

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 15

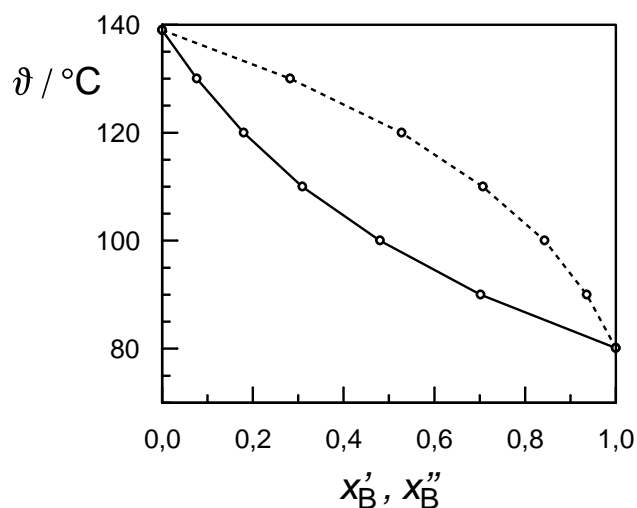
2. 11. 2005

Lösung zu Aufgabe 15.1

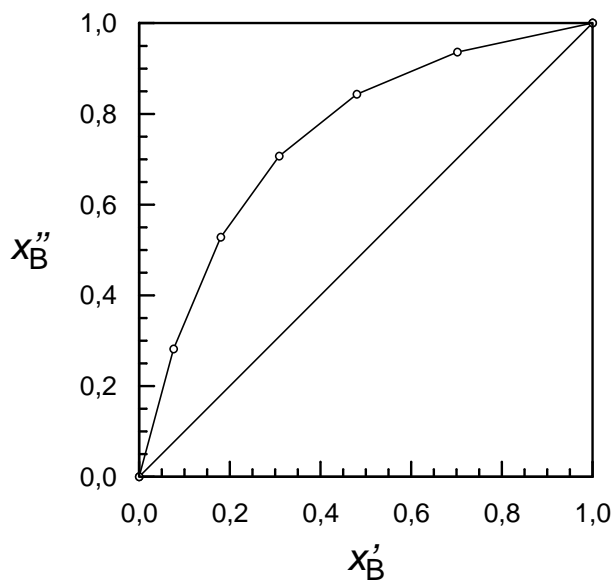
- a) Konsequente Anwendung von Raoult und Dalton liefert folgende Molenbrüche von Benzol in flüssiger und Dampfphase (zu beachten: die in der Aufgabenstellung gegebenen Drücke waren nicht die Partialdrücke, sondern die Dampfdrücke der reinen Komponenten):

ϑ_B	$X_B^{(l)}$	$X_B^{(g)}$
90	0,703	0,937
100	0,480	0,844
110	0,309	0,706
120	0,180	0,527
130	0,076	0,282

Daraus Siedediagramm:

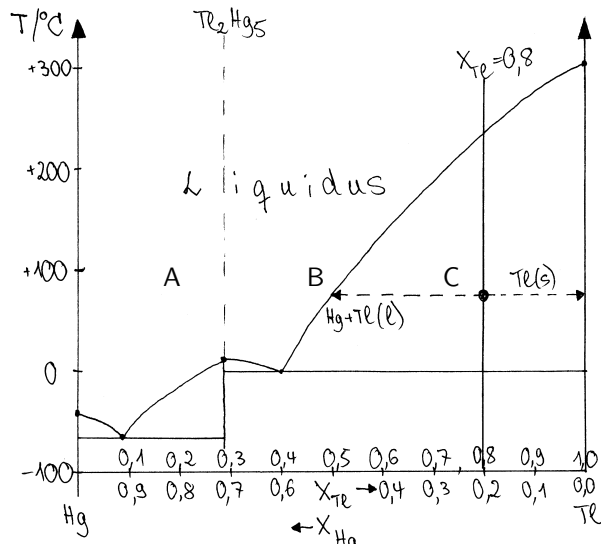


- b) Gleichgewichtsdiagramm:



Lösung zu Aufgabe 15.2

a)



b)

Aus dem Diagramm lesen wir ungefähr ab: $\overline{AB} = 2 \text{ cm}$, $\overline{BC} = 1,35 \text{ cm}$.

Mittlere Molmasse:

$$\begin{aligned}\overline{M} &= X_{\text{Tl}} M_{\text{Tl}} + X_{\text{Hg}} M_{\text{Hg}} \\ &= 0,8 \cdot 204,38 \text{ g/mol} + 0,2 \cdot 200,59 \text{ g/mol} \\ &= 203,622 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Stoffmenge des festen Thalliums:

$$\begin{aligned}n_{(s)} &= n \cdot \frac{\overline{AB}}{\overline{AB} + \overline{BC}} \\ &= 0,0049 \text{ mol} \cdot \frac{2}{3,35} = 0,0029 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\underline{\underline{m_{(s)} = 0,6 \text{ g}}}$$

Alternative, elegantere Lösung (von den Studenten!):

Wenn die feste Phase aus reinem Tl besteht, dann muß das gesamte Hg in der flüssigen Phase sein. Dessen Anteil ist aber gleich 20 %. Also ist der Anteil der Flüssigphase gleich 40 % und der der festen Phase – der des gesuchten Thalliums – gleich 60 %, also 0,6 g.

c) Wir haben insgesamt $n = m/\overline{M} = 10.000 \text{ g}/203,622 \text{ g/mol} = 49,11 \text{ mol}$ vorliegen. $2/3$ davon, also 32,74 mol oder 6,69 kg lassen sich als reines Tl gewinnen.

Lösung zu Aufgabe 15.3

a) Es gilt $\ln K_a = -\Delta_R G^\circ / RT$. Temperaturabhängigkeit von $\ln K_a$ über die Temperaturabhängigkeit von G/T = Planck-Funktion:

$$\text{es gilt} \quad \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \Big|_p = \frac{-H}{T^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \Delta_R G^\circ / T}{\partial T} \Big|_p = -\frac{\Delta_R H^\circ}{T^2}$$

und damit die Van't Hoffsche Reaktionsisobare

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \Big|_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

Endotherme Reaktion: $\Delta_R H^\circ > 0 \quad \rightarrow \quad \ln K_a$ nimmt mit steigender Temperatur zu

- b) Druckabhängigkeit: Die Gleichgewichtskonstanten $K_a = \exp[-\Delta G_R^\circ / RT]$ und $K_p = (p^\circ)^{\sum \nu_i} \cdot K_a$ sind druckunabhängig (beim Standardzustand $^\circ$ ist der Druck von $p^\circ = 1$ bar vorgegeben!). K_x ist hingegen druckabhängig wegen

$$K_x = \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{\sum \nu_i} \cdot K_a \quad \rightarrow \quad \ln K_x = \sum_i \nu_i (\ln p^\circ - \ln p) + \ln K_a$$

Ableiten nach dem Druck p :

$$\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \Big|_T = \frac{-\sum_i \nu_i}{p} = -\frac{\Delta V_R^\circ}{RT}$$

Reaktion mit Volumenzunahme: $\sum_i \nu_i > 0 \rightarrow$ Druckerhöhung verringert K_x !

- c) Fremdsalze mit gleichem Ion: Lage des Löslichkeitsgleichgewichts verschiebt sich!

$$K_L = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = 2 \cdot 10^{-10} \quad \rightarrow \quad a_{\text{Ag}^+} = K_L / a_{\text{Cl}^-}$$

Aktivitäten: $a_i = y_i \cdot c_i$ mit $y_i =$ "praktischer Aktivitätskoeffizient", in verdünnten Lösungen näherungsweise $y_i \approx 1$ / mol, damit $a_i = c_i \cdot 1$ / mol. Aktivität des festen AgCl=1 (Definition reiner Feststoff)!

$$\rightarrow [\text{Ag}^+] \approx \frac{K_L \cdot \text{mol}^2 / \text{l}^2}{[\text{Cl}^-]} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Die Löslichkeit von AgCl bei Zusatz von Cl^- ist die $[\text{Ag}^+]$ -Konzentration!

Die Chlorid-Konzentration beträgt näherungsweise $[\text{Cl}^-] \approx 5$ mol/l (Cl^- aus der Auflösung von AgCl tragen praktisch nichts zur Konzentration bei im Vergleich zu den zugesetzten 5 mol/l aus NaCl).

Damit erhält man eine $[\text{Ag}^+]$ -Konzentration = Löslichkeit von $4 \cdot 10^{-11}$ mol/l.

Lösung zu Aufgabe 15.4

- a) $\ln K_a = -\Delta G_R^\circ / RT = -1,71 \quad \rightarrow \quad K_a = 0,18$

Gleichgewichtskonstante auf Aktivitäten, nicht direkt auf Partialdrücke bezogen: $a_i = p_i / p_0$

$$K_p = K_a = \frac{(p_{\text{NH}_3} / p_0)^2}{(p_{\text{N}_2} / p_0)(p_{\text{H}_2} / p_0)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} p_0^2 = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \cdot \text{bar}^2 = 0,18$$

Gleichgewicht $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \text{bar}^2 = \frac{(2x)^2}{(p_{\text{N}_2}^0 - x)(3p_{\text{H}_2}^0 - 3x)^3} \text{bar}^2 = \frac{4x^2}{27(p_{\text{N}_2}^0 - x)^4} \text{bar}^2$$

$$\rightarrow \sqrt{27K_p} = \frac{x}{(p_{\text{N}_2}^0 - x)^2} \text{bar} \quad \rightarrow \quad x = 0,40 \text{ bar}$$

Damit im GGW: $p_{\text{NH}_3} = 2x = 0,8$ bar, $p_{\text{N}_2} = 1$ bar $-x = 0,6$ bar und $p_{\text{H}_2} = 3$ bar $-3x = 1,8$ bar.

- b) Gleichgewicht, wenn $x = 0,5$ bar (d. h. $p_{\text{NH}_3} = 1,0$ bar, $p_{\text{N}_2} = 0,5$ bar und $p_{\text{H}_2} = 1,5$ bar)?

Nein, da $x_{\text{GGW}} = 0,4$ bar (s. o.)

Verlauf der Reaktion: van't Hoff-Isotherme

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= \Delta G_R^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \cdot \text{bar}^2 \right) \\ &= 7,1 \text{ kJ mol}^{-1} + RT \ln \frac{1,0^2}{0,5 \cdot 1,5^3} \\ &= 7,1 \text{ kJ mol}^{-1} - 2,2 \text{ kJ mol}^{-1} = +4,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Positives $\Delta G_R \rightarrow$ Reaktion läuft nach links.

Alternativ: $p_{\text{NH}_3} = 1,0 \text{ bar} > p_{\text{NH}_3}^{\text{GGW}}$ – also „zuviel“ Produkt, also Reaktionsablauf nach links