

Peter W. Atkins, Julio de Paula und David Smith

Arbeitsbuch
Kurzlehrbuch
Physikalische Chemie

für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge



David Smith

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

Arbeitsbuch

David Smith

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge

Arbeitsbuch

Autor

Prof. Dr. David Smith
University of Bristol
School of Chemistry
Cantock's Close
BS8 1TS Bristol
Großbritannien

Originalausgabe

David Smith, Solutions Manual to Accompany Elements of Physical Chemistry 7th edition, was originally published in English in 2017. This translation is published by agreement 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, inaccuracies, or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

Übersetzer

Dr. Cord Hartmann, München

■ 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.

© 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
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 irgendein anderes 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 978-3-527-34393-5

ePDF ISBN 978-3-527-82033-7

ePub ISBN 978-3-527-82031-3

Umschlaggestaltung Formgeber, Mannheim, Deutschland

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig,
Deutschland

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Inhaltsverzeichnis

- 1 Die Eigenschaften der Gase 1**
 - Lösungen zu den Selbsttests 1
 - Lösungen zu den Übungen 5
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 16
 - Lösungen zu den Aufgaben 18
 - Lösungen zu den Projekten 24

- 2 Thermodynamik: der Erste Hauptsatz 31**
 - Lösungen zu den Selbsttests 31
 - Lösungen zu den Übungen 38
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 54
 - Lösungen zu den Aufgaben 61
 - Lösungen zu den Projekten 76

- 3 Thermodynamik: der Zweite Hauptsatz 87**
 - Lösungen zu den Selbsttests 87
 - Lösungen zu den Übungen 91
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 99
 - Lösungen zu den Aufgaben 102
 - Lösungen zu den Projekten 110

- 4 Physikalische Umwandlungen 113**
 - Lösungen zu den Selbsttests 113
 - Lösungen zu den Übungen 120
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 133
 - Lösungen zu den Aufgaben 139
 - Lösungen zu den Projekten 154

- 5 Chemische Umwandlungen 161**
 - Lösungen zu den Selbsttests 161
 - Lösungen zu den Übungen 179
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 203
 - Lösungen zu den Aufgaben 212
 - Lösungen zu den Projekten 275

- 6 Chemische Kinetik 281**
 - Lösungen zu den Selbsttests 281
 - Lösungen zu den Übungen 290
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 305
 - Lösungen zu den Aufgaben 317
 - Lösungen zu den Projekten 342

- 7 Quantentheorie 353**
 - Lösungen zu den Selbsttests 353
 - Lösungen zu den Übungen 356
 - Lösungen zu den Verständnisfragen 363
 - Lösungen zu den Aufgaben 366
 - Lösungen zu den Projekten 372

- 8 Der Aufbau der Atome 377**
Lösungen zu den Selbsttests 377
Lösungen zu den Übungen 384
Lösungen zu den Verständnisfragen 393
Lösungen zu den Aufgaben 396
Lösungen zu den Projekten 404
- 9 Die chemische Bindung 409**
Lösungen zu den Selbsttests 409
Lösungen zu den Aufgaben 413
Lösungen zu den Verständnisfragen 417
Lösungen zu den Aufgaben 420
Lösungen zu den Projekten 430
- 10 Molekulare Wechselwirkungen 437**
Lösungen zu den Selbsttests 437
Lösungen zu den Übungen 440
Lösungen zu den Verständnisfragen 443
Lösungen zu den Aufgaben 447
Lösungen zu den Projekten 460
- 11 Molekulare Spektroskopie 463**
Lösungen zu den Selbsttests 463
Lösungen zu den Übungen 469
Lösungen zu den Verständnisfragen 486
Lösungen zu den Aufgaben 491
Lösungen zu den Projekten 504
- 12 Statistische Thermodynamik 507**
Lösungen zu den Selbsttests 507
Lösungen zu den Übungen 515
Lösungen zu den Verständnisfragen 521
Lösungen zu den Aufgaben 525
Lösungen zu den Projekten 536
- 13 Magnetische Resonanz 541**
Lösungen zu den Selbsttests 541
Lösungen zu den Übungen 543
Lösungen zu den Verständnisfragen 548
Lösungen zu den Aufgaben 550
Lösungen zu den Projekten 555
- 14 Makromoleküle und Selbstorganisation 557**
Lösungen zu den Selbsttests 557
Lösungen zu den Übungen 559
Lösungen zu den Verständnisfragen 562
Lösungen zu den Aufgaben 564
Lösungen zu den Projekten 567
- 15 Festkörper 573**
Lösungen zu den Selbsttests 573
Lösungen zu den Übungen 577
Lösungen zu den Verständnisfragen 582
Lösungen zu den Aufgaben 585
Lösung zum Projekt 593

Fokus 1

Die Eigenschaften der Gase

Lösungen zu den Selbsttests

Abschnitt 1.1 Das ideale Gas

1.1 Gemäß Gl. (1.9a) erhalten wir das molare Volumen einer Substanz, indem wir das Volumen der Probe durch die Anzahl der Moleküle dividieren, die darin enthalten sind: $V_m = V/n$. Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist in Gl. (1.5a) angegeben. Nach Umstellen der Gleichungen können wir die gegebenen Werte einsetzen – beachten Sie dabei, die Temperatur in der Einheit Kelvin und den Druck in der Einheit Pascal anzugeben:

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \\ &= \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 0,0) \text{ K}}{(1,000 \text{ atm}) \times \underbrace{(1,01325 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})}_{1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}}} \\ &= 22,41 \times 10^{-3} \text{ J Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1} . \end{aligned}$$

Diese Einheiten lassen nicht unmittelbar erkennen, dass es sich um eine Volumenangabe pro Mol handelt. Wenn wir allerdings berücksichtigen, dass $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$ ist, erhalten wir

$$\begin{aligned} V_m &= 22,41 \times 10^{-3} \text{ J Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 22,41 \times 10^{-3} \text{ J (J m}^{-3})^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 22,41 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

oder, wegen $10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$,

$$V_m = \mathbf{22,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} .$$

1.2 Wir verwenden die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a),

$$pV = nRT$$

und beachten, dass die Anzahl der CO_2 -Moleküle durch das Verhältnis der Masse zur Molmasse von Kohlendioxid gegeben ist, $n = m/M$. Nach Umstellen von Gl. (1.5a) erhalten wir

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(m/M)RT}{V} .$$

Die Molmasse von Kohlendioxid ist

$$M = \{12,01 + 2 \times (16,00)\} \text{ g mol}^{-1} = 44,01 \text{ g mol}^{-1} .$$

Nun setzen wir die Werte ein und erhalten für den Druck:

$$\begin{aligned} p &= \frac{\{(1,22 \text{ g}) / (44,01 \text{ g mol}^{-1})\} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 37) \text{ K}}{\underbrace{(500 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}_{1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3}} \\ &= \underbrace{143 \text{ J m}^{-3}}_{1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ Pa}} = \mathbf{143 \text{ Pa}} . \end{aligned}$$

1.3 Mithilfe der kombinierten Gasgleichung, Gl. (1.10), lassen sich die Änderungen von Druck, Volumen und Temperatur einer definierten Menge eines (idealen) Gases berechnen:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}.$$

Wir stellen die Gleichung nach der unbekanntem Größe um und setzen die gegebenen Werte ein (denken Sie daran, die Temperatur in der Einheit Kelvin anzugeben). Für den Enddruck des betrachteten Gases ergibt sich

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{V_2} = p_1 \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= (1,00 \text{ bar}) \times \frac{(20,0 \text{ dm}^3)}{(10,0 \text{ dm}^3)} \times \frac{(273,15 + 25) \text{ K}}{(273,15 + 100) \text{ K}} \\ &= \mathbf{1,60 \text{ bar}}. \end{aligned}$$

1.4 Der Partialdruck einer Komponente J in einem Gas ist gemäß Gl. (1.12) definiert über den Stoffmengenanteil (Molenbruch) der Komponente und den Gesamtdruck p , als $p_J = x_J p$. Der Stoffmengenanteil x_J ist nach Gl. (1.13a) definiert als $x_J = n_J/n$, wobei die Stoffmenge jedes Gases aus dem Verhältnis der Masse zu seiner Molmasse berechnet werden kann, $n_J = m_J/M_J$. Durch Kombination dieser Gleichungen erhalten wir

$$p_J = x_J p = \frac{n_J}{n} p = \frac{n_J}{n_A + n_B + \dots} p = \frac{(m_J/M_J)}{(m_A/M_A) + (m_B/M_B) + \dots} p.$$

Die Molmasse von Sauerstoff, O_2 , ist

$$M_{O_2} = (2 \times 16,00) \text{ g mol}^{-1} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

und die Molmasse von Kohlendioxid, CO_2 , ist

$$M_{CO_2} = \{12,01 + (2 \times 16,00)\} \text{ g mol}^{-1} = 44,01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Für die binäre Mischung in dieser Aufgabe ergibt sich für O_2 ein Partialdruck von

$$\begin{aligned} p_{O_2} &= \frac{(m_{O_2}/M_{O_2})}{(m_{O_2}/M_{O_2}) + (m_{CO_2}/M_{CO_2})} p \\ &= \frac{\{(2,50 \text{ g})/(32,00 \text{ g mol}^{-1})\}}{\{(2,50 \text{ g})/(32,00 \text{ g mol}^{-1})\} + \{(6,43 \text{ g})/(44,01 \text{ g mol}^{-1})\}} \times (88 \text{ kPa}) \\ &= \mathbf{31 \text{ kPa}} \end{aligned}$$

und für CO_2 ergibt sich ein Partialdruck von

$$\begin{aligned} p_{CO_2} &= \frac{(m_{CO_2}/M_{CO_2})}{(m_{O_2}/M_{O_2}) + (m_{CO_2}/M_{CO_2})} p \\ &= \frac{\{(6,43 \text{ g})/(44,01 \text{ g mol}^{-1})\}}{\{(2,50 \text{ g})/(32,00 \text{ g mol}^{-1})\} + \{(6,43 \text{ g})/(44,01 \text{ g mol}^{-1})\}} \times (88 \text{ kPa}) \\ &= \mathbf{57 \text{ kPa}}. \end{aligned}$$

Abschnitt 1.2 Die kinetische Gastheorie

1.5 Die mittlere Geschwindigkeit der Autos lässt sich mithilfe von Gl. (1.18) berechnen:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} c \\ &= 0,921 \times (50,2 \text{ km h}^{-1}) \\ &= \mathbf{46,2 \text{ km h}^{-1}}. \end{aligned}$$

Wenn wir alternativ den Mittelwert anhand der gegebenen Daten einzeln berechnen (vgl. Illustration 1.3 in Abschn. 1.2.1 des Lehrbuchs), erhalten wir

$$\begin{aligned}\bar{c} &= \left\{ \frac{5 \times (45,0 \text{ km h}^{-1}) + 7 \times (47,0 \text{ km h}^{-1}) + \dots + 5 \times (57,0 \text{ km h}^{-1})}{5 + 7 + \dots + 5} \right\} \\ &= 50,0 \text{ km h}^{-1} .\end{aligned}$$

Die Differenz ergibt sich aus der Tatsache, dass die Anzahl der Autos in jeder Gruppe (Stichprobe) nicht groß genug ist, um sicherzustellen, dass die Beziehung zwischen der quadratisch gemittelten und der mittleren Geschwindigkeit, Gl. (1.18), präzise aufgeht.

1.6 Gemäß Gl. (1.20a) gilt für die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} .$$

Die Molmasse von H_2 ist

$$M = (2 \times 1,01) \text{ g mol}^{-1} = 2,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} .$$

Nach Einsetzen in Gl. (1.20a) erhalten wir

$$\begin{aligned}c &= \left\{ \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 25) \text{ K}}{(2,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= 1920 \text{ (J kg}^{-1})^{1/2} = \mathbf{1920 \text{ m s}^{-1}} .\end{aligned}$$

1.7 Die mittlere Geschwindigkeit und die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit hängen über die Beziehung miteinander zusammen, die in Gl. (1.18) angegeben ist: $\bar{c} = 0,921 c$. Diese Beziehung ist unabhängig von der Temperatur und somit konstant. Daher müssen sich das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeiten und das Verhältnis der quadratisch gemittelten Geschwindigkeiten **um denselben Faktor** ändern, nämlich um **0,957** (vgl. Illustration 1.5 in Abschn. 1.2.2 des Lehrbuchs).

1.8 Das Graham'sche Effusionsgesetz, Gl. (1.22), besagt, dass die Effusionsrate eines Gases bei einem gegebenen Druck und einer gegebenen Temperatur *umgekehrt proportional* zur Quadratwurzel der Molmasse des Gases ist. Das Verhältnis der Effusionsraten der Argonatome und der Stickstoffmoleküle ist daher gegeben durch

$$\frac{v_{\text{N}_2}}{v_{\text{Ar}}} = \frac{M_{\text{Ar}}^{1/2}}{M_{\text{N}_2}^{1/2}} = \left(\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} .$$

Dieses Verhältnis bezieht sich auf die *Anzahl* der entweichenden Atome oder Moleküle, und nicht auf deren Massen, sodass sich für die Stoffmenge des entweichenden Stickstoffs ergibt:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{v_{\text{N}_2}}{v_{\text{Ar}}} \times n_{\text{Ar}} .$$

Wir erinnern uns daran, dass wir die Stoffmenge einer Substanz aus dem Verhältnis ihrer Masse und ihrer Molmasse berechnen können, $n_j = m_j/M_j$, und erhalten

$$\begin{aligned}m_{\text{N}_2} &= n_{\text{N}_2} \times M_{\text{N}_2} = \overbrace{\left\{ \frac{v_{\text{N}_2}}{v_{\text{Ar}}} \times n_{\text{Ar}} \right\}}^{n_{\text{N}_2}} \times M_{\text{N}_2} \\ &= \frac{v_{\text{N}_2}}{v_{\text{Ar}}} \times \overbrace{\left(\frac{m_{\text{Ar}}}{M_{\text{Ar}}} \right)}^{n_{\text{Ar}}} \times M_{\text{N}_2} \\ &= \left\{ \left(\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} \times \left(\frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{Ar}}} \right) \right\} \times m_{\text{Ar}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{Ar}}} \right)^{1/2} \times m_{\text{Ar}} \\
 &= \left\{ \frac{(2 \times 14,01 \text{ g mol}^{-1})}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} \right\}^{1/2} \times (5,0 \text{ g}) \\
 &= \mathbf{4,2 \text{ g}} .
 \end{aligned}$$

1.9 Der Stoßquerschnitt eines Cl_2 -Moleküls beträgt $0,93 \text{ nm}^2$ und die Molmasse ist $M = 70,90 \text{ g mol}^{-1}$. Für die Stoßzahl erhalten wir gemäß Gl. (1.25)

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{2\sigma p}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{2 \times (0,93 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times \overbrace{(1 \times 10^5 \text{ Pa})}^{1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}}}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (273 + 25) \text{ K}} \times \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 + 25) \text{ K}}{\pi \times (70,90 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\
 &= 10 \times 10^9 \text{ s}^{-1} = \mathbf{10 \text{ ns}^{-1}} .
 \end{aligned}$$

Es finden also 10 Stöße pro Nanosekunde statt.

Abschnitt 1.3 Reale Gase

1.10 Der Kompressionsfaktor Z ist in Gl. (1.26a) definiert. Wir berücksichtigen unmittelbar das um 12 % abweichende (größere) Volumen des betrachteten *realen* Gases:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} = \frac{1,12 \times V_m^{\text{ideal}}}{V_m^{\text{ideal}}} = \mathbf{1,12} .$$

Eine andere Notation für den Kompressionsfaktor in Abhängigkeit von Druck und Temperatur finden wir in Gl. (1.26b). Zur Berechnung des molaren Volumens stellen diese Gleichung wie folgt um (und wir berücksichtigen, dass $1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ist):

$$\begin{aligned}
 V_m &= \frac{ZRT}{p} \\
 &= \frac{(1,12) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (350 \text{ K})}{(12 \text{ atm}) \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})} \\
 &= 2,7 \times 10^{-3} \text{ J Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = \mathbf{2,7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} .
 \end{aligned}$$

Die Einheiten ergeben sich wegen $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$ und $10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$.

Wir stellen fest: Das Volumen des betrachteten Gases ist größer, als man es für ein *ideales* Gas unter diesen Bedingungen erwarten würde. Daraus lässt sich schließen, dass **abstoßende** Wechselwirkungen dominieren, die die Gasmoleküle dazu zwingen, sich weiter voneinander zu entfernen als dies bei einem idealen Gas der Fall wäre.

1.11 Durch Umstellen der Virialgleichung, Gl. (1.28), und Einsetzen der angegebenen Werte erhalten wir für den Druck

$$\begin{aligned}
 p &= \left(\frac{B}{V_m} + 1 \right) \frac{RT}{V_m} \\
 &= \left\{ \frac{\overbrace{(-45,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}^{1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3}}{(1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} + 1 \right\} \times \left\{ \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (573 \text{ K})}{(1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} \right\} \\
 &= \underbrace{45,5 \times 10^5 \text{ Pa}}_{1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}} = \mathbf{45,5 \text{ bar}} .
 \end{aligned}$$

Lösungen zu den Übungen

Abschnitt 1.1 Das ideale Gas

1.1.1 Mithilfe entsprechender Umrechnungsfaktoren können wir den Druck in unterschiedlichen Einheiten angeben. Es gilt: $1 \text{ atm} = 1,013\,25 \text{ bar} = 101,325 \text{ kPa} = 760 \text{ Torr}$. Daraus folgt:

(a) Ein Druck von 108 kPa entspricht

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

(b) Ein Druck von 0,975 bar entspricht

$$0,975 \text{ bar} \times \frac{1 \text{ atm}}{1,013\,25 \text{ bar}} = \mathbf{0,962 \text{ atm}} .$$

(c) Ein Druck von 22,5 kPa entspricht

$$22,5 \text{ kPa} \times \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}} = \mathbf{0,222 \text{ atm}} .$$

(d) Ein Druck von 770 Torr entspricht

$$770 \text{ Torr} \times \frac{101\,325 \text{ Pa}}{760 \text{ Torr}} = \mathbf{1,03 \times 10^5 \text{ Pa}} .$$

1.1.2 Für die Berechnung nutzen wir die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a), und achten dabei sorgsam auf die verwendeten Einheiten:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{\overbrace{(m/M)RT}^n}{V} \\ &= \frac{\{(3,055 \text{ g})/(28,02 \text{ g mol}^{-1})\} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 32) \text{ K}}{\underbrace{(3,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}_{1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3}} \\ &= \underbrace{92 \times 10^3 \text{ J m}^{-3}}_{1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ Pa}} = 92 \times 10^3 \text{ Pa} = \mathbf{92 \text{ kPa}} . \end{aligned}$$

1.1.3 Für die Berechnung nutzen wir die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a). Die Stoffmenge des Neons lässt sich aus dessen Masse und der Molmasse gemäß $n = m/M$ berechnen:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{\overbrace{(m/M)RT}^n}{V} \\ &= \frac{\{(425 \times 10^{-3} \text{ g})/(20,18 \text{ g mol}^{-1})\} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (77 \text{ K})}{\underbrace{(6,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}_{1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3}} \\ &= \underbrace{2,25 \times 10^3 \text{ J m}^{-3}}_{1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ Pa}} = 2,25 \times 10^3 \text{ Pa} = \mathbf{2,25 \text{ kPa}} . \end{aligned}$$

1.1.4 Durch Umstellen der Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a), erhalten wir

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} = \frac{(34,5 \times 10^3 \text{ Pa}) \times \overbrace{(300,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}^{1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3}}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 14,5) \text{ K}} \\ &= 4,33 \times 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{4,33 \text{ mmol}} . \end{aligned}$$

1.1.5 Wir nutzen die Differenz zwischen der Masse des vollen und des leeren Zylinders, um einen Ausdruck für die Stoffmenge des Kohlendioxidgases aufzustellen:

$$n = m/M = (m_{\text{voll}} - m_{\text{leer}})/M .$$

Wenn wir diese Beziehung in die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a), einsetzen, erhalten wir für den Druck des Gases:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{(m_{\text{voll}} - m_{\text{leer}})RT}{MV} \\ &= \frac{\{(1,04 - 0,74) \text{ kg}\} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \{(273,15 + 20) \text{ K}\}}{(44,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) \times \underbrace{(250 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}_{1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3}} \\ &= 6,6 \times 10^7 \text{ Pa} = \mathbf{660 \text{ bar}} . \end{aligned}$$

1.1.6 Das Boyle'sche Gesetz, Gl. (1.6), besagt, dass bei konstanter Temperatur der Druck p umgekehrt proportional zum Volumen V ist: $p \propto 1/V$. Aus der kombinierten Gasgleichung, Gl. (1.10), folgt, dass bei konstanter Temperatur gilt:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 .$$

Wenn wir die Anfangsbedingungen mit p_1 und V_1 bezeichnen, und die Endbedingungen als p_2 und V_2 , dann erhalten wir für den benötigten Druck:

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{(1,00 \text{ atm}) \times (1,00 \text{ dm}^3)}{\underbrace{(100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3)}_{1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3}} = \mathbf{10,0 \text{ atm}} .$$

1.1.7 Bei einem idealen Gas steigt der Druck proportional mit der Temperatur an. Aus der kombinierten Gasgleichung, Gl. (1.10), können wir erkennen, dass für eine bestimmte Menge Gas in einem festen Volumen das Verhältnis von Druck und Temperatur stets konstant bleibt:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} .$$

Wir bezeichnen die Anfangsbedingungen mit p_1 und T_1 , und die Endbedingungen mit p_2 und T_2 . Somit erhalten wir für den Druck bei 700 °C:

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} = \frac{125 \text{ kPa} \times (273,15 + 700) \text{ K}}{(273,15 + 18) \text{ K}} = \mathbf{418 \text{ kPa}} .$$

1.1.8 Wir verwenden dieselbe Methode wie in Übung 1.1.6 beschrieben und erhalten:

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{(101 \text{ kPa}) \times (7,20 \text{ dm}^3)}{(4,21 \text{ dm}^3)} = \mathbf{173 \text{ kPa}} .$$

1.1.9 Das Charles'sche Gesetz, Gl. (1.7), besagt, dass bei konstantem Druck das Volumen proportional zur Temperatur ist, $V \propto T$. Aus der kombinierten Gasgleichung, Gl. (1.10), folgt bei konstantem Druck:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} .$$

Wir bezeichnen die Anfangsbedingungen mit V_1 und T_1 , und die Endbedingungen mit V_2 und T_2 . Somit erhalten wir

$$T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{(0,100 \text{ dm}^3) \times (273,15 + 22,2) \text{ K}}{(1,00 \text{ dm}^3)} = 29,5 \text{ K} .$$

Dies entspricht einer Temperatur auf der Celsius-Skala von

$$\theta = (29,5 - 273,15) \text{ °C} = \mathbf{-243,6 \text{ °C}} .$$

1.1.10 Wir gehen nach derselben Methode vor wie in Übung 1.1.9 beschrieben. Wenn sich das Volumen der Gasprobe um 25 % erhöht, dann ist $V_2/V_1 = 1,25$. Die Luft muss also auf folgende Temperatur aufgeheizt werden:

$$T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1 = 1,25 \times (315 \text{ K}) = \mathbf{394 \text{ K}} .$$

1.1.11 Die kombinierte Gasgleichung, Gl. (1.10), beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Druck, dem Volumen und der Temperatur für eine konstante Gasmenge. Durch Umstellen der Gleichung erhalten wir

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{p_2} .$$

(a) Für einen Druck von 52 kPa bei $-5,0^\circ\text{C}$ gilt

$$V_2 = \frac{(104 \text{ kPa}) \times (2,0 \text{ m}^3)}{(273,15 + 21,1) \text{ K}} \times \frac{(273,15 - 5,0) \text{ K}}{(52 \text{ kPa})} = \mathbf{3,6 \text{ m}^3} .$$

(b) Für einen Druck von 0,880 kPa bei $-52,0^\circ\text{C}$ erhalten wir

$$V_2 = \frac{(104 \text{ kPa}) \times (2,0 \text{ m}^3)}{(273,15 + 21,1) \text{ K}} \times \frac{(273,15 - 52,0) \text{ K}}{(0,880 \text{ kPa})} = \mathbf{178 \text{ m}^3} .$$

1.1.12 Wir verwenden die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a), und drücken die abgegebene Menge des Schwefeldioxidgases über seine Masse, m , und seine Molmasse, M , aus:

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{(m/M)RT}{Mp} = \frac{mRT}{Mp} \\ &= \frac{\underbrace{(250 \times 10^3 \text{ kg})}_{\text{Masse von SO}_2} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 800) \text{ K}}{(64,06 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) \times \underbrace{(1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})}_{1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}}} \\ &= \mathbf{3,4 \times 10^5 \text{ m}^3} . \end{aligned}$$

1.1.13 Der Stoffmengenanteil (auch *Molenbruch* genannt) ist in Gl. (1.13a) definiert. Die Stoffmengen der Gesamtprobe erhalten wir aus der Summe der Stoffmengen für jede der einzelnen Substanzen, ausgedrückt über ihre jeweilige Masse und ihre Molmasse:

$$\begin{aligned} x_J &= \frac{n_J}{n} \\ &= \frac{(m_J/M_J)}{(m_J/M_J) + \dots} . \end{aligned}$$

Die Molmasse von Benzol ist $M_B = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ und die Molmasse von Toluol (Methylbenzol) ist $M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$. Es ergibt sich ein Stoffmengenanteil für Benzol von

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{(56 \text{ g}/78,11 \text{ g mol}^{-1})}{(56 \text{ g}/78,11 \text{ g mol}^{-1}) + (120 \text{ g}/92,14 \text{ g mol}^{-1})} \\ &= \mathbf{0,355} \end{aligned}$$

und für Toluol (Methylbenzol) von

$$\begin{aligned} x_T &= \frac{(120 \text{ g}/92,14 \text{ g mol}^{-1})}{(56 \text{ g}/78,11 \text{ g mol}^{-1}) + (120 \text{ g}/92,14 \text{ g mol}^{-1})} \\ &= \mathbf{0,645} . \end{aligned}$$

Zur Überprüfung der Plausibilität des Ergebnisses sehen wir: $x_B + x_T = 1$.

1.1.14 Den Partialdruck können wir uns als denjenigen Druck vorstellen, den jede der Komponenten einer Gasmischung ausüben würde, wenn sie sich allein in dem Behälter befände.

- (a) Wir betrachten zunächst den Partialdruck von Stickstoff und verwenden die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a), um das Gesamtvolumen auf Basis dieses Drucks, der Temperatur und der Stoffmenge des gasförmigen Stickstoffs zu berechnen:

$$\begin{aligned} V &= \frac{n_{\text{N}_2} RT}{p_{\text{N}_2}} = \frac{(m_{\text{N}_2}/M_{\text{N}_2})RT}{p_{\text{N}_2}} \\ &= \frac{\{(225 \times 10^{-3} \text{ g})/(28,02 \text{ g mol}^{-1})\} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{(15,2 \times 10^3 \text{ Pa})} \\ &= 1,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3 . \end{aligned}$$

- (b) Der Partialdruck des Stickstoffs wird allerdings gemäß Gl. (1.12) in Abhängigkeit von seinem Stoffmengenanteil und vom Gesamtdruck definiert. Wir stellen Gl. (1.12) geeignet um und drücken die Stoffmenge jeder Komponente durch die jeweilige Masse und Molmasse aus. Für den Gesamtdruck der Gasmischung erhalten wir

$$\begin{aligned} p &= \frac{p_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} = \frac{p_{\text{N}_2}}{(n_{\text{N}_2}/n)} = \frac{\overbrace{(n_{\text{CH}_4} + n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})}^{\text{Gesamtstoffmenge der Gasmischung, } n} p_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} \\ &= \frac{\left\{ \overbrace{(m_{\text{CH}_4}/M_{\text{CH}_4})}^{n_{\text{CH}_4}} + \overbrace{(m_{\text{Ar}}/M_{\text{Ar}})}^{n_{\text{Ar}}} + \overbrace{(m_{\text{N}_2}/M_{\text{N}_2})}^{n_{\text{N}_2}} \right\} p_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} \\ &= \frac{\left\{ \left(\frac{320 \times 10^{-3} \text{ g}}{16,05 \text{ g mol}^{-1}} \right) + \left(\frac{175 \times 10^{-3} \text{ g}}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} \right) + \left(\frac{225 \times 10^{-3} \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} \right) \right\} \times 15,2 \times 10^3 \text{ Pa}}{\left(\frac{225 \times 10^{-3} \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} \right)} \\ &= 61,2 \times 10^3 \text{ Pa} . \end{aligned}$$

Abschnitt 1.2 Die kinetische Gastheorie

1.2.1 Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle ist durch Gl. (1.20a) gegeben:

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} .$$

- (a) Für N_2 ergibt sich

$$c = \left\{ \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(28,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} = 493 \text{ m s}^{-1} .$$

- (b) Für H_2O ergibt sich

$$c = \left\{ \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(18,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} = 615 \text{ m s}^{-1} .$$

1.2.2 Die mittlere Geschwindigkeit ist durch Gl. (1.20b) wie folgt definiert:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} .$$

Für He-Atome mit einer Molmasse von $M = 4,00 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich bei den drei genannten Temperaturen:

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{He}, 79 \text{ K}) &= \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (79 \text{ K})}{\pi \times (4,00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= \mathbf{647 \text{ m s}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{He}, 315 \text{ K}) &= \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (315 \text{ K})}{\pi (4,00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= 1,29 \times 10^3 \text{ m s}^{-1} = \mathbf{1,29 \text{ km s}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{He}, 1500 \text{ K}) &= \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1500 \text{ K})}{\pi \times (4,00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= 2,82 \times 10^3 \text{ m s}^{-1} = \mathbf{2,82 \text{ km s}^{-1}} \end{aligned}$$

Für Methanmoleküle mit einer Molmasse von $M = 16,04 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{CH}_4, 79 \text{ K}) &= \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (79 \text{ K})}{\pi \times (16,04 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= \mathbf{323 \text{ m s}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{CH}_4, 315 \text{ K}) &= \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (315 \text{ K})}{\pi \times (16,04 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= \mathbf{645 \text{ m s}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{CH}_4, 1500 \text{ K}) &= \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1500 \text{ K})}{\pi \times (16,04 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= 1,41 \times 10^3 \text{ m s}^{-1} = \mathbf{1,41 \text{ km s}^{-1}} \end{aligned}$$

1.2.3 Nach dem Graham'schen Effusionsgesetz, Gl. (1.22), ist die Effusionsrate umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse. Daher ist die relative Rate, mit der Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus dem Zylinder entweichen

$$\begin{aligned} \frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{CO}}} &= \left(\frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{28,01 \text{ g mol}^{-1}}{2,02 \text{ g mol}^{-1}} \right)^{1/2} = \mathbf{3,72} . \end{aligned}$$

1.2.4 Die Anzahl der Moleküle, die pro Sekunde aus einem Behälter entweichen, hängt gemäß dem Graham'schen Effusionsgesetz, Gl. (1.22), wie folgt von deren Molmasse ab:

$$v \propto \frac{1}{M^{1/2}} .$$

Das Verhältnis der Stoffmengen bzw. der Anzahl der Moleküle, die in einem gegebenen Zeitraum entweichen, ist also

$$\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{CO}_2}} = \left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} .$$

Die Anzahl der Moleküle hängt mit deren Masse und ihrer Molmasse zusammen, $n = m/M$, sodass sich ergibt

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2} &= \left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} n_{\text{CO}_2} \\ &= \left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} \left(\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right) \end{aligned}$$

und somit

$$\begin{aligned} m_{\text{N}_2} &= n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} \\ &= \overbrace{\left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} \left(\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right)}^{n_{\text{N}_2}} M_{\text{N}_2} \\ &= \left(\frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right)^{1/2} m_{\text{CO}_2} . \end{aligned}$$

Wenn wir nun die Werte einsetzen, erhalten wir für die Masse des entwichenen Stickstoffs

$$m_{\text{N}_2} = \left(\frac{28,01 \text{ g mol}^{-1}}{44,01 \text{ g mol}^{-1}} \right)^{1/2} \times 1,0 \text{ g} = \mathbf{0,80 \text{ g}}$$

und in der gleichen Weise für die Masse des entwichenen Heliums

$$m_{\text{He}} = \left(\frac{4,00 \text{ g mol}^{-1}}{44,01 \text{ g mol}^{-1}} \right)^{1/2} \times 1,0 \text{ g} = \mathbf{0,30 \text{ g}} .$$

1.2.5 Das Volumen einer Kugel mit dem Durchmesser d ist gegeben durch

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{\pi d^3}{6} .$$

Nach Umstellen erhalten wir für den Durchmesser

$$d = (6V/\pi)^{1/3} .$$

Die mittlere freie Weglänge λ eines Moleküls ist gemäß Gl. (1.23)

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2} \sigma p} .$$

Wenn wir diese beiden Beziehungen kombinieren und die Gleichung nach dem Druck umstellen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{2^{1/2} \sigma (6V/\pi)^{1/3}} \\ &= \frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (273,15 + 25) \text{ K}}{2^{1/2} \times \underbrace{(0,36 \times 10^{-18} \text{ m}^2)}_{1 \text{ nm}^2 = 10^{-18} \text{ m}^2} \times \left\{ \underbrace{6 \times (1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)/\pi}_{1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3} \right\}^{1/3}} \\ &= \underbrace{0,065 \text{ J m}^{-3}}_{1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ Pa}} = \mathbf{65 \text{ mPa}} . \end{aligned}$$

1.2.6 Die mittlere freie Weglänge λ eines Moleküls ist durch Gl. (1.23) definiert. Wir setzen die angegebenen Werte ein und erhalten

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} \\ &= \frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (217 \text{ K})}{2^{1/2} \times \underbrace{(0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2)}_{1 \text{ nm}^2 = 10^{-18} \text{ m}^2} \times \underbrace{(0,050 \text{ atm} \times 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})}_{1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}}} \\ &= 0,97 \times 10^{-6} \text{ m} = \mathbf{0,97 \mu\text{m}}.\end{aligned}$$

Die Stoßzahl in einem idealen Gas ist durch Gl. (1.25) gegeben, und wir erhalten

$$\begin{aligned}z &= \frac{2\sigma p}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\ &= \frac{2 \times (0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2)}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (217 \text{ K})} \times \left\{ \frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (217 \text{ K})}{\pi \times (28,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= 120 \times 10^3 \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Anzahl der Stöße, die im Zeitintervall $\delta t = 1 \text{ s}$ stattfinden, beträgt somit

$$\begin{aligned}N &= z\delta t \\ &= 120 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \times 1 \text{ s} \\ &= \mathbf{120 \times 10^3}.\end{aligned}$$

1.2.7 Die Anzahl der Stöße, die ein Atom oder Molekül erfährt, ergibt sich aus dem Produkt der Stoßzahl z und dem Zeitintervall δt . Wenn wir die Stoßzahl mithilfe von Gl. (1.25) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck angeben, dann erhalten wir für die Anzahl der Stöße in 1 s bei einem Druck von 10 bar = 10^6 Pa und einer Temperatur von $(273,15 + 25) \text{ K} = 298 \text{ K}$

$$\begin{aligned}N &= z\delta t \\ &= \frac{2\sigma p}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi m_{\text{Ar}}} \right)^{1/2} \delta t \\ &= \frac{2\sigma p}{kT} \left(\frac{8kT}{\pi m_{\text{Ar}}} \right)^{1/2} \delta t \\ &= 2\sigma p \left(\frac{8}{\pi m_{\text{Ar}} kT} \right)^{1/2} \delta t.\end{aligned}$$

Die Masse des Argonatoms beträgt $m_{\text{Ar}} = 39,95 \times m_{\text{u}} = 39,95 \times (1,602 \times 10^{-27} \text{ kg})$, und der Stoßquerschnitt ist mit $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$ angegeben. Somit erhalten wir für die Anzahl der Stöße

$$\begin{aligned}N &= 2 \times \overbrace{(0,36 \times 10^{-18} \text{ m}^2)}^{\sigma} \times (10^6 \text{ Pa}) \\ &\quad \times \left\{ \frac{8}{\pi \times \underbrace{39,95 \times (1,602 \times 10^{-27} \text{ kg})}_{m_{\text{Ar}}} \times (1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \right\}^{1/2} \\ &\quad \times (1 \text{ s}) \\ &= \mathbf{7,0 \times 10^{10}}.\end{aligned}$$

Die Anzahl der Stöße ist direkt proportional zum Druck, sodass wir für einen Druck von 100 kPa, also einem Zehntel des soeben verwendeten, erhalten

$$N = 7,0 \times 10^9$$

und bei einem Druck von nur 1 Pa, der um den Faktor 10^{-6} geringer ist als der ursprüngliche Druck,

$$N = 7,0 \times 10^4.$$

1.2.8 Die mittlere freie Weglänge eines Atoms oder Moleküls ist durch Gl. (1.23) gegeben. Wenn wir diese Gleichung umstellen und mit dem idealen Gasgesetz, Gl. (1.5), kombinieren, erhalten wir

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} = \frac{(R/N_A)T}{2^{1/2}\sigma p} = \frac{RT}{p} \times \frac{1}{2^{1/2}N_A\sigma} = \frac{V}{n} \times \frac{1}{2^{1/2}N_A\sigma} = \frac{V}{2^{1/2}nN_A\sigma}.$$

Wir sehen, dass für eine bestimmte Gasmenge die mittlere freie Weglänge direkt proportional zum Volumen des Behälters ist, und dass sie von der Temperatur unabhängig ist.

1.2.9 Die mittlere freie Weglänge eines Atoms oder Moleküls ist durch Gl. (1.23) gegeben.

(a) Wenn wir annehmen, dass Luft ausschließlich aus Stickstoffmolekülen (N_2) besteht, ergibt sich mit dem angegebenen Stoßquerschnitt $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$ bei einem Druck von 10 bar

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} \\ &= \frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{2^{1/2} \times (0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (10 \text{ bar} \times 10^5 \text{ Pa bar}^{-1})} \\ &= 6,8 \times 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{6,8 \text{ nm}}. \end{aligned}$$

Wir sehen, dass die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional zum Druck ist.

(b) Für einen Druck von 103 kPa, was ungefähr einem Zehntel des in Teilaufgabe (a) verwendeten Drucks entspricht, ist die mittlere freie Weglänge also etwa zehnmal so groß:

$$\lambda = \mathbf{68 \text{ nm}}.$$

(c) Analog dazu ergibt sich für einen Druck von nur 1,0 Pa, der um den Faktor 10^{-6} geringer ist als in der ersten Berechnung, dass die mittlere freie Weglänge 10^6 -mal so groß ist:

$$\lambda = 6,8 \times 10^{-3} \text{ m} = \mathbf{6,8 \text{ mm}}.$$

Abschnitt 1.3 Reale Gase

1.3.1 Aus der Definition des Kompressionsfaktors, Gl. (1.26b), ergibt sich (achten Sie darauf, dass alle Größen in SI-Basiseinheiten angegeben sind):

$$\begin{aligned} Z_k &= \frac{p_k V_{m,k}}{RT_k} \\ &= \frac{\{(111,3 \text{ atm}) \times (1,013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})\} \times (72,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (405,5 \text{ K})} \\ &= \mathbf{0,242}. \end{aligned}$$

Der Kompressionsfaktor $Z_k < 1$, was ein Hinweis darauf ist, dass am kritischen Punkt anziehende Wechselwirkungen dominieren.

1.3.2 Der Kompressionsfaktor am kritischen Punkt ergibt sich gemäß Gl. (1.26b) wie folgt:

$$Z_k = \frac{p_k V_{m,k}}{RT_k}.$$

Für Methan (CH_4) erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_k(CH_4) &= \frac{\{(45,6 \text{ atm}) \times (1,013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})\} \times (98,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (190,6 \text{ K})} \\ &= \mathbf{0,288}. \end{aligned}$$

Für Ethan (C_2H_6) erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_k(C_2H_6) &= \frac{\{(48,6 \text{ atm}) \times (1,013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})\} \times (260 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (562,7 \text{ K})} \\ &= \mathbf{0,274}. \end{aligned}$$

Für Propan (C_3H_8) erhalten wir

$$Z_k(C_3H_8) = \frac{\{(41,9 \text{ atm}) \times (1,013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})\} \times (200 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (369,8 \text{ K})}$$

$$= \mathbf{0,276} .$$

Wir sehen, dass wir für die Kompressionsfaktoren dieser drei Substanzen am kritischen Punkt sehr ähnliche Werte erhalten. Ausdrücke für die kritischen Parameter lassen sich in Abhängigkeit von den van-der-Waals-Konstanten a und b formulieren. Diese Beziehungen sind in der Bildunterschrift von Abb. 1.15 des Lehrbuchs angegeben mit $p_k = a/27b^2$, $V_k = 3b$ und $T_k = 8a/27Rb$. Wenn wir diese Beziehungen in Gl. (1.26b) einsetzen, erhalten wir

$$Z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k}$$

$$= \frac{(a/27b^2) \times (3b)}{R \times (8a/27Rb)}$$

$$= \frac{3}{8} = 0,375 .$$

Wir sehen, dass nach der van-der-Waals-Theorie der Kompressionsfaktor am kritischen Punkt für alle Gase identisch sein sollte. Unsere Berechnungen zeigen allerdings, dass die Werte zwar ähnlich sind, dass es aber dennoch Abweichungen gibt.

1.3.3 Wir verwenden die Virialgleichung, Gl. (1.28), und brechen die Reihenentwicklung nach dem zweiten Term ab. Für 1,00 mol Methan, begrenzt auf ein Volumen von 1,00 dm³ bei 273 K, ergibt sich für den Druck

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \dots \right)$$

$$= \frac{(1,00 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}$$

$$\times \left\{ 1 + \frac{(1,00 \text{ mol}) \times (-53,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)} \right\}$$

$$= 2,15 \times 10^6 \text{ Pa} = \mathbf{2,15 \text{ MPa}} .$$

Dieser Betrag entspricht 95 % des Wertes, den wir für ein ideales Gas unter denselben Bedingungen erwarten würden. Wir können daraus schließen, dass bei dieser Temperatur anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dominieren.

1.3.4 Wir stellen die verkürzte Form der Virialgleichung folgendermaßen um:

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

Wenn wir beachten, dass ein Druck von 10 bar äquivalent ist zu 10⁶ Pa, und dass ein Molvolumen von 3,90 dm³ mol⁻¹ identisch ist mit 3,90 × 10⁻³ m³ mol⁻¹, dann erhalten wir für den zweiten Virialkoeffizienten von Sauerstoff

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

$$= \left(\frac{(10^6 \text{ Pa}) \times (3,90 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 + 200) \text{ K}} - 1 \right) \times (3,90 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$$

$$= \mathbf{-3,37 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} .$$

1.3.5 Wenn wir die verkürzte Form der Virialgleichung umstellen und die Definition des Kompressionsfaktors, Gl. (1.26b), einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 B' &= \frac{Z_k - 1}{p_k} \\
 &= \frac{(pV_m/RT_k) - 1}{p_k} \\
 &= \frac{V_m}{RT_k} - \frac{1}{p_k} \\
 &= \left\{ \frac{(5,53 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (647,4 \text{ K})} \right\} \\
 &\quad - \left\{ \frac{1}{(218,3 \text{ atm}) \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})} \right\} \\
 &= -3,49 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Der Wert des zweiten Virialkoeffizienten ist negativ; daraus lässt sich schließen, dass bei Wasser am kritischen Punkt anziehende Wechselwirkungen dominieren.

1.3.6 (a) Wir verwenden die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a). Der Druck, der bei einer Temperatur von 273,15 K durch ein Gasvolumen von 22,414 dm³ ausgeübt wird, ist

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{nRT}{V} \\
 &= \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{\underbrace{(22,414 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}_{1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3}} \\
 &= 101 \times 10^3 \text{ Pa} = \mathbf{101 \text{ kPa}}
 \end{aligned}$$

und bei 1000 K und 100 cm³

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{nRT}{V} \\
 &= \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1000 \text{ K})}{\underbrace{(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}_{1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3}} \\
 &= 8,31 \times 10^7 \text{ Pa} = \mathbf{83,1 \text{ MPa}}.
 \end{aligned}$$

(b) Die van-der-Waals-Gleichung ist in Gl. (1.30a) angegeben. Wir verwenden die Werte für die van-der-Waals-Konstanten aus Tab. 1.5. Der Druck bei 273,15 K und 22,414 dm³ ist

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \\
 &= \left[\frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{(22,414 \times 10^{-3} \text{ m}^3) - \{(1,0 \text{ mol}) \times (6,51 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})\}} \right] \\
 &\quad - \left\{ \frac{(0,5580 \text{ Pa m}^{-6} \text{ mol}^{-2}) \times (1,0 \text{ mol})}{(22,414 \times 10^{-3} \text{ m}^3)} \right\}^2 \\
 &= 1,01 \times 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{101 \text{ kPa}}
 \end{aligned}$$

und bei 1000 K und 100 cm^3

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \\
 &= \left[\frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1000 \text{ K})}{(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) - \{(1,0 \text{ mol}) \times (6,51 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})\}} \right] \\
 &\quad - \left(\frac{(0,5580 \text{ Pa m}^{-6} \text{ mol}^{-2}) \times (1,0 \text{ mol})}{(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3)} \right)^2 \\
 &= 206 \times 10^6 \text{ Pa} = \mathbf{206 \text{ MPa}} .
 \end{aligned}$$

Bei 273,15 K und $22,414 \text{ dm}^3$ ist der Druck für ein ideales Gas und ein van-der-Waals-Gas identisch. Bei 1000 K und 100 cm^3 machen sich jedoch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bemerkbar; der Druck des van-der-Waals-Gases ist nun *größer* als der Druck eines idealen Gases, was darauf schließen lässt, dass unter diesen Bedingungen abstoßende Wechselwirkungen dominieren.

1.3.7 Wir verwenden die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5a), bzw. die van-der-Waals-Gleichung, Gl. (1.30a), und setzen die van-der-Waals-Konstanten von Kohlendioxid aus Tab. 1.5 ein.

Bei Verwendung von Gl. (1.5a) erhalten wir für den Druck des Gases

$$\begin{aligned}
 p_{\text{ideal}} &= \left(\frac{nRT}{V} \right) \\
 &= \left(\frac{m}{M} \right) \left(\frac{RT}{V} \right) \\
 &= \frac{(10,00 \text{ g}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{(44,01 \text{ g mol}^{-1}) \times (100 \times 10^{-6} \text{ m}^3)} \\
 &= 5,633 \times 10^6 \text{ Pa} = 5,633 \text{ MPa} .
 \end{aligned}$$

Bei Verwendung von Gl. (1.30a) erhalten wir für den Druck des Gases

$$\begin{aligned}
 p_{\text{vdW}} &= \left(\frac{nRT}{V - nb} \right) - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \\
 &= \left\{ \frac{(m/M)RT}{V - (m/M)b} \right\} - a \left\{ \frac{(m/M)}{V} \right\}^2 \\
 &= \frac{\{(10,00 \text{ g})/(44,01 \text{ g mol}^{-1})\} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})}{(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) - \{(10,00 \text{ g}) \times (4,29 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})/(44,01 \text{ g mol}^{-1})\}} \\
 &\quad - (0,3658 \text{ Pa m}^{-6} \text{ mol}^{-2}) \left(\frac{(10,00 \text{ g})/(44,01 \text{ g mol}^{-1})}{100 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \right)^2 \\
 &= 6,238 \times 10^6 \text{ Pa} = 6,238 \text{ MPa} .
 \end{aligned}$$

Die Differenz beträgt

$$\Delta p = p_{\text{ideal}} - p_{\text{vdW}} = 5,633 \text{ MPa} - 6,238 \text{ MPa} = \mathbf{-0,608 \text{ MPa}} .$$

Dies entspricht 11 % des Drucks, den wir für das ideale Gas berechnet haben.

1.3.8 Durch Umstellen der van-der-Waals-Gleichung, Gl. (1.30a), ergibt sich

$$\begin{aligned}
 b &= \frac{V}{n} - \frac{RT}{\{p + a(n/V)^2\}} = V_{\text{m}} - \frac{RT}{\{p + a/V_{\text{m}}^2\}} \\
 &= (5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \\
 &\quad - \left[\frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(3,0 \times 10^6 \text{ Pa}) + \{(0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2})/(5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2\}} \right] \\
 &= \mathbf{4,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} .
 \end{aligned}$$

Für den Kompressionsfaktor ergibt sich, gemäß Gl. (1.26b),

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

1.3.9 Bei der Boyle-Temperatur, T_B , sind die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen im Gleichgewicht, sodass der zweite Virialkoeffizient $B = 0$ wird. Wir schreiben also:

$$B = b - \frac{a}{RT_B} = 0 .$$

Wir stellen diese Beziehung um und beachten, die Einheit dm^3 in m^3 und die Einheit bar in Pa umzurechnen. Für die Boyle-Temperatur von CS_2 erhalten wir:

$$\begin{aligned} T_B &= \frac{a}{Rb} \\ &= \frac{\{11,77 \times (10^{-6} \text{ m}^6) \times (10^5 \text{ Pa}) \text{ mol}^{-2}\}}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \{0,07685 \times (10^{-3} \text{ m}^3) \text{ mol}^{-1}\}} \\ &= \mathbf{1842 \text{ K}} . \end{aligned}$$

Lösungen zu den Verständnisfragen

1.1 Eine Zustandsgleichung setzt die Variablen miteinander in Beziehung, die den Zustand eines Systems definieren. Im Prinzip könnten wir viele Variablen verwenden, um den Zustand eines Systems zu definieren; im Falle eines Gases beschränken wir uns auf die Stoffmenge, n , den Druck, p , das Volumen, V , und die Temperatur, T . Boyle, Charles und Avogadro haben mithilfe geeigneter Experimente die Beziehungen dieser Variablen untereinander für Gase bei niedrigen Drücken aufgestellt. **Boyle** fand heraus, wie sich das Volumen mit dem Druck verändert, $V \propto 1/p$, **Charles** fand heraus, wie sich das Volumen mit der Temperatur verändert, $V \propto T$, und **Avogadro** fand heraus, wie sich das Volumen mit der Stoffmenge des Gases verändert, $V \propto n$. Wenn wir diese drei Proportionalitätsbeziehungen in einer einzigen zusammenfassen, finden wir

$$V \propto nT/p .$$

Die Einführung einer Proportionalitätskonstante, R , ergibt die Gleichung

$$V = R(nT/p) .$$

Die Konstante R wird als **Gaskonstante** bezeichnet und hat den Wert $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die obige Beziehung können wir leicht in die gewohnte Form der Zustandsgleichung des idealen Gases umformen:

$$pV = nRT .$$

Alle Experimente von Boyle, Charles und Avogadro wurden bei relativ niedrigen Drücken durchgeführt; unter diesen Bedingungen sind die Abweichungen realer Gase von der Modellvorstellung des idealen Gases vernachlässigbar gering.

1.2 Der **Partialdruck** eines Gases in einer Gasmischung ist derjenige Druck, den das Gas ausüben würde, wenn es sich bei derselben Temperatur *allein* in demselben Behälter wie die Mischung befinden würde. Es handelt sich um ein **Grenzesetz**, weil es nur unter den Voraussetzungen exakt gültig ist, bei denen sich die Gase nicht gegenseitig beeinflussen. Dies kann nur für ideale Gase oder (bei realen Gasen) nur bei sehr kleinen Drücken der Fall sein, wenn die Gasmoleküle im Mittel durch viele Moleküldurchmesser voneinander entfernt sind. Aus diesem Grund ist das **Dalton'sche Gesetz** streng genommen nur für eine Mischung idealer Gase gültig; für reale Gase stellt es lediglich eine Näherung dar.

1.3 In der kinetischen Gastheorie gehen wir davon aus, dass die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, \bar{c} , um den Faktor $M^{-1/2}$ abnimmt, während die Molmasse zunimmt. Gemäß Gl. (1.20b) gilt

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}.$$

Im Mittel bewegen sich daher leichte Moleküle schneller als schwere Moleküle. Die sehr leichten Moleküle Wasserstoff, H_2 , und Helium, He , mit ihren Molmassen von $2,02 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. $4,00 \text{ g mol}^{-1}$, kommen in der Erdatmosphäre nur selten vor, da sich bei normalem Atmosphärendruck ein signifikanter Anteil dieser Moleküle hinreichend schnell bewegt, um die Anziehungskraft des Planeten zu überwinden. Nur ein sehr kleiner Anteil der schwereren Moleküle Sauerstoff, O_2 , Kohlendioxid, CO_2 , und Stickstoff, N_2 , mit ihren Molmassen von $32,00 \text{ g mol}^{-1}$, $44,01 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. $28,02 \text{ g mol}^{-1}$, bewegen sich mit hinreichend großer Geschwindigkeit, um die Gravitation der Erde zu überwinden.

1.4 In einfachen theoretischen Vorstellungen zur molekularen Kinetik gehen wir davon aus, dass die Diffusions- und Effusionsraten von Gasen proportional zur mittleren Geschwindigkeit der Moleküle sind. In Gl. (1.20a) erkennen wir, dass die mittlere Geschwindigkeit proportional zu $T^{1/2}$ ist, allerdings auch umgekehrt proportional zu $M^{1/2}$:

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}.$$

Dies steht im Einklang mit dem Graham'schen Effusionsgesetz, Gl. (1.22).

1.5 Für ein ideales Gas beträgt der Kompressionsfaktor $Z = 1$. In einem realen Gas dominieren allerdings bei niedrigem Druck die *anziehenden* Wechselwirkungen zwischen den Molekülen; dies führt dazu, dass der Kompressionsfaktor dann *kleiner* als 1 ist. Bei hohen Drücken dominieren die *abstoßenden* Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die nun in engerem Kontakt zueinander stehen; dies führt dazu, dass der Kompressionsfaktor dann *größer* als 1 ist. Ein Temperaturanstieg bei einem gegebenen Druck führt zu einem Anstieg der kinetischen Energie im Vergleich zu anziehenden oder abstoßenden potenziellen Energien, die nicht temperaturabhängig sind. Daher reduziert sich bei steigender Temperatur die Abweichung eines realen Gases vom idealen Verhalten, und der Kompressionsfaktor nähert sich sowohl bei sehr niedrigen als auch bei sehr hohen Drücken dem Wert eines idealen Gases an. Diese qualitativen Beschreibungen sind in Abb. 1.1 quantifiziert; dort ist gezeigt, wie der Kompressionsfaktor von gasförmigem Ethen bei Temperaturen von 300 K, 400 K und 500 K vom Druck abhängt. Die in Abb. 1.1 gezeigten Kurven werden *Isothermen* genannt; sie zeigen an, wie sich die übrigen physikalischen Variablen des betrachteten Gases verändern, während die *Temperatur konstant* gehalten wird.

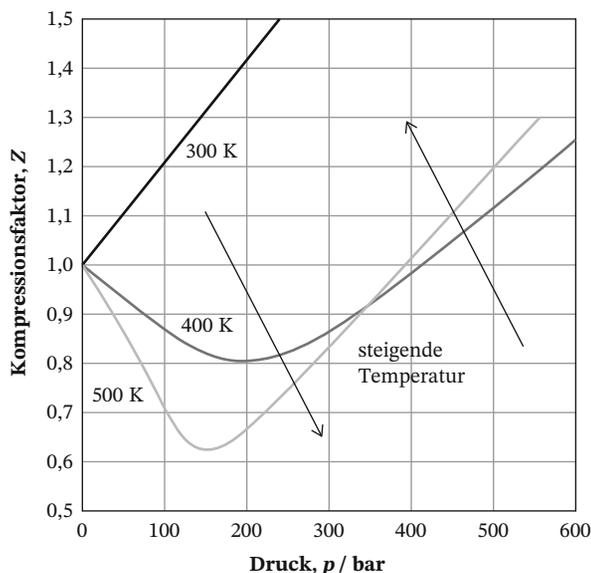


Abb. 1.1

Die kritische Temperatur von Ethen liegt bei 283,1 K; daher können wir davon ausgehen, dass Ethen bei allen drei in Abb. 1.1 gezeigten Isothermen ausschließlich in der Gasphase vorliegt.

1.6 Der kritische Punkt einer gasförmigen Substanz ist ein einzelner Punkt, an dem der Druck, die Temperatur und das molare Volumen des Gases (p , T , V_m) diejenigen Werte annehmen, die wir als kritische Konstanten (p_k , T_k , V_k) bezeichnen. Betrachten wir eine Flüssigkeit, die mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht. Wenn wir die Substanz nun erhitzen, nimmt die Dichte der flüssigen Phase ab und die Dichte der gasförmigen Phase nimmt zu. Die Dichten der beiden Phasen nähern sich bei weiterer Erhöhung der Temperatur immer weiter einander an, bis am kritischen Punkt die flüssige und die gasförmige Phase nicht mehr zu unterscheiden sind. Oberhalb der kritischen Temperatur lässt sich eine gasförmige Phase nicht mehr allein durch Erhöhung des Drucks verflüssigen; unterhalb der kritischen Temperatur kann der Dampf jedoch durch das Ausüben eines höheren Drucks zur Kondensation gebracht werden.

1.7 Die van-der-Waals-Gleichung, Gl. (1.30a),

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

berücksichtigt sowohl anziehende als auch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen.

Die zugrunde liegende Modellvorstellung ist, dass die Moleküle als kleine, starre Kugeln vorliegen, die nicht komprimiert werden können. Das Volumen der Moleküle ist also stets größer als null, und das für die Bewegung zur Verfügung stehende Raumvolumen V wird durch einen gewissen Betrag – das sogenannte *Ausschlussvolumen* – aller dieser n Kugeln reduziert ($V - nb$), wobei der Wert des Parameters b ungefähr viermal so groß ist wie das molare Volumen der Moleküle ($b = 4V_{\text{Molekül}}N_A$). Diese Argumentation führt dazu, dass das ideale Gasgesetz, $p = nRT/V$, ersetzt werden sollte durch $p = nRT/(V - nb)$ wenn abstoßende Wechselwirkungen signifikant sind.

Der Druck eines Gases hängt sowohl von der Stoßfrequenz der Moleküle mit den Wänden des umgebenden Gefäßes (oder, allgemein, den Molekülen der Umgebung) ab, als auch von der „Stärke“ dieser Kollisionen. Sowohl die Stoßfrequenz als auch die „Stärke“ der Kollisionen werden durch anziehende Wechselwirkungen reduziert; und zwar in einem Ausmaß, das proportional zur molaren Konzentration, n/V , der Moleküle in der Probe ist. Da gleich zwei Größen durch die anziehenden Wechselwirkungen reduziert werden, wird sich der Druck *quadratisch proportional* zur Konzentration reduzieren. Wenn wir diese Druckminderung schreiben als $-a(n/V)^2$, wobei a eine stets positive Konstante ist, die für jede Art von Gas charakteristisch ist, ergibt sich durch Kombination der hier beschriebenen Effekte der abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen die van-der-Waals-Gleichung, Gl. (1.30a).

Lösungen zu den Aufgaben

1.1 Das Boyle'sche Gesetz, Gl. (1.6), besagt, dass bei konstanter Temperatur der Druck umgekehrt proportional zum Volumen ist. Wenn wir also die kombinierte Gasgleichung, Gl. (1.10), für eine konstante Temperatur betrachten, können wir schreiben

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2},$$

wobei p_1 und V_1 der Druck bzw. das Volumen auf Höhe des Meeresspiegels, und p_2 und V_2 der Druck bzw. das Volumen „unter Wasser“ sind. Wegen des hydrostatischen Drucks des Meeresswassers ist der Druck unter Wasser größer als an der Oberfläche. Der hydrostatische Druck hängt von der Wassertiefe, h , der Dichte der Flüssigkeit, ρ , und von der Erdbeschleunigung, g , ab, sodass wir schreiben können

$$p_2 = \underbrace{p_1}_{\text{Druck an der Oberfläche}} + \underbrace{h\rho g}_{\text{hydrostatischer Druck}}$$

Wenn wir von einem Oberflächendruck von $1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ausgehen, und ferner berücksichtigen, dass die angegebene Dichte des Meerwassers $1,025 \text{ g cm}^{-3}$ äquivalent ist zu $1,025 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$,

dann erhalten wir für das Volumen des Luftraums in 50 m Wassertiefe

$$\begin{aligned}
 V_2 &= \frac{p_1 V_1}{p_1 + h\rho g} \\
 &= \frac{(1,01 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (3,0 \text{ m}^3)}{(1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa}) + \{(50 \text{ m}) \times (1,025 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (9,81 \text{ m s}^{-2})\}} \\
 &= \mathbf{0,50 \text{ m}^3}.
 \end{aligned}$$

1.2 Luft besteht näherungsweise zu 80 % aus $\text{N}_2(\text{g})$ und zu 20 % aus $\text{O}_2(\text{g})$. Daher nehmen wir für die Molmasse von Luft

$$\begin{aligned}
 M_{\text{Luft}} &= 0,80 M_{\text{N}_2} + 0,20 M_{\text{O}_2} \\
 &= \{(0,80 \times 28,02) + (0,20 \times 32,00)\} \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{28,82 \text{ g mol}^{-1}}
 \end{aligned}$$

an. Für das Verhältnis der Molmassen von Wasserstoff und Luft ergibt sich

$$M_{\text{H}_2}/M_{\text{Luft}} = (2,02 \text{ g mol}^{-1})/(28,82 \text{ g mol}^{-1}) = 0,070.$$

Das durch den Ballon verdrängte Luftvolumen entspricht demjenigen Volumen, das 10 kg Wasserstoffgas einnehmen. Aus dem idealen Gasgesetz ergibt sich, dass die Anzahl der Luftmoleküle, n_{Luft} , und die Anzahl Wasserstoffmoleküle, n_{H_2} , in diesem Volumen gleich groß sind. Daraus folgt, dass der Ballon Luft mit der Masse

$$m_{\text{Luft}} = n_{\text{Luft}} M_{\text{Luft}} = \overbrace{(m_{\text{H}_2}/M_{\text{H}_2})}^{n_{\text{Luft}}=n_{\text{H}_2}} M_{\text{Luft}} = m_{\text{H}_2} (M_{\text{Luft}}/M_{\text{H}_2})$$

verdrängt. Die Nutzlast ergibt sich aus der Differenz der Masse der durch den Ballon verdrängten Luft und der Masse des Wasserstoffs, also

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Luft}} - m_{\text{H}_2} &= m_{\text{H}_2} (M_{\text{Luft}}/M_{\text{H}_2}) - m_{\text{H}_2} \\
 &= m_{\text{H}_2} \{(M_{\text{Luft}}/M_{\text{H}_2}) - 1\} \\
 &= 10 \text{ kg} \times \{(28,82 \text{ g mol}^{-1})/(2,02 \text{ g mol}^{-1}) - 1\} \\
 &= \mathbf{130 \text{ kg}}.
 \end{aligned}$$

1.3 Wir verwenden die kombinierte Gasgleichung, Gl. (1.10), und nehmen näherungsweise an, dass der Ballon die Form einer Kugel besitzt. Sein Volumen können wir daher durch $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ausdrücken, und für den Druck im Inneren des Ballons bei -25°C erhalten wir

$$\begin{aligned}
 p_2 &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{V_2} \\
 &= p_1 \times \frac{T_2}{T_1} \times \frac{V_1}{V_2} \\
 &= p_1 \times \frac{T_2}{T_1} \times \frac{(4/3)\pi r_1^3}{(4/3)\pi r_2^3} \\
 &= p_1 \times \frac{T_2}{T_1} \times \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 \\
 &\quad \text{Atmosphärendruck} \\
 &\quad \text{auf Meereshöhe} \\
 &= (1,013 25 \times 10^5 \text{ Pa}) \times \frac{(273,15 - 25,0) \text{ K}}{(273,15 + 20,0) \text{ K}} \times \left(\frac{1,5 \text{ m}}{3,5 \text{ m}}\right)^3 \\
 &= 6,8 \times 10^3 \text{ Pa} = \mathbf{6,8 \text{ kPa}}.
 \end{aligned}$$

1.4 Gemäß dem Dalton'schen Gesetz, Gl. (1.11), ergibt sich der Gesamtdruck aus der Summe der Partialdrücke der trockenen Luft und des Wasserdampfs:

$$p = p_{\text{trockene Luft}} + p_{\text{Wasserdampf}},$$

also können wir schreiben

$$p_{\text{trockene Luft}} = p - p_{\text{Wasserdampf}} = (760 \text{ Torr}) - (47 \text{ Torr}) = \mathbf{713 \text{ Torr}}.$$

1.5 Der Massenanteil von Stickstoff ist gegeben durch

$$0,7553 = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{Ar}}} = \frac{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}}}.$$

Indem wir sowohl den Zähler als auch den Nenner dieses Bruchs durch die Gesamtstoffmenge teilen, erhalten wir einen Ausdruck, in dem die Stoffmengenanteile auftauchen:

$$0,7553 = \frac{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}}}.$$

Nun setzen wir die Molmassen der einzelnen Komponenten ein:

$$0,7553 = \frac{x_{\text{N}_2} (28,02 \text{ g mol}^{-1})}{x_{\text{N}_2} (28,02 \text{ g mol}^{-1}) + x_{\text{O}_2} (32,00 \text{ g mol}^{-1}) + x_{\text{Ar}} (39,95 \text{ g mol}^{-1})}.$$

Nach Kürzen der Einheiten und Umstellen der Gleichung erhalten wir

$$0,3240 x_{\text{N}_2} - 1,142 x_{\text{O}_2} - 1,426 x_{\text{Ar}} = 0.$$

Wenn wir die bis hierher durchgeführten Schritte in Bezug auf den gegebenen Massenanteil von Sauerstoff durchführen, erhalten wir

$$0,8756 x_{\text{N}_2} - 3,322 x_{\text{O}_2} + 1,248 x_{\text{Ar}} = 0.$$

Wir beachten, dass folgende Beziehung gelten muss:

$$x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{Ar}} = 1.$$

Durch simultane Lösung der oben entwickelten Beziehungen erhalten wir für die Stoffmengenanteile (Molenbrüche) der drei Komponenten folgende Werte:

$$x_{\text{N}_2} = \mathbf{0,7809}$$

$$x_{\text{O}_2} = \mathbf{0,2094}$$

$$x_{\text{Ar}} = \mathbf{0,0098}$$

1.6 Durch Einsetzen der Definition der Massendichte, $\rho = m/V$, in die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5), ergibt sich

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\overbrace{(nM)}^m}{V} = \frac{\overbrace{(pV/RT)M}^n}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Durch Umstellen und Einsetzen der Werte erhalten wir für die Molmasse des Gases

$$\begin{aligned} M &= \frac{RT\rho}{p} \\ &= \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (330 \text{ K}) \times \overbrace{(1,23 \text{ kg m}^{-3})}^{1 \text{ g dm}^{-3} = 1 \text{ kg m}^{-3}}}{25,5 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ &= 132 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = \mathbf{132 \text{ g mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.7 Wir stellen die Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5), um und drücken die Stoffmenge des Gases über seine Masse und die Molmasse aus:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(m/M)RT}{V}.$$

Durch erneutes Umstellen und Einsetzen der gegebenen Werte erhalten wir

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{pV} \\ &= \frac{(33,5 \times 10^{-6} \text{ kg}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{\{(152 \text{ Torr}) \times (133,32 \text{ Pa Torr}^{-1})\} \times (250 \times 10^{-6} \text{ m}^3)} \\ &= 16,4 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = \mathbf{16,4 \text{ g mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.8 (a) Der Partialdruck einer Komponente ist gemäß Gl. (1.12) definiert als das Produkt ihres Stoffmengenanteils und des Gesamtdrucks:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} &= x_{\text{H}_2} p \\ &= \overbrace{(n_{\text{H}_2}/n)}^{x_{\text{H}_2}} \overbrace{(nRT/V)}^p \\ &= \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V} \\ &= \frac{(2,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{(22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3)} \\ &= 2,0 \times 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{200 \text{ kPa}}. \end{aligned}$$

In der gleichen Weise erhalten wir für 1 mol Stickstoff

$$\begin{aligned} p_{\text{N}_2} &= \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{(22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3)} \\ &= 1,0 \times 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{100 \text{ kPa}}. \end{aligned}$$

(b) Der Gesamtdruck lässt sich mithilfe des Dalton'schen Gesetzes, Gl. (1.11), berechnen:

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = 200 \text{ kPa} + 100 \text{ kPa} = \mathbf{300 \text{ kPa}}.$$

1.9 (a) Aus der Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5), ergibt sich für die Temperatur

$$\begin{aligned} T &= \frac{pV}{nR} = \frac{pV}{(N/N_A)R} = \frac{N_A pV}{NR} \\ &= \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times \overbrace{(100 \times 10^3 \text{ Pa})}^{1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}} \times \overbrace{(1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}^{1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3}}{(1,0 \times 10^{23}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \\ &= \mathbf{72 \text{ K}}. \end{aligned}$$

(b) Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle berechnen wir mithilfe von Gl. (1.20a):

$$\begin{aligned} c &= \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \\ &= \left\{ \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (72 \text{ K})}{(2,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\ &= \mathbf{943 \text{ m s}^{-1}}. \end{aligned}$$

(c) Wenn es sich bei den Molekülen um Sauerstoff, O_2 , anstelle von Wasserstoff, H_2 , handeln würde, hätte dies **keine Auswirkungen** auf die *Temperatur*, wenn Druck und Volumen identisch sind; allerdings wäre die *quadratisch gemittelte Geschwindigkeit* **unterschiedlich**.

1.10 Die Stoßzahl in einem idealen Gas ist durch Gl. (1.25) gegeben. Wir kombinieren diese Gleichung mit der Zustandsgleichung des idealen Gases, Gl. (1.5), um den Druck in Abhängigkeit von der Anzahl der Methanmoleküle, des Volumens und der Temperatur auszudrücken. Auf diese Weise erhalten wir für die Stoßzahl

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{2\sigma p}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{\overbrace{2(\pi r^2)}^{\sigma} \overbrace{(nRT/V)}^p}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{nr^2}{kV} \left(\frac{32\pi}{M} \right)^{1/2} (RT)^{3/2} \\
 &= \frac{(0,10 \text{ mol}) \times (0,38 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)} \times \left\{ \frac{32\pi}{(16,05 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right\}^{1/2} \\
 &\quad \times \{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})\}^{3/2} \\
 &= \mathbf{1,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}} .
 \end{aligned}$$

1.11 Die van-der-Waals-Konstante b hängt über Gl. (1.29) mit dem molaren Volumen zusammen, das durch die Moleküle selbst eingenommen wird. Wenn wir Methanmoleküle als kugelförmig annehmen und beachten, dass der Stoßquerschnitt durch $\sigma = \pi r^2$ gegeben ist, dann erhalten wir

$$\begin{aligned}
 b &= 4V_{\text{Molekül}}N_A \\
 &= 4 \times \overbrace{\left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3}^{V_{\text{Molekül}}} \times N_A \\
 &= \frac{16}{3} \overbrace{\pi (\sigma/\pi)^{3/2}}^{r^3} \times N_A \\
 &= \frac{16\sigma^{3/2}N_A}{3\pi^{1/2}} \\
 &= \frac{16(0,46 \times 10^{-18} \text{ m}^2)^{3/2} \times (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{3\pi^{1/2}} \\
 &= 5,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = \mathbf{0,57 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} .
 \end{aligned}$$

1.12 Wir verwenden die van-der-Waals-Gleichung, Gl. (1.30a),

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

und setzen die gegebenen Werte in zwei Simultangleichungen ein:

$$\begin{aligned}
 3,06 \times 10^6 \text{ Pa} &= \frac{(0,200 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (500 \text{ K})}{\{(250 \times 10^{-6} \text{ m}^3) - (0,200 \text{ mol}) \times b\}} \\
 &\quad - \frac{(0,200 \text{ mol})^2}{(250 \times 10^{-6} \text{ m}^3)^2} a \\
 6,54 \times 10^6 \text{ Pa} &= \frac{(0,200 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1000 \text{ K})}{\{(250 \times 10^{-6} \text{ m}^3) - (0,200 \text{ mol}) \times b\}} \\
 &\quad - \frac{(0,200 \text{ mol})^2}{(250 \times 10^{-6} \text{ m}^3)^2} a
 \end{aligned}$$