

Geschwindigkeits- und Energieverteilung von Teilchen in Gasen und Flüssigkeiten

Bei Erhöhung der Temperatur einer chemischen Reaktion erhöht sich allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit. Es gilt die Faustregel: **Bei Temperaturerhöhung um 10 ° erhöht sich die Geschwindigkeit um das Doppelte!**

Problemstellung: *Welcher quantitative Zusammenhang besteht zwischen einer Temperaturerhöhung um 10 ° und der Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit?*

Bekannt ist, dass eine Temperaturerhöhung eine **Vergrößerung der Teilchengeschwindigkeit** mit sich bringt. Dies führt wiederum zu **häufigeren Zusammenstößen** zwischen den Teilchen, die zu den Reaktionsprodukten führen. Vergleicht man jedoch z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von **Salzsäure mit Magnesium bzw. Zink**, so stellt man bei gleichen Ausgangsbedingungen (Konzentration der Säure, Oberfläche des Metalles, Temperatur) fest, dass das **System Salzsäure-Magnesium wesentlich schneller reagiert** als das System Salzsäure-Zink.

Mit der bisherigen Modellvorstellung lässt sich dieser Unterschied nicht erklären, denn: gleiche Ausgangsbedingungen bedeuten, dass in beiden Reaktionssystemen pro Zeiteinheit die gleiche Anzahl von Zusammenstößen der H^+ -Ionen mit der Metalloberfläche erfolgen muss - und daher die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten wäre, wenn man stillschweigend voraussetzt, dass jeder Zusammenstoß der Reaktionspartner zur Reaktion führt.

Für die nun **notwendige Überprüfung der Modellvorstellung** gibt es zwei Wege:

A: Die Diskrepanz zwischen Modell und Realität wird durch Erweiterung der Modellvorstellung aufgehoben.

B: Es wird eine neue Modellvorstellung entwickelt.

Die **Erweiterung der bisherigen Modellvorstellung** (Stoßmodell) könnte darin bestehen, dass man zwischen erfolgreichen und erfolglosen Zusammenstößen unterscheidet. Grundsätzlich scheint es jedoch vernünftig zu sein, das Stoßmodell beizubehalten, denn ohne Zusammenstöße kein Elektronenaustausch und damit keine chemische Reaktion! Akzeptiert man die Erweiterung (erfolglose und erfolgreiche Zusammenstöße), dann scheinen im System Magnesium-Salzsäure mehr erfolgreiche Stöße abzulaufen.

Was sind nun die **Voraussetzungen für erfolgreiche Zusammenstöße** und wann ist ein Zusammenstoß erfolglos? Zur Klärung dieser Frage sind Überlegungen anzuführen, die die Physiker **R. Claudius (1822-1888)**, der Chemiker **A. W. Krönig (1822-1879)**, der englische Physiker **J. C. Maxwell (1831-1879)** und der österreichische Physiker/Chemiker **L. Boltzmann (1844-1906)** angestellt haben, und die in der sog. Kinetischen Gastheorie zusammengefasst werden.

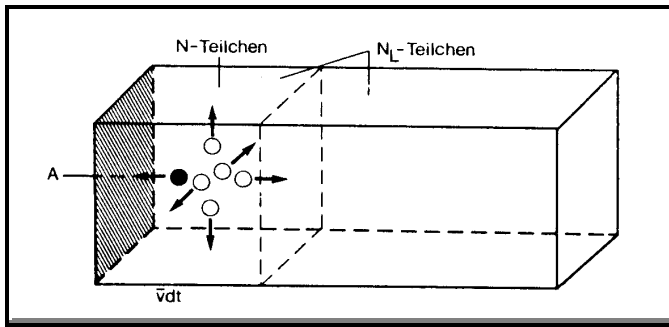
Die Kinetische Gastheorie

Moleküle haben in einem bestimmten Gasvolumen bei konstanter Temperatur unterschiedliche Geschwindigkeiten und damit unterschiedliche kinetische Energien, und das aus zwei Gründen:

1. Die **mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls** \bar{v} ist mit seiner kinetischen Energie durch die Beziehung $E_{\text{kin}} = 1/2 m \cdot \bar{v}^2$ verknüpft. Dabei ist m die Masse des Moleküls. Die mittlere kinetische Energie \bar{E}_{kin} der Teilchen und die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen lassen sich nun mit der Temperatur in Verbindung bringen über folgende **Überlegung**:

Betrachtet man ein Gas mit $N_L = 6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen (1 Mol) im **Molvolumen** V_{mol} und hat das Molvolumen V_{mol} die Form eines Quaders mit der Stirnfläche A , dann haben in diesem Molvolumen die Moleküle die Molekülmasse m und die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} . Das Gas steht wie jedes Gas in einem abgeschlossenen Volumen unter einem bestimmten **Druck p** und hat die **Temperatur T**.

Der Druck p auf die Wand des Quaders kommt nun dadurch zustande, dass die Moleküle dort aufprallen und



jeweils einen **Impuls P** übertragen. Man betrachtet nun im weiteren diejenigen Moleküle, die in einer bestimmten **Zeitspanne dt** ihren **Impuls P = 2 * m * v** auf die Stirnfläche A übertragen. Geht man weiter davon aus, dass die Bewegung der Moleküle eine regellose, ungeordnete, aber von Stoß zu Stoß geradlinige Bewegung ist, kann jede beliebige Richtung in drei Komponenten in Richtung der Raumachsen zerlegt werden. Vereinfacht kann also gesagt werden, dass die Moleküle sich nur längs der drei Achsen im Raum bewegen sollen.

Das bedeutet aber, dass sich **nur 1/6 der N_L-Teilchen** auf die Stirnfläche A hinbewegen.

In einer bestimmten Zeit dt werden nun nur die Moleküle ihren Impuls auf die Stirnfläche A übertragen, die höchstens eine **Entfernung von v*dt** von der Stirnfläche A haben. v*dt entspricht einer bestimmten Strecke. Die Zahl der Teilchen in dem **Volumen A*v*dt** (Volumen = Fläche*Höhe) ist N. Davon bewegen sich N/6 auf die Stirnfläche zu. Für die Teilchendichte C gilt dann: **C = N/V = N/(A*v*dt) !**

Umgekehrt folgt daraus: **C*V = N_L** für alle Teilchen.

Für den Impuls dP, den N/6-Teilchen auf die Stirnfläche mit der Fläche A übertragen, gilt nun:

$$dP = N/6 * 2 * m * \bar{v} \quad \text{oder: } dP = 1/6 * C * A * \bar{v} * dt * 2 * m * \bar{v}$$

Der **Differentialquotient dP/dt** stellt die Kraft dar, die auf die Fläche A wirkt.

So folgt weiter: **dP/dt = F = C/3 * A * v² * m**. Der **Druck p** ist als Kraft durch Fläche definiert. Also gilt:

$$p = F/A = C/3 * \bar{v}^2 * m .$$

Werden beide Seiten mit dem Volumen V multipliziert, ergibt sich: **p * V = C/3 * v² * m * V**

C * V ist aber N_L, also das Molvolumen, in dem sich N_L-Teilchen befinden.

Da **N_L * m = M** ist (m = Masse eines Teilchens, M = Molare Masse des Stoffes), erhält man:

$$p * V = 1/3 * \bar{v}^2 * M .$$

Unter Verwendung des **allgemeinen Gasgesetzes in der Form p * V = R * T * n** (mit n=1, da N_L-Teilchen im Molvolumen betrachtet werden), ergibt sich: **p * V = R * T = M/3 * v²**.

Das bedeutet, dass die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle der Wurzel aus der Temperatur proportional ist:

$\bar{v} = \sqrt{3 * R * T / M}$. Es gilt aber auch: **E_{kin} = 1/2 * M * v²**. Die mittlere kinetische Energie \bar{E}_{kin} aller N_L-Teilchen ist dann: **$\bar{E}_{kin} = 1/2 * M * 3 * R * T / M = 3/2 * R * T$** . Das bedeutet, dass die **mittlere kinetische Energie der Temperatur direkt proportional ist und unabhängig von der Teilchenmasse**.

Die mittlere kinetische Energie **eines Moleküls** ist dann gegeben durch: **$\bar{E}_{kin} = 3/2 * R / N_L * T$**

Aufgaben:

1. Berechne die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} von O₂-, H₂- und Br₂-Molekülen bei 300 K.
2. Berechne die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} dieser Gase bei 310 K.
3. Welche mittlere kinetische Energie \bar{E}_{kin} haben 1 Mol Gasmoleküle bei 100 K, 300 K, 310 K und 3000 K?

Zusätzliche Angabe: Die **allgemeine Gaskonstante R** beträgt:

$$R = 0,00831 \text{ kJ} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1} \text{ und: } 1 \text{ J} = 1 \text{ kg} * \text{m}^2 * \text{s}^{-2};$$

$$\text{daraus folgt: } R = 8,31 * \text{J} / (\text{K} * \text{mol}) = 8,31 * \text{kg} * \text{m}^2 / (\text{s}^2 * \text{K} * \text{mol})$$