



# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

## Lösungsblatt 13

19. 7. 2004

### Lösung zu Aufgabe 13.1

- a) Umrechnung von einem Zustand in den anderen: geht genauso wie Änderung eines Zustands. Also: Änderung des Drucks darf die Bildungsenthalpie von  $\text{CO}_2$ -Gas nicht beeinflussen, da wir ideales Verhalten annehmen und für ideale Gase bekanntlich gilt:  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ . Daher ist

$$\underline{\underline{\Delta H_f^{\circ'} = \Delta H_f^{\circ}}}$$

Für die Freie Reaktionsenthalpie gilt:

Standardzustand 1:  $p^{\circ} = 1/\text{atm}$ ,

Standardzustand 2:  $p^{\circ'} = 1 \text{ mol/l} \cdot RT = 24,5 \text{ atm}$ .

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\Delta G_f^{\circ'}}} &= \Delta G_f^{\circ} + RT \ln \left( \frac{p^{\circ'}}{p^{\circ}} \right) \\ &= -394,509 \text{ kJ mol}^{-1} + 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln(24,5) \\ &= \underline{\underline{-386,58 \text{ kJ mol}^{-1}}}\end{aligned}$$

Für die Entropie gilt dann

$$dS = \frac{dH - dG}{T} \stackrel{\text{isotherm}}{=} \frac{-dG}{T} \rightarrow \Delta S = -\frac{\Delta G}{T} \rightarrow S^{\circ'} - S^{\circ} = -R \ln \left( \frac{p^{\circ'}}{p^{\circ}} \right)$$

$$\begin{aligned}\underline{\underline{S^{\circ'}}} &= S^{\circ} - R \ln \left( \frac{p^{\circ'}}{p^{\circ}} \right) \\ &= 213,74 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln(24,5) \\ &= \underline{\underline{187,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}\end{aligned}$$

- b) Bei der Solvatation geht das gasförmige CO<sub>2</sub> (1 mol/l) in gelöstes CO<sub>2</sub> (gleiche Konzentration) über. Daher:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{aq}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) \\ &= -413,80 \text{ kJ mol}^{-1} + 393,509 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \underline{\underline{-20,29 \text{ kJ mol}^{-1}}}\end{aligned}$$

Beim Lösen von CO<sub>2</sub> in Wasser wird also Wärme frei.  
Analog für die Entropie:

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= S^\circ(\text{CO}_2, \text{aq}) - S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) \\ &= 117,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 187,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \underline{\underline{-69,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}\end{aligned}$$

Beim Aufbau der Solvathülle um das CO<sub>2</sub> herum ordnen sich die Wassermoleküle stärker.

$$\underline{\underline{\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{aq}) - \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = +0,6 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

Achtung, berechnet man  $\Delta G_r^\circ$  mit Hilfe der Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , so kommt +0,44 kJ mol<sup>-1</sup> heraus, also ein anderer Wert. Dies sollte natürlich nicht sein. Ursache sind vermutlich fehlerhafte Literaturdaten.)

Bei Standardbedingungen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der nicht solvatisierten Gasmoleküle, es dominiert der Entropieeffekt.

- c)  $K = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT) = 0,785$

Bei 4 atm beträgt die Konzentration von gasförmigem CO<sub>2</sub> (*in der Gasphase*) 4/(24,5 l/mol) = 0,163 mol/l. Die Konzentration *im Wasser* ist dann 0,785 · 0,163 mol/l = 0,128 mol/l. In 1 l lösen sich damit 0,128 mol, in 0,7 l also 0,090 mol oder  $V = nRT/p = 2,191 \text{ CO}_2$ .

Beim Erwärmen wird  $\Delta G_r$  noch positiver, es löst sich also noch weniger CO<sub>2</sub>, und die Flasche fliegt einem um die Ohren bzw. der Sekt landet überall, nur nicht im Glas...

### Lösung zu Aufgabe 13.2

- a) Raoult'sches Gesetz:

$$P_i = X_i^{(\text{liq})} P_i^{(0)}$$

i: B = Benzol, T = Toluol

Gegeben sind die Größen (bei 60° C):

$$P_B^{(0)} = 513,3 \text{ mbar}; \quad P_T^{(0)} = 185,3 \text{ mbar}; \quad X_B^{(\text{liq})} = 0,4; \quad X_T^{(\text{liq})} = 0,6$$

Einsetzen liefert

$$\underline{\underline{P_B(60^\circ \text{ C}) = 205,32 \text{ mbar}; \quad P_T(60^\circ \text{ C}) = 111,18 \text{ mbar}}}$$

b) Für 20° C sind gegeben:

$$P_B = 39,8 \text{ mbar}; \quad P_B^{(0)} = 99,6 \text{ mbar}$$

Daraus ergibt sich

$$\underline{\underline{X_B^{(\text{liq})} = 0,4}}$$

Der Dampfdruck des reinen Toluols bei 20° C ist nicht gegeben. Dafür kennen wir den Dampfdruck über der Gesamtmischung. Aus diesem können wir  $P_T^{(0)}$  berechnen gemäß

$$P_{\text{tot}} = P_T + P_B = X_T^{(\text{liq})} P_T^{(0)} + X_B^{(\text{liq})} P_B^{(0)}$$

Auflösen nach  $P_T^{(0)}$  liefert

$$\begin{aligned} P_T^{(0)} &= \frac{P_{\text{tot}} - X_B^{(\text{liq})} P_B^{(0)}}{X_T^{(\text{liq})}} \\ &= \frac{(57,4 - 0,4 \cdot 99,6) \text{ mbar}}{0,6} \\ &= \underline{\underline{29,27 \text{ mbar}}} \end{aligned}$$

### Lösung zu Aufgabe 13.3

- a) Um den Molenbruch des im Wasser gelösten Sauerstoffs zu erhalten, benötigen wir neben der Henry-Konstanten noch den Partialdruck des Sauerstoffs in der Außenluft. Da der Sauerstoffgehalt der Luft rund 21 % beträgt, ist der Partialdruck gleich 0,21 bar. Damit erhalten wir

$$X_{\text{O}_2}^{(\text{liq})} = \frac{p_{\text{O}_2}}{K_H} = \frac{0,21 \text{ bar}}{4,4 \cdot 10^4 \text{ bar}} = 4,77 \cdot 10^{-6}$$

Es löst sich also nur eine kleine Menge Sauerstoff in Wasser! Würde für Sauerstoff das Raoult'sche Gesetz gelten, so hätten wir

$$p_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2}^{(\text{liq})} p_{\text{O}_2}^0$$

Der Dampfdruck reinen Sauerstoffs unter Normalbedingungen werde mit 1 bar angenommen. (Genau genommen, müßte man ihn aus der Tatsache, daß der Dampfdruck reiner Gase *an ihrem Siedepunkt* 1 bar beträgt, mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung auf 25° C extrapolieren. Dies ändert unser Endergebnis quantitativ, aber nicht qualitativ.) Damit würde gelten:

$$X_{\text{O}_2}^{(\text{liq})} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} = \frac{0,21}{1,00} = 0,21$$

Das Raoult'sche Gesetz gilt aber meist nur für Komponenten, die in einer Mischung als Hauptbestandteil vorliegen (außer in idealen Lösungen), während das Henry-Gesetz für Minoritätskomponenten gilt.

- b) Bei gleichbleibendem Sauerstoff-Partialdruck und zunehmender Henry-Konstante nimmt die Menge des sich lösenden Sauerstoffs ab → die Fische ersticken. Destillation führt dazu, daß der gesamte gelöste Sauerstoff aus dem Wasser herausgeht.