

## LÖSUNG 14 IDEALE GASE UND CHEMISCHES POTENTIAL

1. Bei kaum einer andern Grösse sind so viele verschiedene Einheiten nebeneinander im Gebrauch wie bei den Drücken (dabei ist die amerikanische Unart, mit «pounds per square inch», psi, zu rechnen, gar nicht erwähnt), Sie müssen dieses Umrechnen können, auch wenn im Weiteren ausschliesslich bar und Pascal verwendet werden. Unter den Bedingungen: ideales Gas,  $n$  und  $T =$  konstant, gilt das Boyle-Gesetz:  $p_1 V_1 = p_2 V_2 = 1 \text{ bar} \times 1 \text{ m}^3 = 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}$ . Aus der Gleichung wird  $V_2 = p_1 V_1 / p_2$  und mit den unterschiedlichen Genauigkeiten der Druckangaben ergeben sich:

$$V_2 = \quad \text{a) } 0.13 \text{ m}^3 \quad \text{b) } 200 \text{ m}^3 \quad \text{c) } 2 \cdot 10^2 \text{ m}^3 \quad \text{d) } 4.935 \text{ m}^3 \quad \text{e) } 200 \text{ m}^3 \\ \text{f) } 49.3 \text{ m}^3 \quad \text{g) } 1 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \text{ (} 0.1 \text{ dm}^3, 10^{-4} \text{ m}^3 \text{)} \quad \text{h) } 0.125 \text{ m}^3 \quad \text{i) } 49.3 \text{ m}^3$$

2. Die Gasart spielt bei idealen Gasen überhaupt keine Rolle; alle Antworten wie bei 1.

3. a) Für ideale Gase sind bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen die Molvolumina immer gleich, i) bis vi)  $V_{m,B} \approx 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

b) Die Gasdichten bei gleichen Bedingungen hängen bei verschiedenen Stoffen direkt von ihren Molmassen ab, mit den Einheiten  $[\rho] = \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $[M] = \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $[V] = \text{m}^3$  wird:

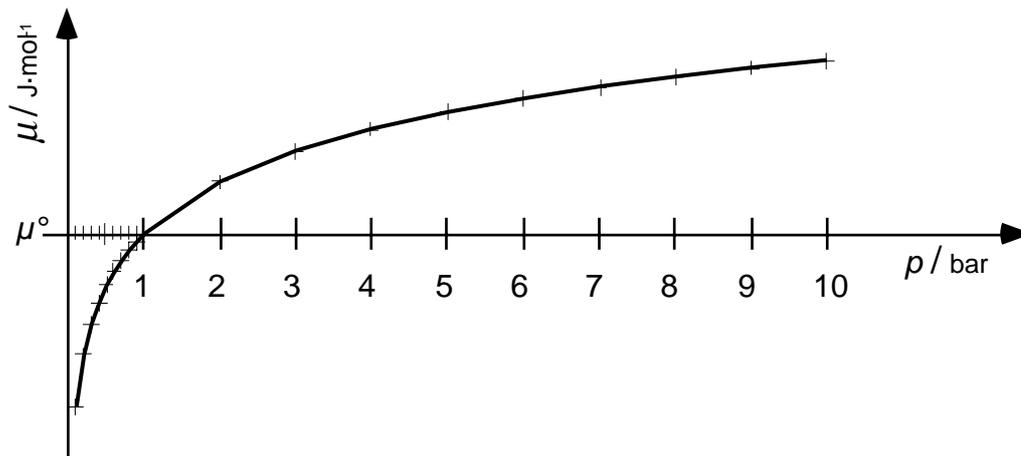
$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \frac{n_B \cdot M_B}{n_B \cdot V_{m,B}} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \frac{M_B}{V_{m,B}}$$

Wenn Sie die Atommassen auf 4 signifikante Ziffern genau einsetzen, sollten die Dichten ebenfalls auf 4 signifikante Ziffern genau berechnet werden (mit  $R = 8.315 \text{ J K mol}^{-1}$ ,  $T = 298.2 \text{ K}$ ), das ergibt  $V_B = 24.80 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (resp. das Resultat im Rechner) und mit den Molmassen auf 4 signifikante Ziffern gerundet ergeben sich:

$$\alpha) \quad \text{i) } \rho(\text{H}_2) = 81.31 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3} \quad \text{ii) } \rho(\text{N}_2) = 1.130 \text{ kg m}^{-3} \quad \text{iii) } \rho(\text{O}_2) = 1.291 \text{ kg m}^{-3} \\ \text{iv) } \rho(\text{Ar}) = 1.611 \text{ kg m}^{-3} \quad \text{v) } \rho(\text{CO}_2) = 1.775 \text{ kg m}^{-3} \quad \text{vi) } \rho(\text{CCl}_3\text{F}) = 5.540 \text{ kg m}^{-3}$$

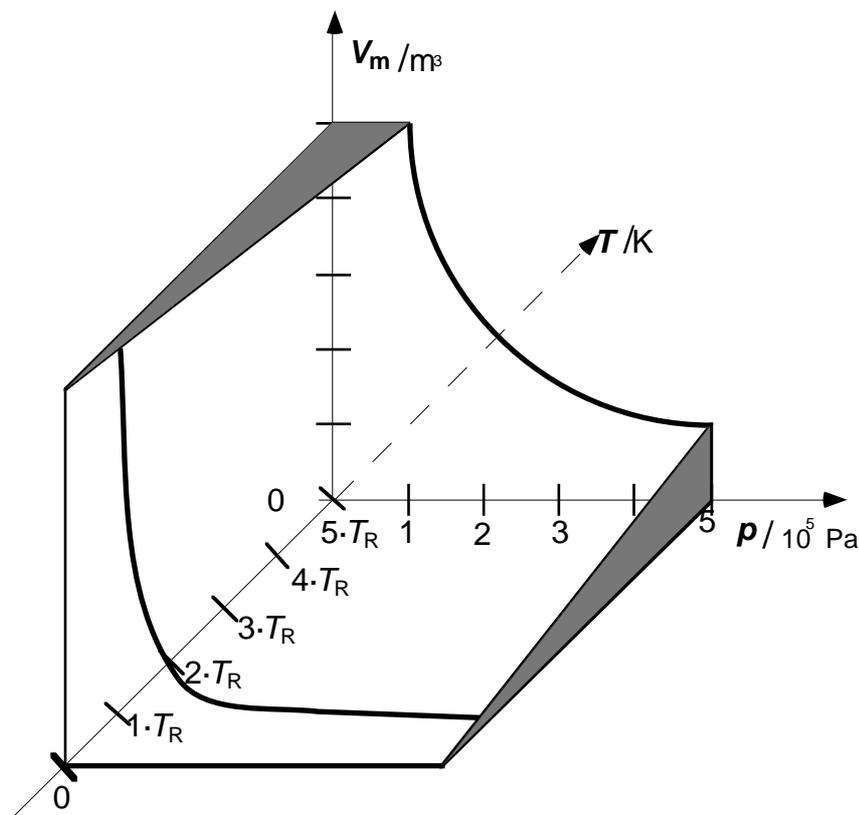
$\beta$ ) Die Molmassen bleiben gleich, die Molvolumina ändern sich wegen der Temperaturabnahme auf 223.2 K um den Faktor  $(223.2 \text{ K} / 298.2 \text{ K}) = 0.7485$  und wegen der Druckänderung von 1000 hPa auf 100.0 hPa um den Faktor 10, ergibt Faktor 7.485 ( $\approx 7.5$ ); die Gasdichten in ca. 10 km Höhe bei einer Temperatur von  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  sind also ca. 7.5 mal geringer!

4. Wir erhalten eine Logarithmusfunktion, die des natürlichen Logarithmus, ( $y = y_0 + \ln x$ ). Charakteristisch für die Logarithmusfunktion ist, dass sie um eine *Summe* zunimmt, wenn die unabhängige Variable um einen *Faktor* vergrössert wird.  $\mu_B$  nimmt um die **Summe**  $+1 \cdot (RT)$  zu, wenn  $p_B$  mit dem Faktor  $e$  **multipliziert** wird.



Figur L14.5 Der Graph des chemischen Potentials als Funktion des Druckes ist die Logarithmusfunktion zur Basis  $e$  (natürlicher Logarithmus). Für  $p = p^\circ$  erhalten wir das chemische Standardpotential,  $\mu^\circ$ .

5. Es ist nicht ganz einfach, ein solches Diagramm zu zeichnen. Das Resultat, das Molvolumen eines idealen Gases, ergibt eine gebogene ( $V_m = \text{Konst.} \cdot 1/p$ ) und schräg liegende ( $V_m = \text{Konst.} \cdot T$ ) Ebene im Raum. Eine Ebene im Raum ist ganz allgemein die Lösungsmenge einer Funktion (ev. Zustandsfunktion) von zwei unabhängigen Variablen. Beachten Sie die Begriffe: **Isobare** = Orte gleichen Druckes; **Isochore** = Orte gleichen Volumens; **Isotherme** = Orte gleicher Temperatur.



Figur L14.4 Die angedeutete Ebene mit einer starken Biegung bei kleiner Temperatur und kleinem Druck (vorne) und geringer Biegung bei hoher Temperatur (hinten) ist die gesuchte Lösungsmenge. Die beiden gezeichneten Hyperbeln sind die Isothermen bei  $T_R$  und bei  $5T_R$ , die spitzwinklig verlaufenden Geraden sind die Isochore bei  $5V_m$  (oben) und die Isobare bei  $5p^\circ$  (rechts)

6. a) Von beiden Zuständen lässt sich die Stoffmenge  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  bei konstantem  $V$  berechnen. Deren Differenz ergibt die kondensierte Menge Wasser, und über die molare Masse und Dichte erhalten

wir das Volumen des flüssigen Wassers. Dieses Volumen geteilt durch die Fläche des Luftpaketes ergibt die Regenhöhe in Metern. Das negative Vorzeichen entsteht, weil das System die Stoffmenge Wasserdampf *verliert*, wenn die Stoffmenge Regenwasser zunimmt.

$$T_1 = \theta_1 \cdot \frac{\text{K}}{^\circ\text{C}} + 273 \text{ K} \quad T_2 = \theta_2 \cdot \frac{\text{K}}{^\circ\text{C}} + 273 \text{ K}$$

$$h_{\text{H}_2\text{O},l} = -f \cdot \frac{H \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{R \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O},l}} \left( \frac{\rho_2}{T_2} - \frac{\rho_1}{T_1} \right)$$

$h_{\text{H}_2\text{O},l}$	Höhe des ausgeregneten Wassers	$[h] = \text{mm}$
$f$	Faktor zur Anpassung der Einheiten	$f = 10^5 \cdot \text{Pa} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{g}^{-1}$
$H$	Höhe des Luftpaketes	$[H] = \text{m}$
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	molare Masse von Wasser	$[M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$R$	Gaskonstante	$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\rho_{\text{H}_2\text{O},l}$	Dichte von flüssigem Wasser bei $T_2$	$[\rho] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_2$	Partialdruck von Wasser bei $\theta_2$	$[\rho_2] = \text{bar}$
$T_2$	absolute Temperatur bei $\theta_2$	$[T_2] = \text{K}$
$\rho_1$	Partialdruck von Wasser bei $\theta_1$	$[\rho_1] = \text{bar}$
$T_1$	absolute Temperatur bei $\theta_1$	$[T_1] = \text{K}$

b) Für  $V = V(T)$  gilt:  $V_2 = V_1 \cdot (T_2/T_1)$ . Eingesetzt in obiger Gleichung erhalten wir:

$$h_{\text{H}_2\text{O},l} = -f \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_1}{R \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O},l} \cdot A_2} \left( \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\rho_2}{T_2} - \frac{\rho_1}{T_1} \right)$$

Für die Fläche  $A_2$  des Luftpaketes bei  $T_2$ , (= Fläche des berechneten Gebietes) gilt bei gleichmässiger Volumenkontraktion in allen 3 Dimensionen:  $A_2 = A_1 \cdot (V_2/V_1)^{2/3} = A_1 \cdot (T_2/T_1)^{2/3}$  (die Fläche  $A$  ist das Quadrat der Seitenlänge, welche die 3. Wurzel des Volumens ist). Eingesetzt in obige Gleichung liefert mit  $V_1 = H \cdot A_1$  das Endresultat:

$$h_{\text{H}_2\text{O},l} = -f \cdot \frac{H \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{R \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O},l}} \left( \frac{\rho_2}{T_1} - \frac{\rho_1}{T_1} \right) \cdot \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{2/3}$$

7. A: keine Änderung für alle Teilfragen a) bis f).

a) und c): Standardpotentiale sind nur eine Funktion der Stoffart in seinem Aggregatzustand (flüssiges, bzw. gasförmiges Wasser) und der Temperatur, sonst von nichts, insbesondere nicht von der Menge, da es eine intensive Grösse ist. b) und d): Chemische potentiale sind Energien pro Mol Stoffmenge, also nicht abhängig von der Stoffmenge. e) und f) Wir haben nur einen einzigen Stoff, also sind Partialdruck und Totaldruck identisch; ist Flüssigkeit vorhanden, ist im Gleichgewicht der Partialdruck nur eine Funktion des chemischen Potentials.

B: Wenn die Flüssigkeiten völlig unmisierbar sind (was ein hypothetischer Zustand ist) wird weder A von B noch B von A beeinflusst, ihre chemischen Potentiale bleiben unverändert die des reinen Stoffes, damit bleiben ihre Partialdrücke unverändert und der Totaldruck ist die Summe aller Partialdrücke, also: a)  $p_A, p_B$ ; b)  $p_A + p_B$ ; c)  $p_A + p_B$ .

8. Für das Gas von Kohlenstoff gilt:  $\mu^{\circ}_{\text{C,g}} = 671.26 \text{ kJ mol}^{-1}$   
die reinen Stoffe sind bei  $T_R$  a)  $\mu^{\circ}_{\text{Diam}} = 2.90 \text{ kJ mol}^{-1}$  b)  $\mu^{\circ}_{\text{Graphit}} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$  (p. Def.)
- a)  $p^*_C$  über Diamant  $\approx 10^{-116}$  bar !!
- b)  $p^*_C$  über Graphit  $\approx 10^{-117}$  bar !!

Wie absurd wenig  $10^{-116}$  bar sind, kann eine Überschlagsrechnung zeigen: das «Volumen» nach idealem Gasgesetz von 1 Atom ( $n = N/N_A$ ) bei  $p = 10^{-116}$  bar ergäbe  $\langle V \rangle \approx 5 \cdot 10^{90} \text{ m}^3$ . Wie gross ist das Universum maximal? – Annahmen: Alter 15 Milliarden Jahre, Ausdehnung ab Urknall mit Lichtgeschwindigkeit,  $c$ , ergibt:

$V = (3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^7 \text{ s} \cdot \text{a}^{-1} \cdot 15 \cdot 10^9 \text{ a})^3 \approx 2.5 \cdot 10^{78} \text{ m}^3$  Also selbst ein einziges C-Atom, alleine im ganzen Universum, würde einen 2'000'000'000'000 mal grösseren «Gasdruck» erzeugen!!