

Musterlösung Übung 3

Aufgabe 1: Phasendiagramme

- Entlang Linie A: Solid- und Gasphase sind in Equilibrium.
Entlang Linie B: Solid- und Flüssigphase sind in Equilibrium.
Entlang Linie C: Flüssig- und Gasphase sind in Equilibrium.
- Punkt D bezeichnet den Tripelpunkt: alle drei Phasen sind coexistent.
Punkt E bezeichnet den kritischen Punkt, Linie C endet dort.
Wenn Druck und/oder Temperatur oberhalb der, durch den Punkt E beschriebenen, Werte liegen, können Gas- und Flüssigphase nicht mehr unterschieden werden (superkritische Flüssigkeit).
- Für die meisten Substanzen geht die Steigung der Kurve nach rechts. Das bedeutet, dass ein Anstieg des Druckes den Gefrierpunkt der Flüssigkeit erhöht. Bei Wasser und ein paar wenigen anderen Substanzen ist dies nicht der Fall. Eis ist weniger schwer als Wasser und wenn Eis bei -4°C komprimiert wird, schmilzt es.
- CO_2 geht bei atmosphärischem Druck direkt von der Solid- in die Gasphase (Sublimierung).

Aufgabe 2: Reaktionslaufzahl

- Das System befindet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit nahe am Gleichgewichtszustand, da es für lange Zeit gelagert worden ist. Es handelt sich jedoch nicht um eine sichere Begebenheit, da die Reaktionskinetik sehr langsam sein könnte.
- Indem man den Druck über die Zeit beobachtet. Wenn der Druck des Gefäßes (bei konstanter Temperatur) über die Zeit konstant ist, dann muss die Zahl der Mole an Gas ebenfalls konstant sein und folglich befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht.
- Die Definition der Gleichgewichtskonstante befindet sich im Skript auf S. 140, Gleichung (325) :

$$K_p = \frac{p_2}{p_1^2}. \quad (2.1)$$

Dabei stehe der Index 1 für das Monomer NO_2 und der Index 2 für das Dimer N_2O_4 . Da der Gesamtdruck nichts anderes ist als die Summe der Partialdrücke, können wir die folgenden Ausdrücke für Anfangs- und Endzustände des Systems verwenden

$$p^A = p_1^A + p_2^A = 3.34 \text{ bar} \quad (2.2)$$

$$p^E = p_1^E + p_2^E = 2.00 \text{ bar} \quad (2.3)$$

wobei wir den oberen Index 'A' für den Anfangszustand mit reinem NO_2 und 'E' für den Endzustand verwenden. Da der Partialdruck von jedem Gas direkt proportional zur Stoffmenge jedes Gases (ideales Gas) ist, können wir die Massenbilanz ($n_1^A = n_1^E + 2n_2^E$) verwenden um p_1^E als $p_1^A - 2p_2^E$ auszudrücken und daher die Gleichung 2.3 umschreiben als

$$p^E = p_1^A - p_2^E = 2.00 \text{ bar} \quad (2.4)$$

Da aus der Aufgabestellung folgt, dass $p_2^A = 0$, können wir die Gleichungen 2.2 und 2.4 kombinieren um $p_2^E = 1.34 \text{ bar}$ zu erhalten. Daraus folgt weiters, dass $p_1^E = 0.66 \text{ bar}$. Die Gleichgewichtskonstante ist definiert durch Gleichung 2.1 und beträgt

$$K_p = \frac{1.34 \text{ bar}}{(0.66 \text{ bar})^2} = 3.08 \text{ bar}^{-1}. \quad (2.5)$$

- d) Die Reaktionslaufzahl ist gegeben durch $\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$. ξ kann entweder mit NO_2 ($i = 1$) oder N_2O_4 ($i = 2$) berechnet werden, der Wert bleibt gleich. Etwas einfacher ist die Berechnung mit N_2O_4 , da dieses zu Beginn nicht vorliegt ($n_2^A = 0$).

Mithilfe der Zustandsgleichung idealer Gase erhalten wir somit

$$\text{mit } \text{N}_2\text{O}_4 : \quad \xi = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{n_2}{\nu_2} = \frac{p_2^E V}{R T \nu_2} = \frac{(1.34 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \cdot (0.005 \text{ m}^3)}{(8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (298.15 \text{ K}) \cdot 1} \quad (2.6)$$

$$= 0.27 \text{ mol} \quad (2.7)$$

Zur Berechnung von ξ mit NO_2 brauchen wir einen Ausdruck für n_1^A , den wir über die Massenbilanz erhalten:

$$n_1^A = n_1^E + 2n_2^E \quad (2.8)$$

Damit berechnen wir nun

$$\text{mit } \text{NO}_2 : \quad \xi = \frac{n_1 - n_1^A}{\nu_1} = \frac{-2n_2}{\nu_1} = \frac{-2p_2 V}{R T (-2)} \quad (2.9)$$

$$= 0.27 \text{ mol} \quad (2.10)$$

Aufgabe 3: Molares Volumen

Aus der Van-der-Waals Gleichung ergibt sich durch Ausmultiplizieren und Umformen eine kubische Gleichung (3.2).

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (3.1)$$

$$V_m^3 - V_m^2 \cdot \left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \cdot \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (3.2)$$

Für CO_2 ergeben sich durch Lösen der Gleichung mit Mathematica o.ä. (eine analytische Lösung kann mit der Formel von Cardano erhalten werden) bei T_{cr} und p_{cr} drei Lösungen für V_m , wovon nur eine reell ist (3.3).

$$V_m = 121.2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (3.3)$$

$$V_{\text{cr}} = 95.6 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (3.4)$$

Die Abweichung des berechneten kritischen Volumens vom Literaturwert (3.4) beträgt rund 27% und verdeutlicht die eingeschränkte Gültigkeit der Van-der-Waals Gleichung (siehe auch "Physikalische Chemie und Biophysik", Adam, Läger, Stark, 5. Auflage, S. 24).

Für ein ideales Gas ergibt sich das molare Volumen am kritischen Punkt von CO_2 aus dem idealen Gasgesetz.

$$V_{\text{m,ideal}} = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T_{\text{cr}}}{p_{\text{cr}}} = 341.8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (3.5)$$

Mit (3.5) und (3.3) ergibt sich der Kompressibilitätsfaktor

$$Z = \frac{V_{\text{m}}}{V_{\text{m,ideal}}} = 0.355. \quad (3.6)$$

Der Kompressibilitätsfaktor Z für ein ideales Gas beträgt 1, Z quantisiert die Abweichung eines Gases von einem idealen Gas.

Aufgabe 4: Virialgleichung: Gasexpansion

- a) Man kann die Volumenarbeit berechnen, indem die Virialgleichung nach dem Druck aufgelöst wird:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4.1)$$

Die Virialgleichung nach dem Druck aufgelöst ergibt:

$$p = \frac{nRT}{V - nB} \quad (4.2)$$

und somit

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - nB} dV \quad (4.3)$$

Substitution der Variabel ergibt

$$W = - \int_{V_1 - nB}^{V_2 - nB} \frac{nRT}{V} dV \quad (4.4)$$

Nach Integration erhält man:

$$W = nRT \ln \frac{V_1 - nB}{V_2 - nB} \quad (4.5)$$

Mit der universellen Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ erhält man -5819 J .

- b) Wir wissen aus Gleichung (3.2), dass

$$p = \frac{nRT}{V - nB} \quad (4.6)$$

Im Vergleich zur entsprechenden Gleichung für ein ideales Gas ist das effektive Volumen reduziert um B . Man kann sich vorstellen, dass durch die Wechselwirkung der Teilchen effektiv weniger Raum zur Verfügung steht. Für die Arbeit bedeutet das, dass der logarithmische Faktor weiter weg von Null liegt, also negativer ist als für ein ideales Gas. Es wird also mehr Arbeit verrichtet.

Aufgabe 5: Konzentrationsgrößen und partielle molare Größen

- a) Ein Liter flüssiges Wasser wiegt

$$m_{\text{H}_2\text{O},l} = V \rho_{\text{H}_2\text{O},l} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1000 \text{ kg m}^{-3} = 1 \text{ kg.} \quad (5.1)$$

Die Stoffmenge ($n_{\text{H}_2\text{O},l}$) von einem Liter flüssigen Wasser lässt sich unter Zuhilfenahme der molaren Masse $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$ berechnen:

$$n_{\text{H}_2\text{O},l} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O},l}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 55.51 \text{ mol} \quad (5.2)$$

Die molare Konzentration $[\text{H}_2\text{O}]$ beträgt:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O},l}}{V} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O},l}}{1 \text{ L}} = 55.51 \text{ mol L}^{-1} = 55.51 \text{ M} \quad (5.3)$$

Ein Liter Eis hat aufgrund der geringeren Dichte eine kleinere Masse und demzufolge auch eine geringere Stoffmenge als flüssiges Wasser.

$$m_{\text{Eis}} = V \rho_{\text{Eis}} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 917 \text{ kg m}^{-3} = 0.917 \text{ kg} \quad (5.4)$$

$$n_{\text{Eis}} = \frac{m_{\text{Eis}}}{M} = 50.90 \text{ mol} \quad (5.5)$$

- b) 36%-ige wässrige Salzsäure in Gewichtsprozent (w/w) bedeutet, dass 36% der totalen Masse der Lösung aus HCl besteht. Ein Liter 36%-iger wässriger Salzsäure wiegt

$$m_{\text{HCl},36\%(\text{w/w})} = V \rho_{\text{HCl},36\%(\text{w/w})} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1179 \text{ kg m}^{-3} = 1.179 \text{ kg} \quad (5.6)$$

36% dieser Masse ist reines HCl:

$$m_{\text{HCl}} = 0.36 \cdot 1.179 \text{ kg} = 0.424 \text{ kg} \quad (5.7)$$

Die HCl-Stoffmenge (n_{HCl}) in einem Liter beträgt

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = 11.64 \text{ mol} \quad (5.8)$$

Die molare Konzentration $[\text{HCl}]$ ist

$$[\text{HCl}] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{11.64 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 11.64 \text{ M} \quad (5.9)$$