

Lösung 3

Musterlösung zum Übungsblatt 3 vom 05.03.2017

1 Die Brown'sche Molekularbewegung

1. Die Brown'sche Molekularbewegung ist eine thermische Bewegung. Wird die Temperatur erhöht, so haben die Moleküle mehr thermische Energie und bewegen sich schneller. Die Brown'sche Molekularbewegung ist also bei höheren Temperaturen stärker als bei niedrigen Temperaturen.
2. Dichloromethan hat eine niedrigere Viskosität als Wasser, weshalb die interne Reibung im Dichloromethan geringer ist als die im Wasser. Weiterhin ist das die Ursache dafür, dass sich Dichlormethanmoleküle bei gleicher Temperatur schneller als Wassermoleküle bewegen. Damit ist auch die Brown'sche Molekularbewegung von Teilchen, die in Dichloromethan suspendiert sind, stärker als die von in Wasser gelösten Teilchen.
3. Kleine, leichte Teilchen sind weniger träge als grosse, schwere Teilchen. Wirkt eine Kraft auf beide Teilchen ein, werden die leichten Teilchen heftiger bewegt, als die schweren. Das heisst auch, dass die Geschwindigkeit der Teilchen umso grösser ist, je weniger Masse die Teilchen haben. Damit geht einher, dass die Brown'sche Molekularbewegung von kleinen, leichten Teilchen stärker ist, als die von grossen, schweren Teilchen.

2 Diffusion von Saccharose in Wasser

1. Der betrachtete Diffusionsprozess erfolgt in einer Dimension (und nur nach oben). Zuerst müssen wir die korrekte Gleichung bestimmen. Dazu muss die Diffusionslänge, die Höhe der Saccharoselösung und die Höhe des Wassers im Zylinder in Betracht gezogen werden. Aus den Zylinderdimensionen können wir L_1 and $L - L_1$ berechnen (gemäss Abb.1 im Übungsblatt):

$$\begin{aligned}A_{\text{Zylinderboden}} &= \pi R^2 = \pi \cdot (2.0)^2 \text{ cm}^2 = 12.6 \text{ cm}^2 \\L_1 &= \frac{V_{\text{Saccharose}}}{A_{\text{Zylinderboden}}} = \frac{15 \text{ ml}}{12.6 \text{ cm}} = 1.2 \text{ cm} \\L - L_1 &= \frac{V_{\text{Wasser}}}{A_{\text{Zylinderboden}}} = \frac{985 \text{ ml}}{12.6 \text{ cm}} = 78.4 \text{ cm}\end{aligned}$$

Zunächst müssen wir die Saccharosekonzentration (C_0) bestimmen:

$$C_0 = \frac{\text{mol}_{\text{Saccharose}}}{V_{\text{Saccharose}}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{342 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{15 \text{ ml}} = \frac{0.0292 \text{ mol}}{0.015 \text{ l}} = 1.95 \text{ M}$$

Jetzt müssen wir die Diffusionslänge für jeden Zeitpunkt bestimmen. Der Diffusionskoeffizient von Saccharose in Wasser ist $D = 5.21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$:

$$\text{a) } L_{\text{diff}} = \sqrt{2 \cdot 5.21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 30 \text{ s}} = 0.0176 \text{ cm}$$

$$\text{b) } L_{\text{diff}} = \sqrt{2 \cdot 5.21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 2592000 \text{ s}} = 5.20 \text{ cm}$$

$$\text{c) } L_{\text{diff}} = \sqrt{2 \cdot 5.21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 94608000 \text{ s}} = 31.4 \text{ cm}$$

a) 30 Sekunden: $L_{\text{diff}} \leq \frac{L_1}{2\sqrt{2}}$ und somit benutzen wir Gleichung (1) auf dem Übungsblatt. In dieser Gleichung ist $x = 0$ die Grenzfläche zwischen den zwei Lösungen und wir sehen, dass mit $x = 1 \text{ cm}$ für L_{diff} der dritte Fall zutrifft: $c(x) = 0 \text{ M}$.

b) 30 Tage: $\sqrt{2} L_1 \leq L_{\text{diff}} \leq \frac{L-L_1}{2\sqrt{2}}$ und somit benutzen wir Gleichung (2) auf dem Übungsblatt. In dieser Gleichung ist $x = 0$ der Boden des Zylinders. Das bedeutet, dass 1 cm über der ursprünglichen Saccharoselösung $x = L_1 + 1 \text{ cm} = 2.2 \text{ cm}$ ist in diesem Fall

$$c(x) = \frac{2 C_0 L_1}{\sqrt{2\pi} L_{\text{diff}}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{L_{\text{diff}}} \right)^2} = \frac{2 \cdot 1.95 \text{ M} \cdot 1.2 \text{ cm}}{\sqrt{2\pi} \cdot 5.20 \text{ cm}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{2.2 \text{ cm}}{5.20 \text{ cm}} \right)^2} = 0.33 \text{ M}$$

c) 3 Jahre: L_{diff} ist zu lange für die beiden auf dem Übungsblatt gegebenen Grenzfälle. Deshalb kann die Konzentration unter den gegebenen Bedingungen nicht bestimmt werden (siehe Anhang für weitere Details).

2. Nach genügend langer Zeit wird die Saccharose über das ganze Volumen gleichmässig verteilt sein. Die Konzentration für alle x zwischen 0 und L ist gegeben durch (Verdampfung des Wassers sei vernachlässigt)

$$c = \frac{\text{mol}_{\text{Saccharose}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{342 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{15 \text{ ml} + 985 \text{ ml}} = \frac{0.0292 \text{ mol}}{1.01} = 29.2 \text{ mM}$$

3. Gemäss Formeln (II.5) und (2) auf dem Übungsblatt würde die Konzentration für lange Zeiten für alle x gegen 0 konvergieren. Das passiert, weil diese Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes Randbedingungen haben, gemäss denen die Moleküle unendlich weit weg von den Anfangspositionen diffundieren können. Diese Randbedingung ist korrekt für Werte von t , für welche die diffundierenden Moleküle noch nicht die Wasseroberfläche erreicht haben (d.h., dass die Saccharosekonzentration im obersten Zylinderteil immer noch 0 ist). Deshalb sind diese Lösungen nicht gültig für die Berechnung der Gleichgewichtsbedingung bei $t = \infty$.

4. Gleichung (2) auf dem Übungsblatt ist gültig für einen Zeitrahmen, in dem die Diffusionslänge einen ähnlichen Wert hat wie die Dicke der Saccharoseschicht (L_1),

aber einen viel kleineren als die Dicke der Wasserschicht ($L - L_1$). In diesem Zeitraum ist die Konzentrationsverteilung fast so, wie wenn die Diffusion von einer unendlich dünnen Schicht am Boden eines unendlich langen Zylinders in eine Richtung begonnen hätte. Diese Situation ist ähnlich wie diejenige, die durch die Randbedingungen in Gleichung (II.5) auf dem Übungsblatt gegeben ist, ausser dass in diesem Fall die Diffusion in beiden Richtungen stattfindet. Ein direkter Vergleich zeigt, dass (II.5) und (2) sich durch einen Faktor 2 unterscheiden. Das kommt daher, dass das Integral von $c(x)$ über alle x dasselbe sein muss in den beiden Gleichungen. In (II.5) können die Moleküle in beide Richtungen diffundieren und die Konzentration für alle positiven x ist die Hälfte von derjenigen in (2). Umformen von (II.5) mit $L_{\text{diff}} = \sqrt{2Dt}$ und dem Volumen der anfänglichen Saccharoselösung ($V = \pi R^2 h = A \cdot L_1$) ergibt den Ausdruck, der sich um den Faktor 2 unterscheidet von (2):

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{Z_0}{2A(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \\ &= \frac{C_0 \cdot V}{A(2\pi)^{\frac{1}{2}} L_{\text{diff}}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{L_{\text{diff}}} \right)^2} \\ &= \frac{C_0 \cdot L_1}{\sqrt{2\pi} L_{\text{diff}}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{L_{\text{diff}}} \right)^2} \end{aligned}$$

Dieses einfache Rechenbeispiel verdeutlicht auf eine sehr anschauliche Weise, wie langsam Diffusionsprozesse über makroskopische Strecken (hier 1 cm) stattfinden. Auf mikroskopischer Ebene jedoch (Zelle), ist der Diffusionsprozess schnell genug, um die Stoffwechselfunktionen und -prozesse aufrechtzuerhalten.

3 Die Grösse eines Bakteriums

1. Die mittlere Zeit τ , die ein Partikel braucht um über eine Distanz R in einem dreidimensionalen Raum zu diffundieren ist durch $\tau = \frac{R^2}{6D}$ gegeben. Für eine Herleitung, siehe Skript Gl. (II.11).

$$\tau = \frac{(2 \mu\text{m})^2}{6 \cdot 3 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}} = 222 \text{ ms}$$

2. Saccharose (aus Aufgabe 2 $D = 5.21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$)

$$\tau = \frac{(2 \mu\text{m})^2}{6 \cdot 5.21 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}} = 1 \text{ ms}$$

3. a) $R = 20 \mu\text{m}$

$$\tau = \frac{(20 \mu\text{m})^2}{6 \cdot 3 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}} = 22 \text{ s}$$

b) $R = 1 \text{ cm}$

$$\tau = \frac{(1 \text{ cm})^2}{6 \cdot 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} = 64 \text{ d}$$

4. Die meisten Bakterien sind kleiner als $10 \mu\text{m}$, da ihre Massentransportprozesse von der Diffusion abhängen: die längere Diffusionszeit eines Biomoleküls in einer $20 \mu\text{m}$ Zelle wäre ein signifikanter Nachteil für das Bakterium, das mit einem $2 \mu\text{m}$ Bakteriumzelle um dieselben Ressourcen konkurrieren müsste.

4 Die Wärmeleitfähigkeiten von Wasserdampf und Ammoniak

1. Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen wurde im Skript auf Seite 19/20 hergeleitet und ist gegeben durch $\kappa = \frac{\langle v \rangle k}{2\sigma} = \frac{N\lambda \langle v \rangle k}{2}$. Die Gleichung zeigt, dass κ unabhängig vom Druck ist. Mit steigendem Druck wächst zwar die Dichte der Teilchen, doch die freie Weglänge nimmt um den gleichen Betrag ab. Der Druck kürzt sich raus.
2. Zur Berechnung der Boltzmann-Konstante aus der Wärmeleitfähigkeit (Skript Seite 19/20) und der Viskosität (Skript Seite 23) werden folgende Formeln verwendet:

$$\kappa = \frac{N\lambda \langle v \rangle k}{2} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{N\lambda \langle v \rangle m}{3} \quad (2)$$

Kombination von (1) und (2) ergibt:

$$\kappa = \frac{3\eta k}{2m} \Rightarrow k = 2.97 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (3)$$

Die Masse wird mit der Formel: $m = \frac{M}{N_A} = \frac{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = 2.99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ berechnet.

Der Literaturwert für k ist $1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Unser Ergebnis weicht vom Literaturwert um den Faktor 2.2 ab, da wir vereinfacht ein ideales einatomiges Gas ohne Wechselwirkungen angenommen haben. Wasser ist aber ein dreiatomiges Molekül und die einzelnen Wassermoleküle wechselwirken miteinander (Zusammenstöße, Reibung,...).

3. Die Wärmeleitfähigkeit κ ist umgekehrt proportional zum Wirkungsquerschnitt (siehe Teilaufgabe 2). Dieser beträgt für gleiche Teilchen $\sigma = 4\pi r^2$. Wenn nun der Molekülradius um $\sqrt{2}$ grösser ist, ist der Wirkungsquerschnitt um den Faktor 2 grösser. Damit ist aber κ für Ammoniak um den Faktor zwei kleiner (da σ im Nenner steht) als für Wasser. In Zahlen wäre das $\kappa = 0.0093 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s}}$. Dabei haben wir vernachlässigt, dass sich die mittlere Geschwindigkeit wegen der etwas kleineren Molekularmasse auch ändert (kT ist proportional zu $m\langle v \rangle^2$). Der Effekt ist etwa 2%.