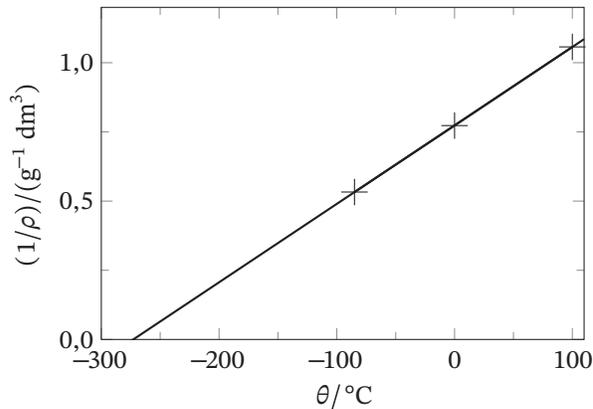


Abb. 1.1

Am absoluten Nullpunkt ist  $V = 0$  und

$$\theta(0) = -\frac{V_0}{\alpha} = -\frac{0,773 \text{ dm}^3}{0,00283 \text{ dm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}} = -273 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

**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

$$\frac{RT}{V} = \frac{(0,08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{22,4 \text{ dm}^3} = 1,00 \text{ atm mol}^{-1},$$

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

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

(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  $22,4 \text{ dm}^3$  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  $760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} = 1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,

$$\begin{aligned} p &= p_{\text{ex}} + \rho g h \\ &= 1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa} + (13,55 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (9,806 \text{ m s}^{-2}) \times (10,0 \times 10^{-2} \text{ m}) = \mathbf{1,15 \times 10^5 \text{ Pa}}. \end{aligned}$$

(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:

$$\begin{aligned} V &= (20,000 \text{ dm}^3) \times \left( \frac{10^{-1} \text{ m}}{1 \text{ dm}} \right)^3 = 2,0000 \times 10^{-2} \text{ m}^3. \\ n &= \frac{m}{M} = \frac{0,251 32 \text{ g}}{4,002 60 \text{ g mol}^{-1}} = 0,062 789 \text{ mol}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} p &= \frac{F}{A} = \frac{\rho h A g}{A} = \rho h g \\ &= (0,997 07 \text{ g cm}^{-3}) \times (206,402 \text{ cm}) \times (9,8067 \text{ m s}^{-2}) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}} \right)^2 = 2,0182 \times 10^4 \text{ Pa}. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$R = \frac{(2,0182 \times 10^4 \text{ Pa}) \times (2,0000 \times 10^{-2} \text{ m}^3)}{(0,062 789 \text{ mol}) \times (773,15 \text{ K})} = \mathbf{8,3147 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

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

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

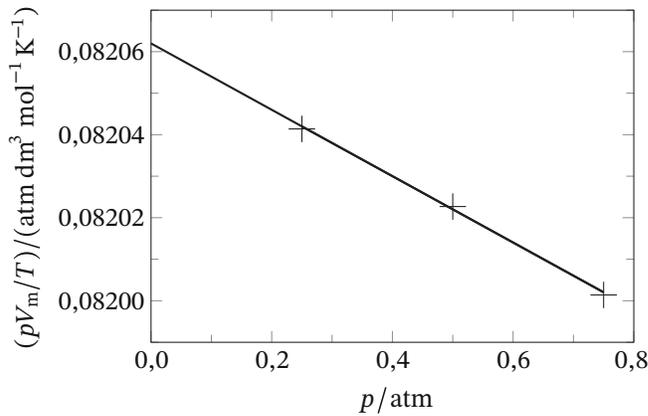


Abb. 1.2

Aus dem Achsenabschnitt erhalten wir für  $R$  den Wert  $0,082062 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . 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

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

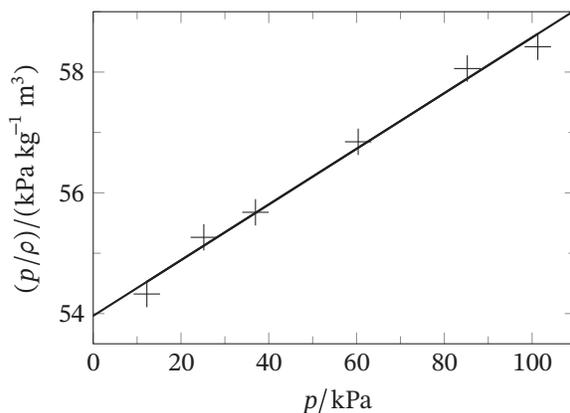


Abb. 1.3

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

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

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

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

- (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

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

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

- (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:

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

(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  $\rho \times A dh$ ; 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  $h$ :

$$\int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp = \int_0^h -\frac{Mg}{RT} dh$$

$$[\ln p]_{p_0}^p = \frac{Mg}{RT} [h]_0^h$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT} .$$

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:

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

**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

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

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:

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

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

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

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

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

## 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

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

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<sup>-2</sup>, daher ist die Fluchtgeschwindigkeit  $v_e = 1,12 \times 10^4$  m s<sup>-1</sup>. Zum Vergleich: die mittlere Geschwindigkeit von He bei 298 K ist 1300 m s<sup>-1</sup>, und für N<sub>2</sub> beträgt sie 475 m s<sup>-1</sup>. 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  $\text{H}_2$ -Moleküle bei  $20^\circ\text{C}$  erhalten wir

$$c(\text{H}_2) = \left( \frac{3RT}{M(\text{H}_2)} \right)^{1/2} = \left( \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,15 \text{ K})}{2 \times 1,0079 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} \\ = \mathbf{1,90 \text{ km s}^{-1}},$$

wobei wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  verwendet und die Molmasse in  $\text{kg mol}^{-1}$  angegeben haben.

Für  $\text{O}_2$ -Moleküle erhalten wir bei der gleichen Temperatur

$$c(\text{O}_2) = \left( \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,15 \text{ K})}{2 \times 16,00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} \\ = \mathbf{478 \text{ m s}^{-1}}.$$

**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  $\text{N}_2$ -Moleküle, die Geschwindigkeiten innerhalb des angegebenen Bereichs besitzen, ist daher

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

wobei wir  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  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  $\text{N}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Molekülen finden wir

$$N_A \mu = \frac{M(\text{N}_2)M(\text{H}_2)}{M(\text{N}_2) + M(\text{H}_2)} = \frac{(2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1}) \times (2 \times 1,0079 \text{ g mol}^{-1})}{(2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1}) + (2 \times 1,0079 \text{ g mol}^{-1})} = \mathbf{1,88... \text{ g mol}^{-1}}$$

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 leichteren 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  $20^\circ\text{C}$  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  $20^\circ\text{C}$  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  $20^\circ\text{C}$  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  $\sigma = \pi d^2 = \pi \times (395 \times 10^{-9} \text{ m})^2 = 4,90... \times 10^{-19} \text{ m}^2$ . Mit diesem Wert ergibt sich für die *mittlere freie Weglänge*

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} = \frac{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{(4,90... \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times (1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa})} = 82,9 \times 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{82,9 \text{ nm}} .$$

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

$$\begin{aligned} z &= \frac{\bar{\sigma} \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT} = \frac{\sigma p}{kT} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\ &= \frac{(4,90... \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times (1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})} \times \sqrt{2} \times \left( \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{\pi \times (2 \times 14,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &= \mathbf{8,10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} . \end{aligned}$$

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:

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

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

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

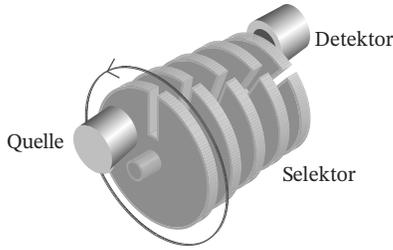
Beachten Sie die Umrechnung der Einheit des Durchmessers von der Einheit Zentimeter (cm) in Meter (m).

**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

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} = \frac{(1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (217 \text{ K})}{(0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (0,05 \times 1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa})} = 1,4 \times 10^{-6} \text{ m} = \mathbf{1,4 \mu\text{m}} .$$

## 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 Schlitze aufeinander folgender Scheiben gegeneinander versetzt sind.

Die Winkelgeschwindigkeit der Scheiben ist  $2\pi\nu \text{ rad s}^{-1}$ , 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 Molekülstrahls 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 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

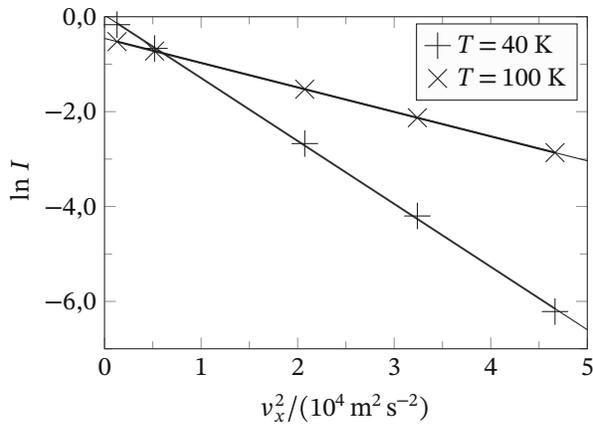


Abb. 1.4

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

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