

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

## Lösungsblatt 13

28. 10. 2005

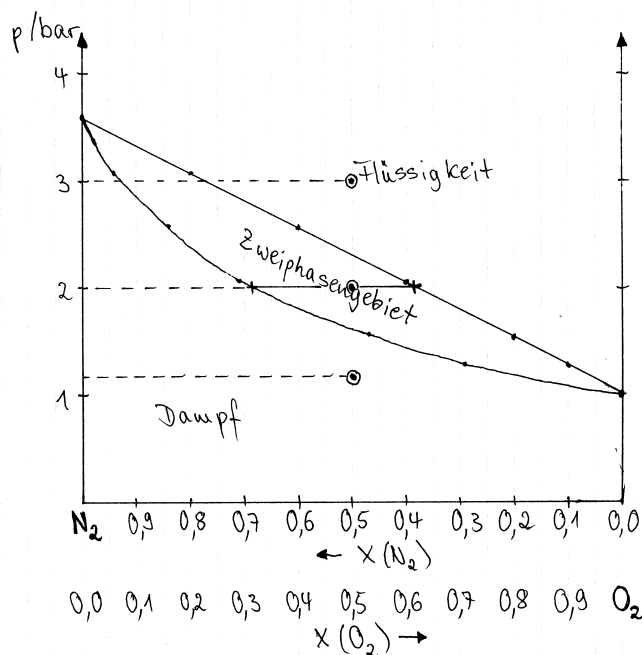
### Lösung zu Aufgabe 13.1

a) Dampfdrücke nach Raoult:

$$p_i = X_i^{\text{fl}} \cdot p_i^*, \text{ damit } p = p_1 + p_2 \text{ und } x_i^g = p_i/p$$

$X(\text{N}_2, \text{fl})$	$p(\text{N}_2)[\text{bar}]$	$p(\text{O}_2)[\text{bar}]$	$p[\text{bar}]$	$X(\text{N}_2, \text{g})$
0,0	0,00	1,00	1,00	0,00
0,1	0,36	0,90	1,26	0,29
0,2	0,72	0,80	1,52	0,47
0,4	1,44	0,60	2,04	0,71
0,6	2,16	0,40	2,56	0,84
0,8	2,88	0,20	3,08	0,94
1,0	3,60	0,00	3,60	1,00

b)



c)  $X(\text{N}_2, \text{g}) = 0,8$ : Füllen eines Lotes auf die Tau- bzw. Kondensationskurve ergibt  $p \approx 2,5 \text{ bar}$ . Konode (Waagerechte) zur Siedekurve schneidet diese bei  $X(\text{N}_2, \text{fl}) \approx 0,52$ . Analog für  $X(\text{N}_2, \text{g}) = 0,6 \rightarrow X(\text{N}_2, \text{fl}) \approx 0,3$ .

d)

$$X(\text{N}_2, \text{g}) = \frac{p(\text{N}_2)}{p} = \frac{X(\text{N}_2, \text{fl}) p(\text{N}_2)^*}{p} = X(\text{N}_2, \text{fl}) \frac{p(\text{N}_2)^*}{p}$$

Da  $\text{N}_2$  die leichterflüchtige Komponente mit dem höheren Dampfdruck  $p^*$  der Reinphase ist, gilt  $p_{\text{N}_2}^* \geq p$  und damit

$$X(\text{N}_2, \text{g}) \geq X(\text{N}_2, \text{fl}) \quad \text{q.e.d.}$$

- e) Mischung mit  $\rightarrow X(\text{N}_2, \text{fl}) = 0,5$ :

Außendruck 3 bar: Druck höher als der Dampfdruck  $p = 2,3$  bar der Mischung, den man aus der Siedekurve abliest  $\rightarrow$  es existiert nur die Flüssigphase

Außendruck 1,2 bar: Druck tiefer als der entsprechende Punkt der Kondensationskurve (abgelesen: 1,5 bar)  $\rightarrow$  außerhalb des Zweiphasengebiets  $\rightarrow$  nur Gasphase

- f) Außendruck 2 bar: der Punkt liegt im Zweiphasengebiet zwischen Siede- und Kondensationskurve  $\rightarrow$  Zerfall in Flüssigphase mit  $X(\text{N}_2, \text{fl}) \approx 0,38$  und Gasphase mit  $X(\text{N}_2, \text{g}) \approx 0,68$  (Schnittpunkte der Konode für Druck von 2 bar mit Siede- und Kondensationskurve)

### Lösung zu Aufgabe 13.2

- a) Volumen der Eisschicht:

$$5000 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0,0018 \text{ m} = 9 \text{ m}^3$$

$$n_{\text{Eis}} = \frac{\rho_{\text{Eis}}}{M_{\text{Eis}}} \cdot V_{\text{Eis}} = 459500 \text{ mol}$$

Gefrierpunktserniedrigung:

zwei Lösungswege, erstens über den Molenbruch, zweitens über die (m.E. nicht sehr gut handhabbare) Molalität.

Im folgenden bezeichnen wir mit 1 das Lösungsmittel, mit 2 den gelösten Stoff.

Rechenweg über den Molenbruch:

$$T'_{m,1} - T_{m,1} = - \frac{R \cdot T_{m,1}^2}{\Delta H_{m,1}} \cdot X_2$$

$$\Delta T = -5,5 \text{ K}$$

Auflösen nach  $X_2$ :

$$X_2 = 0,05325 \rightarrow X_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} X_2 = 0,026625$$

Letzteres gilt, weil jedes mol NaCl durch vollständige Dissoziation 2 mol Ionen erzeugt.

Jetzt: Stoffmenge aus Molenbruch:

$$\begin{aligned} X_{\text{NaCl}} &= \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{Eis}} + n_{\text{NaCl}}} \\ n_{\text{NaCl}}(1 - X_{\text{NaCl}}) &= X_{\text{NaCl}} \cdot n_{\text{Eis}} \\ n_{\text{NaCl}} &= \frac{X_{\text{NaCl}}}{1 - X_{\text{NaCl}}} \cdot n_{\text{Eis}} \\ &= 12568,8 \text{ mol} \\ \rightarrow m_{\text{NaCl}} &= n_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} \\ &= \underline{\underline{735,3 \text{ kg}}} \end{aligned}$$

- b) Die Gefrierpunktserniedrigung zählt zu den *kolligativen* Eigenschaften einer Lösung, d.h. sie hängt nur von der Zahl, nicht von der Art der gelösten Teilchen ab. Also ist der Zucker-Molenbruch gleich dem Salz-Molenbruch. Achtung: Faktor 2 gegenüber NaCl, weil Zucker *nicht* dissoziiert. Also:

$$X_{\text{Zucker}} = X_2 = 0,05325$$

$$\begin{aligned} \rightarrow m_{\text{Zucker}} &= \frac{X_{\text{Zucker}}}{1 - X_{\text{Zucker}}} \cdot n_{\text{Eis}} \cdot M_{\text{Zucker}} \\ &= \underline{\underline{8838,85 \text{ kg}}} \end{aligned}$$

Dabei ist

$$M_{\text{Zucker}} = (12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16) \text{ g/mol} = 342 \text{ g/mol}$$

- c) Die bisherigen Teilaufgaben haben wir mittels des Molenbruches gelöst. Da in dieser Teilaufgabe die maximal mögliche *Molalität* angegeben ist (Masse NaCl je kg Lösungsmittel), formen wir die GPE-Formel um. Im folgenden benenne ich die Molalität mit dem Symbol  $\tilde{m}_2$  für den gelösten Stoff 2.

$$\tilde{m}_{\text{NaCl}} = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{M_1 \cdot n_1} \approx \frac{X_2}{M_1}, \quad \text{wenn } n_2 \ll n_1$$

Die für NaCl angegebene Löslichkeit läßt sich in die Molalität umrechnen, wenn man annimmt, daß die Dichte der Lösung gleich der des Wassers ist:

$$\tilde{m}_{\text{NaCl}} = \frac{\frac{35 \text{ g}}{58,5 \text{ g/mol}}}{0,1 \text{ kg}} = 5,983 \text{ mol/kg}$$

Da NaCl dissoziiert, ist die für die GPE maßgebliche Molalität doppelt so groß, also

$$\tilde{m}_2 = 2 \cdot \tilde{m}_{\text{NaCl}} = 11,966 \text{ mol/kg}$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} \Delta T &= - \frac{R \cdot T_{m,1}^2}{\Delta H_{m,1}} \cdot M_1 \cdot \tilde{m}_2 \\ &= - \frac{8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (273,15 \text{ K})^2}{6,006 \text{ kJ mol}^{-1}} \cdot 18 \text{ g/mol} \cdot 11,966 \text{ mol/kg} \\ &= \underline{\underline{-22,2 \text{ K}}} \end{aligned}$$

Der minimale Schmelzpunkt ist also  $-22,2^\circ \text{C}$ ; bei tieferen Temperaturen muß man Splitt nehmen.

### Lösung zu Aufgabe 13.3

- a) s. Lehrbücher z. B. Wedler 2. Auflage 1985 Seite 285

- b) Siedepunktserhöhung:

$$\Delta T = K_e \cdot M_M$$

mit  $K_e$ =ebullioskopische Konstante und  $M_M$ =Molalität des Gelösten:

$$M_M = \frac{m_M}{MW_M \cdot m_W}$$

mit  $m_M$ =Einwaage Milchsäure,  $MW_M$ =Molmasse Milchsäure,  $m_W$ =Einwaage Wasser. Damit scheinbare Molmasse von Milchsäure

$$MW_M = K_e \cdot \frac{m_M}{\Delta T \cdot m_W} = 0,515 \text{ K kg/mol} \cdot \frac{0,241 \text{ g}}{0,0291 \text{ K} \cdot 53,5 \text{ g}} = 79,722 \text{ g/mol}$$

- c) Dissoziation der Milchsäure (M) in Lactat (L) und  $\text{H}^+$  (H):  $M \rightleftharpoons L + H$   
Molalitäten an Milchsäure (Molalität undissoziiert:  $M_0$ ), Lactat und  $\text{H}^+$ :

$$M_M = (1 - \alpha) \cdot M_0 \quad M_L = M_H = \alpha \cdot M_0$$

Gesamtmolalität:  $M = M_M + M_L + M_H = (1 + \alpha) \cdot M_0$ , damit

$$\Delta T = K_e \cdot (1 + \alpha) \cdot M_0 \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{\Delta T}{K_e M_0} - 1$$

$M_0$  aus Einwaage und echter Molmasse = 90 g/mol:  $M_0 = 0,05 \text{ mol/kg}$   
→ damit Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,1299$