

**Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 5  
zur Vorlesung Physikalische Chemie II  
WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

- 5.1 Der Siedepunkt einer flüssigen Mischung von Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:1 ist (bei  $10^5$  Pa) 350 K. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck von Wasser  $6 \cdot 10^4$  Pa und der von Methanol  $1,5 \cdot 10^5$  Pa. Wie viel mol-% Methanol wird man im Destillat erwarten, wenn man annimmt, dass eine ideale Mischung vorliegt?

**Lösung:**

Nach dem Raoult'schen Gesetz ändert sich der Partialdruck eines Stoffes in der Gasphase proportional zu seinem Stoffmengenanteil (Molenbruch) in der flüssigen Phase:  $p_i = x_i p_i^\ominus$ .

Wir berechnen den Partialdruck von Methanol und Wasser (bei 350K) bei einer äquimolaren Mischung:

$$n(\text{Methanol}) = n(\text{Wasser})$$

$$x(\text{Methanol}) = \frac{n(\text{Methanol})}{n(\text{Methanol}) + n(\text{Wasser})} = \frac{n(\text{Methanol})}{2 n(\text{Methanol})} = 0,5$$

Für Wasser gilt entsprechend:

$$x(\text{Wasser}) = 0,5$$

Damit erhalten wir für die Partialdrücke:

$$\begin{aligned} p(\text{Methanol}) &= x(\text{Methanol}) p^\ominus(\text{Methanol}) \\ &= 0,5 \cdot 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{Wasser}) &= x(\text{Wasser}) p^\ominus(\text{Wasser}) \\ &= 0,5 \cdot 6 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 3 \cdot 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Für den Stoffmengenanteil in der Gasphase erhalten wir

$$y(\text{Methanol}) = \frac{p(\text{Methanol})}{p(\text{Methanol}) + p(\text{Wasser})} = \frac{0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} + 3 \cdot 10^4 \text{ Pa}} = 0,714$$

Die Gasphase und entsprechend das Destillat enthält einen Stoffmengenanteil von 71,4 % Methanol.

- 5.2 Konstruieren Sie anhand der folgenden Tabelle das vollständige Siedediagramm für das System Ethanol/Ethylacetat:

$x_{\text{EtOH}}$	$y_{\text{EtOH}}$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$		$x_{\text{EtOH}}$	$y_{\text{EtOH}}$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$
0	0	77,15		0,563	0,507	72,0
0,025	0,070	76,7		0,710	0,600	72,8
0,100	0,164	75,0		0,833	0,735	74,2
0,240	0,295	72,6		0,942	0,880	76,4
0,360	0,398	71,8		0,982	0,965	77,7
0,462	0,462	71,6		1,000	1,000	78,3

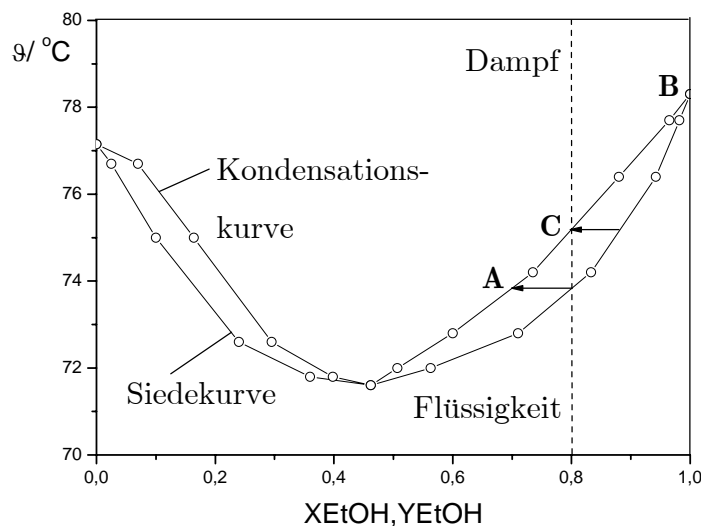
$y_{\text{EtOH}}$  ist der Molenbruch an Ethanol in der Dampfphase,  $x_{\text{EtOH}}$  ist der Molenbruch an Ethanol in der flüssigen Phase.

Eine 80-mol%ige Ethanollösung wird bei einem Druck von 1013,25 mbar vollständig verdampft.

- Welche Zusammensetzung hat der zu Beginn der Destillation übergehende Dampf?
- Welche Zusammensetzung hat der letzte zu verdampfende Tropfen an Flüssigkeit?

### Lösung:

- Wir zeichnen eine Senkrechte bei  $x(\text{EtOH}) = 0,8$ . Am Schnittpunkt mit Siedekurve ( $73,7^\circ\text{C}$ ) zeichnen wir eine Isotherme ein. Der Schnittpunkt der Isothermen mit der Kondensationskurve liefert die Zusammensetzung der Gasphase. Wir erhalten (Punkt A)  $y_{\text{EtOH}} = 0,69$
- Im Verlauf der Destillation wird der Stoffmengenanteil Ethanol in der Flüssigkeit immer größer. Der letzte Tropfen besteht aus reinem Ethanol (Punkt B).



- Der zu Beginn entstehende Dampf hat die Zusammensetzung des Punktes A ( $y(\text{EtOH}) = 0,69$ ). Wenn die gesamte Flüssigkeit verdampft ist, hat der Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit ( $y(\text{EtOH}) = 0,8$ ).

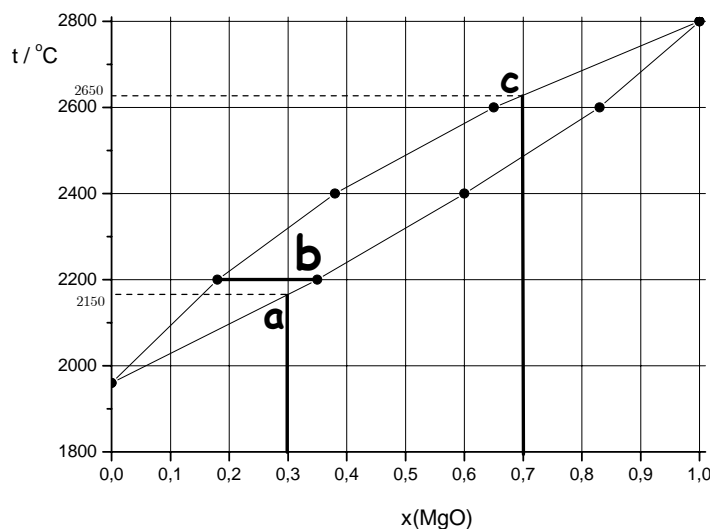
- 5.3 MgO und NiO sind beide schwer schmelzbar. Bei genügend hohen Temperaturen lassen sie sich aber schmelzen, und die Schmelztemperaturen ihrer Mischungen sind in der keramischen Industrie von hohem Interesse. Zeichnen Sie anhand der folgenden Daten das T-x-Diagramm für das System MgO/NiO, wobei x die Zusammensetzung des Festkörpers und y die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist (als Molenbruch von MgO).

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	1960	2200	2400	2600	2800
x	0	0.35	0.60	0.83	1.00
y	0	0,18	0.38	0.65	1.00

Geben Sie an

- bei welcher Temperatur eine Mischung mit  $x = 0.30$  schmilzt,
- welche Phasen vorliegen, wie sie zusammengesetzt sind, wenn ein Festkörper mit  $x = 0.30$  auf  $2200^\circ\text{C}$  erhitzt wird,
- bei welcher Temperatur eine Schmelze mit  $y = 0.70$  zu erstarren beginnt.

**Lösung:**



- Wir zeichnen Senkrechte bei  $x(\text{MgO}) = 0,3$ . Schnittpunkt mit Schmelzkurve liefert den Schmelzpunkt  $t = 2150^\circ\text{C}$ .
- Wir zeichnen Senkrechte bei  $x(\text{MgO}) = 0,3$  und Isotherme bei  $2200^\circ\text{C}$ . Schnittpunkt der Isotherme mit der Schmelzkurve (Solidus) liefert die Zusammensetzung der festen Phase ( $x(\text{MgO}) = 0,35$ ), Schnittpunkt mit der Erstarrungskurve (Liquidus) liefert die Zusammensetzung der flüssigen Phase ( $y(\text{MgO}) = 0,18$ ).
- Wir zeichnen Senkrechte bei  $y = 0,7$  ein. Schnittpunkt mit der Liquiduskurve ergibt die Temperatur, bei der sich aus der Schmelze eine feste Phase abscheidet ( $\vartheta = 2650^\circ\text{C}$ ).

5.4 Berechnen Sie das Siedediagramm des Systems  $O_2/N_2$  (ideales Verhalten).

Die Siedepunkte der reinen Komponenten sind:  $T_{O_2}^0 = 90\text{ K}$ ,  $T_{N_2}^0 = 77\text{ K}$ ,

die Verdampfungsenthalpien sind:  $\Delta_{\text{vap}}H_{O_2} = 6,8\text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H_{N_2} = 5,6\text{ kJmol}^{-1}$ .

### Lösung:

Wir verwenden die Gleichung 11.73 und 11.74 aus dem Skript, d.h. Index 1  $\triangleq O_2$ , Index 2  $\triangleq N_2$ ,  $\beta$  = Gasphase,  $\alpha$  = flüssige Phase.

Wir erhalten:

$$\ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} = \frac{\Delta H_1}{R} \left( \frac{T - T_1}{T T_1} \right) \quad (1)$$

und

$$\ln \frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} = \frac{\Delta H_2}{R} \left( \frac{T - T_2}{T T_2} \right) \quad (2)$$

Wir berechnen die Stoffmengenverhältnisse in beiden Phasen bei 85 K für

Sauerstoff:

$$\begin{aligned} \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} &= \exp \left[ \frac{\Delta H_1}{R} \left( \frac{T - T_1}{T T_1} \right) \right] \\ &= \exp \left[ \frac{6800\text{ Jmol}^{-1}}{8,314\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}} \left( \frac{85\text{ K} - 90\text{ K}}{85\text{ K} \cdot 90\text{ K}} \right) \right] \\ &= 0,586 \end{aligned} \quad (3)$$

Wir berechnen die Stoffmengenverhältnisse in beiden Phasen bei 85 K für Stickstoff:

$$\begin{aligned} \frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} &= \exp \left[ \frac{\Delta H_2}{R} \left( \frac{T - T_2}{T T_2} \right) \right] \\ &= \exp \left[ \frac{5600\text{ Jmol}^{-1}}{8,314\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}} \left( \frac{85\text{ K} - 77\text{ K}}{85\text{ K} \cdot 77\text{ K}} \right) \right] \\ &= 2,278 \end{aligned} \quad (4)$$

Wir nennen  $\frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} = a$ ,  $\frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} = b$  und erhalten mit  $x_2 = 1 - x_1$ :

$$\frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} = b = \frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha}$$

Wir ersetzen  $x_1^\beta$  durch  $x_1^\beta = a x_1^\alpha$  und erhalten:

$$b = \frac{1 - a x_1^\alpha}{1 - x_1^\alpha}$$

Wir lösen nach  $x_1^\alpha$  auf:

$$b(1 - x_1^\alpha) = 1 - a x_1^\alpha$$

$$b - b x_1^\alpha = 1 - a x_1^\alpha$$

$$b x_1^\alpha - a x_1^\alpha = b - 1$$

$$x_1^\alpha = \frac{b-1}{b-a}$$

Wir setzen die Daten für  $T = 85 \text{ K}$  ein und erhalten:

$$x_1^\alpha = \frac{2,278 - 1}{2,278 - 0,586} = 0,755 = x_{\text{O}_2}^{\text{fl}}$$

$$x_2^\alpha = 1 - x_1^\alpha = 0,245 = x_{\text{N}_2}^{\text{fl}}$$

$$x_1^\beta = a x_1^\alpha = 0,586 \cdot 0,755 = 0,442 = x_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$$

$$x_2^\beta = 1 - x_1^\beta = 0,586 = x_{\text{N}_2}^{\text{gas}}$$

Wir führen diese Rechnung für verschiedene Temperaturen durch und erstellen eine Wertetabelle:

T	90 K $\triangleq T_1$	85	80	77 $\triangleq T_2$
$x_{\text{O}_2}^{\text{fl}}$	1	0,755	0,364	0
$x_{\text{N}_2}^{\text{fl}}$	0	0,245	0,636	1
$x_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$	1	0,442	0,117	0
$x_{\text{N}_2}^{\text{gas}}$	0	0,558	0,883	1

Grafik:

