

**Aufgabe 1**

HCl ist linear  $N = 2$   
 → 3 Translationsfreiheitsgrade  
 2 Rotationsfreiheitsgrade exp  
 $3N - 5 = 1$  Schwingungsfreiheitsgrad  
 d. h. insgesamt 6 Freiheitsgrade  $c_v = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R = 2,5R$  2,503 R

CO<sub>2</sub> ist linear  $N = 3$   
 → 3 Translationsfreiheitsgrade  
 2 Rotationsfreiheitsgrade  
 $3N - 5 = 4$  Schwingungsfreiheitsgrade  
 d. h. insgesamt 9 Freiheitsgrade  $c_v = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R = 2,5R$  3,46 R

H<sub>2</sub>O ist nicht linear  $N = 3$   
 → 3 Translationsfreiheitsgrade  
 3 Rotationsfreiheitsgrade  
 $3N - 6 = 3$  Schwingungsfreiheitsgrade  
 d. h. insgesamt 9 Freiheitsgrade  $c_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R$  3,04 R

CH<sub>4</sub> ist nicht linear  $N = 5$   
 → 3 Translationsfreiheitsgrade  
 3 Rotationsfreiheitsgrade  
 $3N - 6 = 9$  Schwingungsfreiheitsgrade  
 d. h. insgesamt 15 Freiheitsgrade  $c_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R$  3,247 R

→ bei CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> offensichtlich teilweise Schwingungen angeregt!

**Aufgabe 2**

a) Anteil der Moleküle in einem bestimmten Zustand gegeben durch Boltzmann-Verteilung (Boltzmannsches Exponentialgesetz):

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}$$

mit  $N$  = Gesamtzahl der Teilchen  
 $n_i$  = Anzahl der Teilchen im  $i$ -ten Niveau ( $i = 0, \dots, 4$ )

b) → Besetzungsverhältnis des angeregten Schwingungszustands  $i$  zum Grundzustand aus

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)} \cdot \frac{\sum \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Infrarotabsorption bei  $2 \cdot 10^{13}$  Hz  
 d.h.  $\Delta E = h\nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{1,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K}}} = e^{-3,161} \approx 0,0424$$

→ ca. 4% im 1. angeregten  
 → ca. 96% im Grundzustand

d.h. bei 300K sind Schwingungen nicht angeregt (für lineares 2-atomiges Molekül)

# Aufgabe 3

a)  $p(i) = \frac{e^{-E_i/RT}}{\sum_i e^{-E_i/RT}} = \frac{e^{-E_i/RT}}{Q}$  Q Zustandssumme

$$= \frac{e^{-E_i/RT}}{e^{3000/RT} + e^{5000/RT} + e^{3000/RT} + e^{-1000/RT} + e^{-2000/RT}}$$

$$= \frac{e^{-E_i/RT}}{4705.21}$$

$RT = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}} \cdot 300 \text{K}$   
 $= 596.1 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

b)  $P(E) = \frac{W(E) \cdot e^{-E/RT}}{Q}$

$W(-3 \text{ kcal/mol}) = 2, W(-5 \text{ kcal/mol}) = 1$  usw.

- c)
- i)  $p(\text{Zustand B}) = \cancel{0.035} \quad \cancel{0.035} \quad 0.032$
  - ii)  $p(\text{Zustand A}) = \cancel{0.032} \quad 0.935$
  - iii)  $p(\text{Zustand D}) = 4.04 \cdot 10^{-5}$
  - iv)  $p(1 \text{ kcal/mol}) = 8.08 \cdot 10^{-5}$
  - v)  $p(-5 \text{ kcal/mol}) = 0.935$

d)  $\langle E \rangle = \sum_i E_i p_i$

~~...~~

$$= -5000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot 0.935 + 2 \cdot (-3000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot 0.032)$$

$$+ 2 \cdot (1000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot 4.04 \cdot 10^{-5}) + 2000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot 7.42 \cdot 10^{-6}$$

$$= -4866.9 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$


---

~~Aufgabe 1~~ Aufgabe 4

Virialgleichung

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

Voll-Gleichung:

$$p = \frac{RT}{V_m \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m} \cdot \left( \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} \right) - \frac{a}{V_m^2}$$

Der Term  $\left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)^{-1}$  kann für  $\frac{b}{V_m} \ll 1$ , also geringe Dichten in einer Taylorreihe entwickelt werden (B:  $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$ )

Taylorreihe von  $x_0$ :

$$T(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n f(x)}{\partial x^n} \cdot (x - x_0)^n$$

$$= \sum \frac{1}{n!} \cdot f^{(n)}(x_0) \cdot (x - x_0)^n$$

unser  $f(x) = \frac{1}{1-x}$  ;  $x = \frac{b}{V_m}$

zu benötigen wir die Ableitungen:

$$f'(x) = \frac{1}{(1-x)^2}$$

$$f''(x) = \frac{2}{(1-x)^3}$$

setzen ( $x_0 = 0$ )

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + f'(x_0) \cdot x + \frac{1}{2} f''(x_0) \cdot x^2 \\ &= 1 + x + x^2 \end{aligned}$$

brechen nach dem zweiten Glied ergibt

$$\frac{1}{1-x} \approx 1+x \quad \text{für } x \ll 1$$

$$\frac{1}{1-x} = \frac{1 \cdot (1+x)}{(1-x)(1+x)} = \frac{1+x}{1-x^2}$$

↑  
für  $x \ll 1$

x wieder mit  $\frac{b}{V_m}$  ersetzen

$$\Rightarrow p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \dots \right) - \frac{a}{V_m^2}$$

Umformen ergibt

$$pV_m = RT + \frac{RTb}{V_m} - \frac{a}{V_m}$$

$$= RT + \frac{RT}{V_m} \left( b - \frac{a}{RT} \right)$$

Vergleichen mit dem Virial ~~Koeffizienten~~ Gleichung ergibt dann

$$\frac{RTb}{V_m} = \frac{RT}{V_m} \left( b - \frac{a}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow b = b - \frac{a}{RT}$$

- bei der Boyle-Temperatur ist  $\beta = 0$

$$\Rightarrow 0 = b - \frac{a}{RT}$$

$$T_b = \frac{a}{Rb}$$

---

Bei  $T_0$  stimmen die Eigenschaften des realen Gases mit dem idealen überein für  $p \rightarrow 0$