



# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

## Lösungsblatt 15

28. 10. 2003

### Lösung zu Aufgabe 15.1

Gleichgewichtskonstante:

$$\begin{aligned}\underline{\underline{K}} &= \frac{p(\text{HI})^2}{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)} = \frac{(938,7 \text{ mbar})^2}{276,18 \text{ mbar} \cdot 64,38 \text{ mbar}} \\ &= \underline{\underline{49,56}}\end{aligned}$$

Freie Standardenthalpie:

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\Delta G_R}} &= -RT \ln K = -R \cdot 730 \text{ K} \cdot \ln 49,56 \\ &= \underline{\underline{-23,69 \text{ kJ mol}^{-1}}}\end{aligned}$$

### Lösung zu Aufgabe 15.2

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

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

und damit die Van't Hoffsche Reaktionsisobare

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

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

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

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

Ableiten nach dem Druck p:

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

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  $a_i = c_i$  / 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  $\text{Cl}^-$  ist die  $[\text{Ag}^+]$ -Konzentration!

Die Chlorid-Konzentration beträgt näherungsweise  $[\text{Cl}^-] \approx 5 \text{ mol/l}$  ( $\text{Cl}^-$  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  $4 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$ .

### Lösung zu Aufgabe 15.3

a)

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

T[K]	$K_p$ [atm]	$\Delta G_R^\ominus$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
773,15	$2,966 \cdot 10^{-3}$	+ 37,42
873,15	$6,802 \cdot 10^{-2}$	+ 19,51
973,15	0,87925	+ 1,04
1073,15	6,66401	-16,92
1173,15	36,48754	-35,09

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das GG nach rechts und  $\Delta G_R^\ominus$  wird entsprechend negativer.

b) Auftragen von  $\ln K$  gegen  $1/T$  ergibt nach van't Hoff die Steigung

$$A = -21378 \text{ K} = -\frac{\Delta H_R}{R}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\Delta H_R = +177,7 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

- c) Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  ist dimensionsbehaftet und praktischerweise unabhängig vom Gesamtdruck. Wir können also die Werte aus der ersten Teilaufgabe direkt verwenden. Für die beiden Gase und das Gemisch gilt vor bzw. nach Einstellen des Gleichgewichts:

Gas	$t = 0$	$t = \infty$
CO	0	$2\Delta p$
CO <sub>2</sub>	$p_0$	$p_0 - \Delta p$
gesamt	$p_0$	$p_0 + \Delta p$

Es gilt

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{4\Delta p^2}{p_0 - \Delta p}$$

mit  $p_0 = 0,5 \text{ bar} = 0,4935 \text{ atm}$ .

Dies lösen wir nach  $\Delta p$  auf:

$$\begin{aligned} K_p p_0 - K_p \Delta p &= 4\Delta p^2 \\ \Delta p^2 + \frac{K_p}{4} \Delta p - \frac{K_p p_0}{4} &= 0 \\ \Delta p &= -\frac{K_p}{8} \pm \sqrt{\frac{K_p^2}{64} + \frac{K_p p_0}{4}} \\ &= -\frac{K_p}{8} \pm \frac{K_p}{8} \sqrt{1 + \frac{16p_0}{K_p}} \end{aligned}$$

Welches der beiden Vorzeichen gilt denn nun? Die Mitternachtsformel verrät uns hierzu nichts, aber mit ein bißchen logischer Überlegung wird klar, daß der Gesamtdruck zunehmen muß, wenn sich das Gleichgewicht einstellt (jedes mol CO<sub>2</sub>, das dissoziiert, ergibt 2 mol CO). Also ist  $\Delta p > 0$  und damit kommt nur das Pluszeichen in Frage.

$$\Delta p = \frac{K_p}{8} \left( \sqrt{1 + \frac{16p_0}{K_p}} - 1 \right)$$

Tabelle:

T[K]	$\Delta p$ [atm]	$p_\infty$ [atm]
773,15	0,0188	0,5122
873,15	0,0281	0,5216
973,15	0,2373	0,7308
1073,15	0,3983	0,8917
1173,15	0,4693	0,9628

Weiter als auf  $p = 2p_0$  kann der Druck wegen der Stöchiometrie nicht steigen.

#### Lösung zu Aufgabe 15.4

a) Gleichgewichtskonstanten:

$$\ln K_a = \frac{-\Delta_R G^\circ}{RT} = \frac{2,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{R \cdot 523 \text{ K}} = 0,57 \quad \rightarrow \quad K_a = 1,777$$

$$K_p = (p^\circ)^{\sum \nu_i} K_a = (1 \text{ bar})^{(2-1)} K_a = 1,777 \text{ bar}$$

$$K_x = \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{\sum \nu_i} K_a = \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} K_a = 1,777$$

- b) Welcher Anteil  $\text{PCl}_5$  ist im Gleichgewicht bei 1 bar (isobare Reaktionsführung) und 523 K zerfallen?

$$X_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}; \quad X_{\text{PCl}_3} = X_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

$$K_X = \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$\rightarrow \alpha^2 + K_X \alpha^2 = K_X$$

$$\rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_X}{1 + K_X}} = 0,8$$

80 % des  $\text{PCl}_5$  sind im Gleichgewicht zerfallen.

- c) Die freie Reaktionsenthalpie im Nichtgleichgewichtszustand ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= \Delta G_R^\circ + RT \ln \left( \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_0 p_{\text{PCl}_5}} \right) \\ &= -2,5 \text{ kJ mol}^{-1} + RT \ln \frac{2 \text{ bar} \cdot 2 \text{ bar}}{1 \text{ bar} \cdot 2 \text{ bar}} \\ &= +0,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der Zerfall des  $\text{PCl}_5$  ist unter den gegebenen Bedingungen *endergonisch* ( $\Delta_r G > 0$ ), die Reaktion verläuft also in Richtung der Bildung von  $\text{PCl}_5$ .

- d) Da (siehe Aufgabe 2)  $K_X$  durch Druckerhöhung verringert wird, wenn sich die Stoffmenge erhöht ( $\sum_i \nu_i > 0$ ), sollte  $\text{PCl}_5$  in einem Druckbehälter gelagert werden.