



Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie I Sommersemester 2015

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 3, Aufgaben 21-29

Seminartermine: Montag, 4. Mai, Dienstag, 5. Mai und Freitag, 8. Mai 2015

Aufgabe 21

Der Zustand eines realen Gases wird am besten durch die Virialgleichung beschrieben:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V_m} + \frac{B_3(T)}{V_m^2} + \dots$$

Die Virialkoeffizienten $B_i(T)$ sind temperaturabhängig und durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestimmt. Für Drücke unter 10 bar genügt meist die Berücksichtigung des zweiten Virialkoeffizienten $B_2(T)$. Dieser kann mithilfe der statistischen Mechanik aus dem Verlauf der

potentiellen Energie $u(r)$ berechnet werden: $B_2(T) = N_A \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-u(r)}{k_B T}\right) \right] 2\pi r^2 dr$

- Wie groß ist demnach $B_2(T)$ für ein ideales Gas?
- Berechnen Sie $B_2(T)$ für $N_{2(g)}$ im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 K aus dem

Lennard-Jones Potential $u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$. Gehen Sie dabei wie folgt vor:

- Berechnen Sie das Minimum des Lennard-Jones Potentials analytisch.
Zeichnen Sie $u(r)$ mithilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes für Stickstoff mit $\varepsilon/k_B = 95,0$ K und $\sigma = 0,370$ nm. Machen Sie sich die Bedeutung von ε und σ in der Graphik klar.
- Plotten Sie die Funktion $\left[1 - \exp\left(\frac{-u(r)}{k_B T}\right) \right] 2\pi r^2$ bei $T = 300$ K für $0 \leq r \leq 2$ nm und schätzen Sie das Integral $N_A \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-u(r)}{k_B T}\right) \right] 2\pi r^2 dr$ numerisch ab (Trapezregel!).
- Bestimmen Sie mindestens 10 Werte von $B_2(T)$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ für $N_{2(g)}$ im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 K und stellen Sie diese graphisch dar.

Aufgabe 22

Berechnen Sie mithilfe der Van-der-Waals-Gleichung das Volumen (Genauigkeit 0,1 mL) von 1 mol N_2 bei 10 bar und $25^\circ C$. Vergleichen Sie mit idealem Verhalten.

Aufgabe 23

Die infinitesimale Änderung der inneren Energie U eines realen Gases kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$dU = C_V dT + \frac{\alpha}{V^2} dV$$

Vom Anfangszustand (T_1, V_1) bis zum Endzustand (T_2, V_2) sollen unterschiedliche Wege betrachtet werden:

$$\text{a) } V(\xi) = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \xi + \frac{V_1 T_2 - V_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad \text{mit } T = \xi; \quad T_1 \leq \xi \leq T_2$$

$$\text{b) } V(\xi) = -\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \xi + \frac{V_2 T_2 - V_1 T_1}{T_2 - T_1} \quad \text{mit } T = \frac{T_1 T_2}{\xi}; \quad T_1 \leq \xi \leq T_2$$

Berechnen Sie ΔU für beide Wege mithilfe der entsprechenden Linienintegrale

$$\Delta U = \int_{\text{Weg}} C_V dT + \frac{\alpha}{V^2} dV = \int \left(C_V \frac{dT}{d\xi} + \frac{\alpha}{[V(\xi)]^2} \frac{dV}{d\xi} \right) d\xi$$

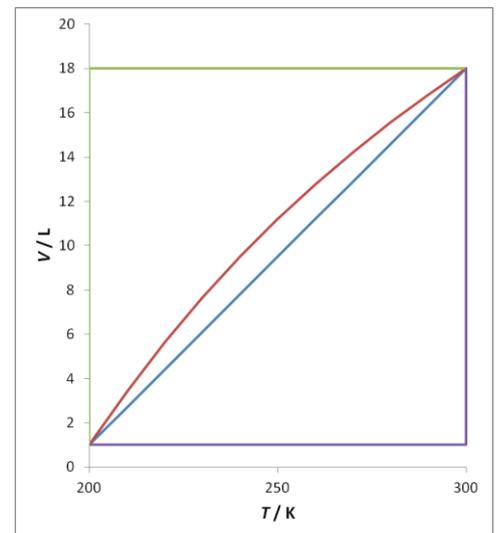


Abb. 1: Beispiel für unterschiedliche Wege vom Anfangszustand (T_1, V_1) bis zum Endzustand (T_2, V_2)

Aufgabe 24

Eine gesunde Bergsteigerin (65 kg) gerät in einen Regenschauer ($T_{\text{Regen}} = 6^\circ C$) und wird komplett nass, weil sie keinen Unterschlupf findet. Die Kleidung saugt dabei 1,20 kg Regenwasser auf. Wie viel Wärme verliert die Bergsteigerin, wenn man annimmt, dass die Wärmekapazität ihres Körpers mit der Wärmekapazität von Wasser übereinstimmt?

Aufgabe 25

Was versteht man unter einem idealen Gas? Wie unterscheidet es sich von einem realen Gas?

Die kritische Isotherme besitzt einen Sattelpunkt. Wo liegt demnach die kritische Temperatur eines idealen Gases? Was sagt das Ergebnis über die Verflüssigung aus?

Aufgabe 26

Berechnen Sie den Druck einer Hg-Säule von 76,000 cm ($\rho_{\text{Hg}} = 13,596 \text{ g cm}^{-3}$).

Aufgabe 27

Berechnen Sie den 2. Virialkoeffizienten $B_2(T)$ eines Van-der-Waals-Gases.

Strategie: (i) Schreiben Sie den Druck als Funktion des molaren Volumens und der Temperatur.

(ii) Klammern Sie beim entsprechenden Term $\frac{RT}{V_m}$ aus.

(iii) Verwenden Sie die geometrische Reihe $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$, um die Van-der-Waals-Gleichung als Reihe zu schreiben.

(iv) Vergleichen Sie mit den Koeffizienten der Virialgleichung und erhalten $B_2(T) = b - \frac{a}{RT}$.

(v) Skizzieren Sie den Verlauf der potentiellen Energie eines Van-der-Waals-Gases und berechnen Sie die Parameter a und b als Funktion von σ .

Aufgabe 28

Die molare Wärmekapazität von Sauerstoff bei konstantem Druck für Temperaturen zwischen 300 und 400 K kann (bei nicht allzu hohem Druck) durch $C_{p,m} = a + bT$ näherungsweise beschrieben werden ($a = 6,15 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $b = 0,00310 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$).

Nehmen Sie das Verhalten eines idealen Gases an!

(a) Berechnen Sie Q , W , ΔU und ΔH , wenn 2,00 mol O_2 bei konstantem Druck von 1 atm reversibel von 27 bis 127°C erwärmt werden.

(b) Berechnen Sie Q , W , ΔU und ΔH , wenn 2,00 mol O_2 ausgehend von 1 atm reversibel von 27 bis 127 °C bei konstantem Volumen erwärmt werden. Tipp: Berücksichtigen Sie die Überlegungen in (a) und die Eigenschaften von Zustandsfunktionen.

Aufgabe 29

1,00 mol eines idealen Gases bei 1,00 atm und 298 K ($C_{p,m} = 7/2 R$) durchläuft folgenden Kreisprozess: (i) Erwärmung bei konstantem Volumen bis auf das Doppelte der Anfangstemperatur, (ii) reversible adiabatische Expansion bis die ursprüngliche Temperatur wieder erreicht ist, (iii) reversible isotherme Kompression bis zum Anfangsdruck von 1,00 atm. Berechnen Sie für den Gesamtprozess und jeden einzelnen Teilschritt die ausgetauschte Wärmemenge Q , die geleistete Arbeit W , die Änderung der Inneren Energie ΔU und die Enthalpieänderung ΔH .

Dr. Ludwig Kibler, 29. April 2015

ludwig.kibler@uni-ulm.de