

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

**Lösungen zum Übungsblatt 6
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

6.1 Die Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen von Mischungen gelten sowohl für ideale flüssige Mischungen als auch für Mischungen aus idealen Gasen.

Wie groß sind die Freie Mischungsenthalpie, die Mischungsentropie und die Mischungsenthalpie beim Vermischen von 500 g Hexan mit 500 g Heptan bei 298 K?

Lösung:

$$n(\text{Hexan}) = \frac{m}{M} = \frac{500 \text{ g}}{86,2 \text{ g mol}^{-1}} = 5,8 \text{ mol}$$

$$n(\text{Heptan}) = \frac{m}{M} = \frac{500 \text{ g}}{100,2 \text{ g mol}^{-1}} = 4,99 \text{ mol}$$

$$n(\text{ges}) = n(\text{Hexan}) + n(\text{Heptan}) = 10,79 \text{ mol}$$

$$x(\text{Hexan}) = \frac{5,8 \text{ mol}}{10,79 \text{ mol}} = 0,538$$

$$x(\text{Heptan}) = \frac{4,99 \text{ mol}}{10,79 \text{ mol}} = 0,462$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Misch}} G &= RT \sum_i n_i \ln x_i \\ &= RT (n(\text{Hexan}) \ln x(\text{Hexan}) + n(\text{Heptan}) \ln x(\text{Heptan})) \\ &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} (5,8 \text{ mol} \ln 0,538 + 4,99 \text{ mol} \ln 0,462) \\ &= -18,5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Misch}} S &= -R \sum_i n_i \ln x_i = -\frac{\Delta_{\text{Misch}} G}{T} \\ &= -\frac{-18,5 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = 62,0 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{Misch}} H = 0 \quad (\text{da ideal})$$

$$\Delta_{\text{Misch}} V = 0 \quad (\text{da ideal})$$

6.2 Wenn man bei 25°C Chloroform zu Aceton hinzufügt, ändert sich das mittlere molare Volumen der Mischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wie folgt:

| x | 0 | 0,194 | 0,385 | 0,559 | 0,788 | 0,889 | 1,000 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{V}_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | 73,99 | 75,29 | 76,50 | 77,55 | 79,08 | 79,82 | 80,67 |

x ist der Molenbruch des Chloroforms. Bestimmen Sie grafisch die partiellen Molvolumina der beiden Komponenten bei den angegebenen Molenbrüchen und tragen Sie die Ergebnisse in einem Diagramm auf.

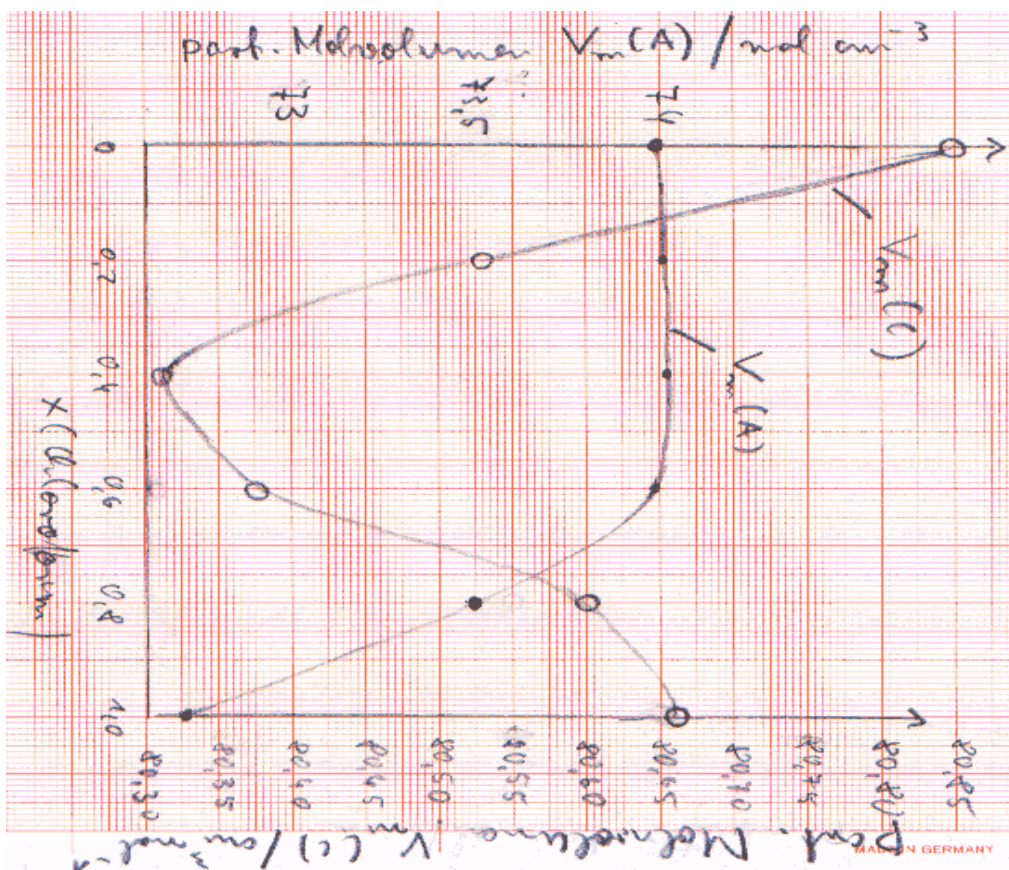
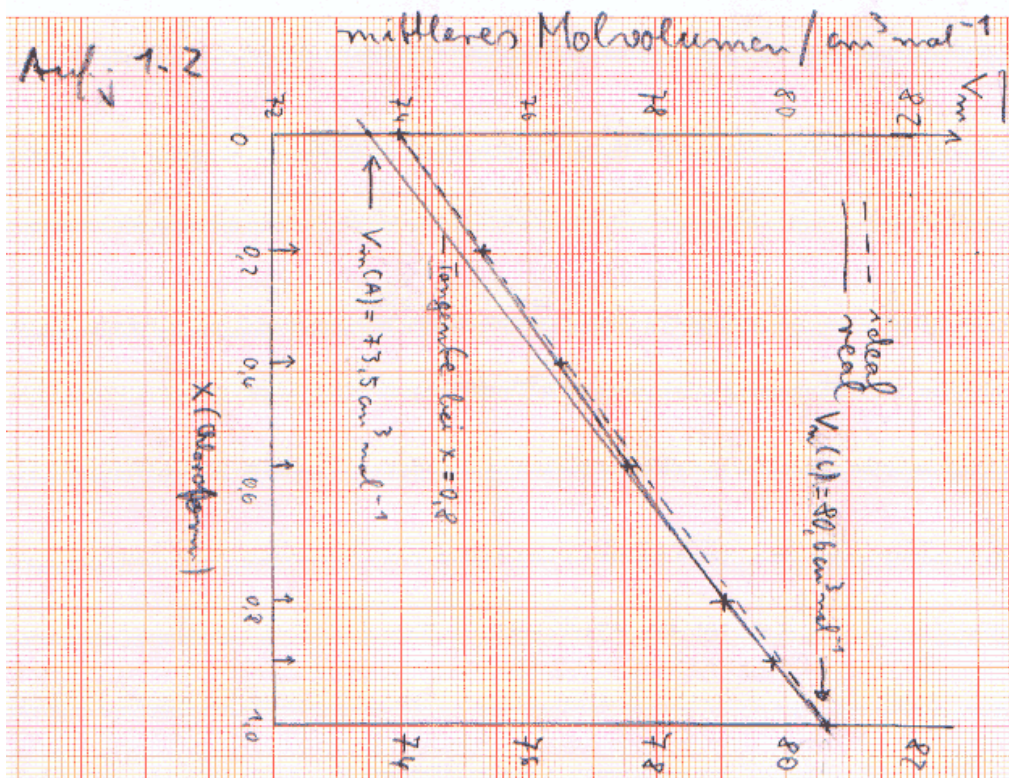
Lösung:

Wir tragen das mittlere molare Volumen gegen x(Chloroform) auf. Die gestrichelte Kurve entspricht dem idealen Verhalten, die durchgezogene dem realen, die Differenz ist das Exzessvolumen. Wir legen an die reale Kurve die Tangenten an bei $x = 0 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0$. Die Tangente bei $x = 0,8$ ist eingezeichnet. Wir extrapolieren die Tangente auf $x = 0$ und erhalten das partielle Molvolumen $V_m(A) = 73,5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei der Konzentration $x = 0,8$. Extrapolation auf $x = 1$ ergibt das partielle Molvolumen $V_m(C) = 80,6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei der Konzentration $x = 0,8$. Die Werte für die anderen Tangenten finden sich in der Tabelle:

| x(C) | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_m(A) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | 73,99 | 74,03 | 74,11 | 73,96 | 73,50 | 72,72 |
| $V_m(C) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | 80,85 | 80,53 | 80,31 | 80,37 | 80,60 | 80,66 |

Die partiellen Molvolumina sind in der zweiten Abbildung in Abhängigkeit von x(C) aufgetragen.

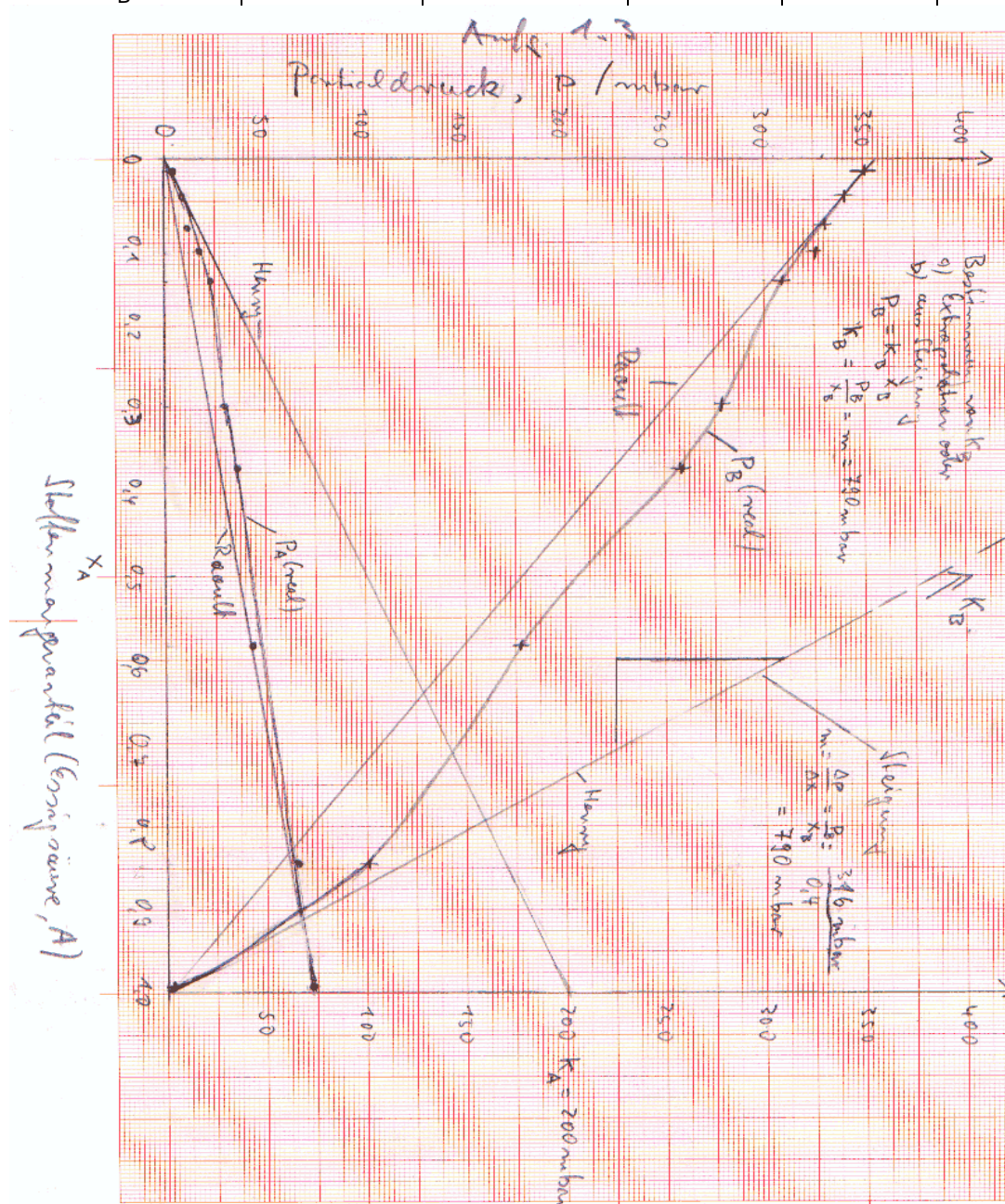
Beschreiben Sie die anschauliche Bedeutung der partiellen Molvolumina. Die Abweichungen vom idealen Verhalten sind hier sehr gering.



6.2 Tragen Sie die Dampfdrucke von Benzol (B) und Essigsäure (A), die in der folgenden Tabelle angegeben sind, gegen die Zusammensetzung in einem Diagramm ein. Prüfen Sie nach, ob das Raoult'sche und das Henry'sche Gesetz, jeweils in den entsprechenden Konzentrationsbereichen erfüllt werden. Geben Sie die Zahlenwerte für die Henry-Konstante $K_{\text{Essigsäure}}$ und K_{Benzol} an. Die Dampfdrucke wurden bei einer Temperatur von 50°C gemessen.

| | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| x_A | 0.0160 | 0.0439 | 0.0835 | 0.1138 | 0.1714 | 0.2973 |
| P_A/mbar | 4.84 | 9.67 | 13.35 | 18.9 | 24.5 | 33.1 |
| P_B/mbar | 350.5 | 342.9 | 332.8 | 326.4 | 309.1 | 281.6 |

| | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| x_A | 0.3696 | 0.5834 | 0.6604 | 0.8437 | 0.9931 |
| P_A/mbar | 38.3 | 48.7 | 53.6 | 67.6 | 72.9 |
| P_B/mbar | 260.8 | 204.3 | 180.1 | 100.4 | 4.67 |



6.4 Leiten Sie mit Hilfe der Daten von Aufgabe 6.3 für $x_A = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ und 1.0 die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten auf der Grundlage des Raoult'schen Gesetzes her, ferner (mit Benzol als Lösungsmittel) auch auf der Grundlage des Henry'schen Gesetzes.

Lösung:

Wenn wir die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten nach dem Raoult'schen Gesetz bestimmen, gilt (A = Essigsäure, B = Benzol):

$$p_A(\text{real}) = p_A^0 a_A = p_A^0 x_A f_A \rightarrow a_A = \frac{p_A(\text{real})}{p_A^0} = \frac{p_A(\text{real})}{72,4 \text{ mbar}}$$

$$f_A = \frac{p_A(\text{real})}{p_A^0 x_A} = \frac{p_A(\text{real})}{72,4 \text{ mbar } x_A}$$

Entsprechend gilt für B: $a_B = \frac{p_B(\text{real})}{p_B^0} = \frac{p_B(\text{real})}{347 \text{ mbar}}$

$$f_B = \frac{p_B(\text{real})}{p_B^0 x_B} = \frac{p_B(\text{real})}{347 \text{ mbar } x_B}$$

Wenn wir die Aktivität und die Aktivitätskoeffizienten nach dem Henry'schen Gesetz bestimmen, gilt:

$$p_A(\text{real}) = K_A a_A = K_A x_A f_A(\infty)$$

$$a_A = \frac{p_A(\text{real})}{K_A} = \frac{p_A(\text{real})}{200 \text{ mbar}}$$

$$f_A = \frac{p_A(\text{real})}{K_A x_A} = \frac{p_A(\text{real})}{200 \text{ mbar } x_A}$$

Entsprechend gilt für B: $a_B = \frac{p_B(\text{real})}{K_B} = \frac{p_B(\text{real})}{789,5 \text{ mbar}}$

$$f_B = \frac{p_B(\text{real})}{K_B x_B} = \frac{p_B(\text{real})}{789,5 \text{ mbar } x_B}$$

Tabelle:

| | | | | | | |
|----------------|--------------|------|------|------|------|---------------|
| x_A | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| p_A /mbar | 0 | 26.3 | 39.4 | 50 | 65.8 | $72.4(p_A^0)$ |
| p_B /mbar | $347(p_B^0)$ | 300 | 250 | 197 | 122 | 0 |
| a_A (Raoult) | 0 | 0.36 | 0.55 | 0.69 | 0.91 | 1.00 |
| a_B (Raoult) | 1.00 | 0.86 | 0.72 | 0.57 | 0.35 | 0 |
| f_A (Raoult) | -- | 1.82 | 1.36 | 1.15 | 1.14 | 1.00 |
| f_B (Raoult) | 1.00 | 1.08 | 1.20 | 1.42 | 1.76 | -- |
| a_A (Henry) | 0.44 | 0.38 | 0.32 | 0.25 | 0.16 | 0 |
| f_A (Henry) | 0.44 | 0.48 | 0.53 | 0.63 | 0.78 | 1.0 |

6.5 Wie groß ist die Freie Exzess-Enthalpie im System Benzol/Essigsäure im Bereich zwischen $x_A = 0$ und $x_A = 1.0$ bei 25°C ?

Benutzen Sie dabei die Daten aus Aufgabe 6.4.

Lösung:

Die mittlere molare Freie Exzess Enthalpie ist (siehe Vorlesung S. 141):

$$\Delta \bar{G}^E = \Delta \bar{G}(\text{real}) - \Delta \bar{G}(\text{ideal})$$

$$\Delta \bar{G}(\text{real}) = x_A (\mu_A (\text{real}) - \mu_A^0) + x_B (\mu_B (\text{real}) - \mu_B^0)$$

$$\Delta \bar{G}(\text{ideal}) = x_A (\mu_A (\text{ideal}) - \mu_A^0) + x_B (\mu_B (\text{ideal}) - \mu_B^0)$$

$$\Delta \bar{G}^E = x_A (\mu_A (\text{real}) - \mu_A (\text{ideal})) + x_B (\mu_B (\text{real}) - \mu_B (\text{ideal}))$$

$$\mu_A (\text{real}) = \mu_A (\text{ideal}) + RT \ln f_A$$

$$\mu_A (\text{real}) - \mu_A (\text{ideal}) = RT \ln f_A$$

Einsetzen in Gleichung für $\Delta \bar{G}^E$ ergibt:

$$\Delta \bar{G}^E = x_A RT \ln f_A + x_B RT \ln f_B$$

$$= RT (x_A \ln f_A + x_B \ln f_B)$$

$$= 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} (x_A \ln f_A + x_B \ln f_B)$$

$$= 2.48 \text{ kJmol}^{-1} (x_A \ln f_A + x_B \ln f_B)$$

Tabelle:

| | | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|-----|
| x_A | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| $x_A \ln f_A$ | 0 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.10 | 0 |
| $x_B \ln f_B$ | 0 | 0.06 | 0.11 | 0.14 | 0.11 | 0 |
| $\Delta \overline{G}^E / \text{kJmol}^{-1}$ | 0 | 0.45 | 0.57 | 0.55 | 0.52 | 0 |