



Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 13

14. 10. 2003

Lösung zu Aufgabe 13.1

Clausius-Clapeyron allgemein für Siedekurve:

$$\frac{dp}{dT}_{\text{koex}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V}$$

Wenn man das Volumen der flüssigen Phase vernachlässigen und den Dampf als ideales Gas beschreiben kann, so gilt

$$\Delta V \approx V_{\text{Dampf}} \approx \frac{RT}{p}$$

und damit

$$\begin{aligned}\frac{dp}{p} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \\ \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \\ \ln p \Big|_{p_1}^{p_2} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) \Big|_{T_1}^{T_2} \\ \ln \frac{p_2}{p_1} &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \rightarrow T_2 &= \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \frac{p_2}{p_1}}\end{aligned}$$

Für Methanol gilt:

$$T_1 = 337,75 \text{ K} \rightarrow p_1 = 1 \text{ bar}; p_2 = 1333,09 \text{ Pa}; \Delta H_{\text{vap}} = 37430 \text{ J/mol}$$

Damit ergibt sich:

$T_2 = 255,11 \text{ K} = -18^\circ \text{C} \rightarrow$ Methanol siedet bei Wasserstrahlvakuum bereits kräftig und kann leicht destilliert werden!

Lösung zu Aufgabe 13.2

Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

$$V = \frac{m}{\rho} \rightarrow \bar{V} = \frac{M}{\rho}$$

$$\begin{aligned}\Delta V &= \bar{V}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \bar{V}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \\ &= M \left(\frac{1}{\rho_{\text{Wasser}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Eis}}} \right) \\ &= 18,015 \text{ m}^3/\text{mol} \left(1 - \frac{1}{0,918} \right) \cdot 10^{-6} \\ &= -1,6092 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}\end{aligned}$$

a) Jetzt: Clausius-Clapeyron integrieren!

$$\int_{p_0}^p dp = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T}$$

$$\rightarrow p - p_0 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta V} = \frac{6007 \text{ J/mol}}{-1,6092 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} = -3,733 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \underline{p} &= 101325 \text{ Pa} - 3,733 \cdot 10^9 \text{ Pa} \ln \frac{263,15}{273,15} \\ &= \underline{\underline{1392,3 \text{ bar}}} \end{aligned}$$

b) Druck durch Eigengewicht des Schlittschuhläufers:

$$\underline{p} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{70 \text{ kg} \cdot 9,80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{0,2 \text{ m} \cdot 10^{-3} \text{ m}} = \underline{\underline{34,3 \text{ bar}}}$$

Bei -10°C reicht das Gewicht des Schlittschuhläufers allein nicht aus, um das Eis zu schmelzen. Vermutlich muß noch Reibungswärme hinzukommen.

Lösung zu Aufgabe 13.3

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. Benutzen wir den Molenbruch, so gilt:

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

X_2 erhalten wir aus der Zahl der in Coca-Cola gelösten Teilchen. Jedes Mol Saccharose liefert ein Mol Teilchen, die zur GPE beitragen, jedes Mol Orthophosphorsäure deren zwei. Annahme: Dichte von Coca-Cola sei 1 g/cm^3 . Damit gilt für 1 Liter (1000 g) Coca-Cola:

$$n_Z = 110 \text{ g} / (180 \text{ g/mol}) = 0,611 \text{ mol}; n_{\text{OPS}} = 2 \cdot 5 \text{ g} / (98 \text{ g/mol}) = 0,102 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{ges}} = 0,713 \text{ mol}$$

Verbleibende Stoffmenge Wasser:

$$n_W = 885 \text{ g} / (18 \text{ g/mol}) = 49,17 \text{ mol}$$

$$\rightarrow X_2 = 0,713 / (0,713 + 49,17) = 0,0143$$

$$\rightarrow \underline{\underline{T'_{m,1} = -1,476^\circ \text{C} = 271,67 \text{K}}}$$

Lösung zu Aufgabe 13.4

Raoult'sches Gesetz: $p_i = p_i^* \cdot a_i = p_i^* \cdot X_i$ mit p_i^* = Dampfdruck der reinen Komponente i

hier: $X_{\text{Wasser}} = X_{\text{Methanol}} = 0,5$, damit die Dampfdrücke

$$p_{\text{Wasser}} = 0,5 \cdot 0,6 \text{ bar} = 0,3 \text{ bar} \quad \text{und} \quad p_{\text{Methanol}} = 0,5 \cdot 1,5 \text{ bar} = 0,75 \text{ bar}$$

Gase als ideale Gase behandelt \rightarrow Molenbrüche $X_i = p_i / p_{\text{ges}}$.

$$X_{\text{Wasser,g}} = 0,3/1,05 = 0,29 \quad \text{und} \quad X_{\text{Methanol,g}} = 0,75/1,05 = 0,71$$

Die leichterflüchtige Komponente reichert sich in der Gasphase an!

Lösung zu Aufgabe 13.5

$$\text{van't Hoff'sches Gesetz:} \quad \Pi = cRT(1 + B \cdot c) \quad (1)$$

Es ist zunächst ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Steighöhe und der Molmasse des gelösten Polymeren herzustellen. Dies geht über

$$c_m = \frac{m}{V} = \frac{M \cdot n}{V} = M \cdot c, \quad (2)$$

wobei c die Volumen und c_m die Massenkonzentration ist. Für den hydrostatischen Druck gilt (vgl. Lehrbücher der Physik):

$$\Pi = \rho g h \quad (3)$$

Mit (2) folgt aus (3) für die Steighöhe h :

$$h = \frac{\Pi}{\rho g} = \frac{c_m RT}{M \rho g} \left[1 + \frac{B}{M} c_m \right] \quad (4)$$

Trägt man den Quotienten der Steighöhe und der Massenkonzentration h/c_m gegen c_m auf, so erhält man nach (4) eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $a = RT/(M \rho g)$, aus dem man die relative Molekülmasse des Polystyrols bestimmen kann.

$$a = 0,029 \frac{\text{dm}^4}{\text{g}}$$

Alternative Lösung: B vernachlässigen $\rightarrow a$ ist die Steigung, wenn man h gegen c_m aufträgt.

$$\begin{aligned} a &= \frac{RT}{M \rho g} \\ M &= \frac{RT}{a \rho g} \\ &= \frac{8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1,004 \text{ g cm}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 0,029 \text{ dm}^4 \text{ g}^{-1}} \\ &= \underline{\underline{87000 \text{ g/mol}}} \end{aligned}$$

Die relative Molekülmasse des Polystyrols ist also $\approx 87000 \text{ g/mol}$.