



Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 12

22. 7. 2003

Lösung zu Aufgabe 12.1

a) Gibbs-Duhem allgemein:

$$\sum_i n_i d\bar{E}_i = 0$$

Dabei ist E_i eine extensive Größe, \bar{E}_i die gleiche Größe pro mol, also eine intensive Größe. E kann sein: V, S, C_p, C_V, μ usw.

Molvolumen einer binären Mischung:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$$

$$\rightarrow d\bar{V}_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1$$

Da n_1 und n_2 größer als Null sind, muß gelten: $d\bar{V}_2 < 0$, wenn $d\bar{V}_1 > 0$ q.e.d.

b)

Aceton	Chloroform
$X_A = 0,5307$	$X_C = 0,4693$
$M_A = 58,080 \text{ g/mol}$	$M_C = 119,377 \text{ g/mol}$
$\bar{V}_A = 74,166 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$\bar{V}_C = 80,235 \text{ cm}^3/\text{mol}$
$\bar{V}_A^0 = 73,993 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$\bar{V}_C^0 = 80,665 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$$\bar{V} = X_A \bar{V}_A + X_C \bar{V}_C = 77,014 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\bar{V}^0 = X_A \bar{V}_A^0 + X_C \bar{V}_C^0 = 77,124 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Das Molvolumen und damit auch das Gesamtvolumen der Mischung nimmt um 0,14 % ab.

1 kg Mischung:

$$m_{\text{ges}} = m_A + m_C = M_A n_A + M_C n_C = n_{\text{ges}} (M_A X_A + M_C X_C)$$

$$\rightarrow n_{\text{ges}} = \frac{m_{\text{ges}}}{M_A X_A + M_C X_C} = 11,5145 \text{ mol}$$

Gesamtvolumen:

$$V = n_{\text{ges}} \bar{V} = 886,78 \text{ cm}^3$$

$$V^0 = n_{\text{ges}} \bar{V}^0 = 888,05 \text{ cm}^3$$

Lösung zu Aufgabe 12.2

a) Für ideale Gase gilt:

$$dG = dH - TdS - SdT = C_p dT - TdS - SdT$$

Isothermer Prozeß $\rightarrow dT = 0$, also

$$dG = -TdS \rightarrow \Delta G = -T\Delta S$$

Für Zahlenwerte siehe nächste Teilaufgabe

b) Mischungsentropie:

$$\Delta S = -R \sum_i X_i \ln X_i = +4,466 \text{ J/K}$$

Annahme (in Aufgabe nicht angegeben): $T = 298 \text{ K} \rightarrow \Delta G = -1330,87 \text{ J/mol}$

- c) Keine Volumenänderung, da ideale Mischung idealer Gase; allgemein mischen sich Gase beliebig gut

Lösung zu Aufgabe 12.3

Totales Differential der Freien Enthalpie:

$$dG = V dp - S dT$$

Die Temperatur bleibt konstant bei Zimmertemperatur, also ist $dT = 0$. Die Änderung der molaren Freien Enthalpie jeder Modifikation ist daher

$$\Delta \bar{G} = \Delta p \cdot \bar{V} = \Delta p \cdot \frac{M}{\rho},$$

wenn man die Dichte und damit das Molvolumen jeder Phase als konstant annimmt. Für Graphit ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_G &= 37 \cdot 10^8 \text{ Pa} \cdot \frac{12 \text{ g/mol}}{2,26 \text{ g/cm}^3} \\ &= +19646,0 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

und für Diamant

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_D &= 37 \cdot 10^8 \text{ Pa} \cdot \frac{12 \text{ g/mol}}{3,51 \text{ g/cm}^3} \\ &= +12649,6 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Die Differenz der molaren Freien Enthalpie zwischen beiden Phasen wird also durch Anwendung von Druck um $\Delta \bar{G}_D - \Delta \bar{G}_G = -6996,4 \text{ J/mol}$ abgesenkt, so daß die molare Freie Enthalpie für die Umwandlung im Gegensatz zum Atmosphärendruck negativ wird. Unter thermodynamischen Aspekten sollte der Druck von 37 kbar also ausreichen.

Lösung zu Aufgabe 12.4

- a) Komponente: Substanz, die man unabhängig von anderen Substanzen zugeben kann, z. B. NaCl aber nicht Na^+ .
Phase: Gebiet mit makroskopisch einheitlichen (und sich höchstens stetig ändernden) physikalischen Eigenschaften wie Brechungsindex, Dichte, Leitfähigkeit ...
Freiheitsgrad: Möglichkeit, eine unabhängige Variable (p, T, V) zu verändern, ohne daß sich andere Variablen gleichzeitig ändern oder Phasen verschwinden/entstehen.
- b) - ungesättigte Kochsalzlösung: 2 Komponenten (NaCl und Wasser), 2 Phasen (Gasphase, Flüssigphase) → 2 Freiheitsgrade (z. B. Salzkonzentration, Temperatur)
- gesättigte Kochsalzlösung: 2 Komponenten, 3 Phasen (Gasphase, flüssig, Bodenkörper) → 1 Freiheitsgrad (z. B. Temperatur)
- Kältemischung: 2 Komponenten, 4 Phasen (Gasphase, flüssig, festes NaCl, Eis) → kein Freiheitsgrad, das System existiert nur bei einer bestimmten Temperatur (etwa -20°C)
- c) z. B. Wasser/Kochsalz/Zucker: Lösung mit Bodenkörper von Kochsalz und Zucker, Eis und Dampfphase → 5 Phasen = 3 Komponenten - 0 Freiheitsgrade + 2