

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 9. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I SS 2013 Prof. Dr. Bartsch

9.1 L/M

Hexan (C₆H₁₄) und Heptan (C₇H₁₆) bilden eine ideale flüssige Mischung.

a) Warum ist dies vermutlich der Fall? (L)

b) In welchen molaren Anteilen und in welchen Massenanteilen muss man die beiden Substanzen mischen, damit die maximal mögliche Mischungsentropie auftritt? Belegen Sie Ihre Antwort durch eine Rechnung. (M)

Hinweis: Benutzen Sie die Maximumsbedingung für $\Delta_{\text{Mix}}S$ in Bezug auf den Molenbruch x .

c) Zeichnen Sie Mischungsentropie $\Delta_{\text{Mix}}S$, die freie Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{Mix}}G$ und die Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{Mix}}H$ dieser Mischung in Abhängigkeit vom Molenbruch des Hexans. (L)

Lösung:

a) Hexan und Heptan bilden eine ideale Mischung, da die Wechselwirkungen sehr ähnlich sind. Die Moleküle sind chemisch sehr ähnlich.

b) Es gilt: $x_A + x_B = 1$ (A = Hexan, B = Heptan)

Mischungsentropie:

$$\Delta S_{\text{Mix}} = -nR [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] = -nR [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln (1 - x_A)]$$

Maximumsbedingung: $\frac{\partial \Delta S_{\text{Mix}}}{\partial x_A} = 0$

$$\rightarrow \frac{\partial \Delta S_{\text{Mix}}}{\partial x_A} = -nR \left[\ln x_A + 1 - \ln (1 - x_A) + (1 - x_A) \cdot \left(\frac{1}{1 - x_A} \right) \cdot (-1) \right]$$

$$\rightarrow \frac{\partial \Delta S_{\text{Mix}}}{\partial x_A} = -nR [\ln x_A - \ln (1 - x_A)] = -nR \cdot \ln \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right)$$

$$\text{Einsetzen: } -nR \cdot \ln \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) = 0$$

$$\rightarrow \ln \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) = 0$$

$$\rightarrow \exp \left[\ln \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \right] = \exp [0]$$

$$\rightarrow \frac{x_A}{1-x_A} = 1$$

$$\rightarrow x_A = 1 - x_A$$

$$\rightarrow x_A = 0.5$$

Definition Molenbruch: $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$

Einsetzen: $\frac{n_A}{n_A + n_B} = 0.5 \rightarrow n_A = n_B$

Molarer Anteil: $\frac{n_A}{n_B} = \frac{n_A}{n_A} = \frac{1}{1}$

Der molare Anteil von Hexan (A) zu Heptan (B) ist also 1 zu 1.

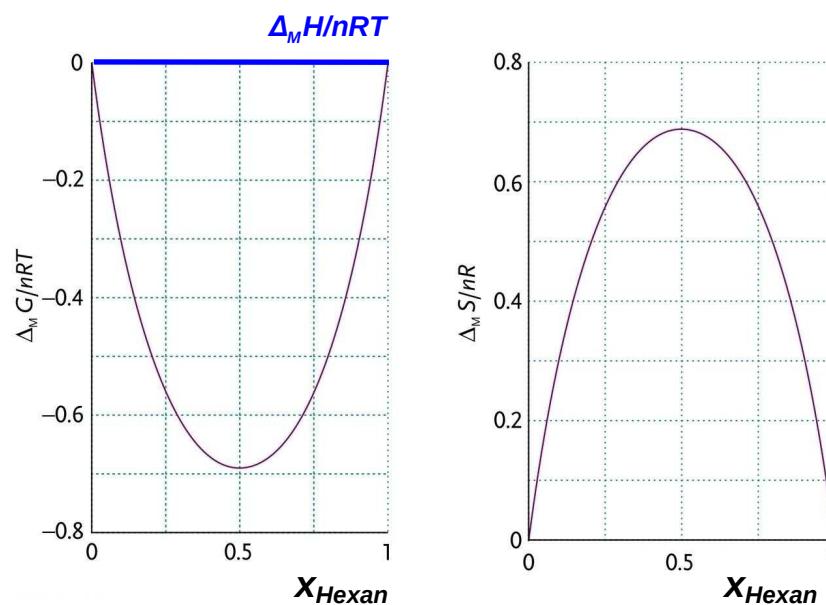
Es gilt: $n_A = n_B$

Definition: $n = \frac{m}{M}$

Einsetzen: $\frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \rightarrow \frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A}{M_B} = \frac{M_{\text{Hexan}}}{M_{\text{Heptan}}} = \frac{86 \text{ g mol}^{-1}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 0.86$

Der Massenanteil von Hexan zu Heptan ist also 0.86 zu 1.

c)



9.2 L

Bei welcher Temperatur gefrieren 250 cm³ Wasser, die mit 7.5 g Saccharose (Molmasse $M = 342.3 \text{ g mol}^{-1}$) gesüßt wurden? Die molare Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{fus}} H_m$ von Wasser beträgt $6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Lösung:

$$\text{Ausgangsgleichung: } T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* = \Delta T = \frac{R \cdot T_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \cdot x_B \rightarrow T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{R \cdot T_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \cdot x_B$$

$$\text{Molenbruch } x_{\text{Sac}}: x_{\text{Sac}} = \frac{n_{\text{Sac}}}{n_{\text{Sac}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{m_{\text{Sac}}}{M_{\text{Sac}}}}{\frac{m_{\text{Sac}}}{M_{\text{Sac}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{\frac{m_{\text{Sac}}}{M_{\text{Sac}}}}{\frac{m_{\text{Sac}}}{M_{\text{Sac}}} + \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

$$\text{Einsetzen: } x_{\text{Sac}} = \frac{\frac{7.5\text{g}}{342.3\text{g mol}^{-1}}}{\frac{7.5\text{g}}{342.3\text{g mol}^{-1}} + \frac{1\text{g cm}^{-3} \cdot 250\text{cm}^3}{18.02\text{g mol}^{-1}}} = 1.58 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Einsetzen: } T = 273.15\text{K} - \frac{8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (273.15\text{K})^2}{6008\text{J mol}^{-1}} \cdot 1.58 \cdot 10^{-3} = 272.99\text{K}$$

9.3 L/M

a) Berechnen Sie den Siedepunkt von 1 L Wasser, welches mit 100 g Kochsalz versetzt wurde. Die molare Verdampfungsenthalpie von Wasser beträgt $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$. (**L**)

b) Ganz analog zur Gefrierpunktserniedrigung lässt sich die Siedepunktserhöhung auch beschreiben durch $\Delta T = K_e \cdot m_B$, wobei K_e die ebullioskopische Konstante des Lösemittels und m_B die Molalität des gelösten Stoffs sind. Berechnen Sie K_e für Wasser. (**L**)

c) Bestimmen Sie nun über die Gleichung unter b) den Siedepunkt für das Beispiel unter a) und berechnen Sie den prozentualen Unterschied des Resultats zum vorherigen Ergebnis. Wie erklären Sie sich die unterschiedlichen Ergebnisse? (**M**)

Lösung:

a) Ausgangspunkt:

$$T_{\text{vap}} - T_{\text{vap}}^* = \Delta T = \frac{R \cdot T_{\text{vap}}^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \cdot (x_{\text{Na}^+} + x_{\text{Cl}^-}) \rightarrow T_{\text{vap}} = T_{\text{vap}}^* + \frac{R \cdot T_{\text{vap}}^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \cdot (x_{\text{Na}^+} + x_{\text{Cl}^-})$$

Achtung: Die kolligativen Eigenschaften hängen von der **Teilchenzahl** ab. Beim Lösen von Salzen muss daher die **Mol(Zahl) der Ionen** berücksichtigt werden.

Man beachte, dass sich beim Betrachten der Siedepunktserhöhung das Vorzeichen im Vergleich mit der Schmelzpunktserniedrigung umkehrt. Das liegt daran, dass man beim Vergleich der chemischen Potentiale den Stoff immer in der flüssigen Phase löst und dann bei der Bestimmung der molaren freien Enthalpie ein umgekehrtes Vorzeichen erhält.

$$\text{Molenbruch: } x_{\text{Na}^+} + x_{\text{Cl}^-} = \frac{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}}{\frac{2m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{2 \cdot \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}}{\frac{2m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} + \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

$$\text{Einsetzen: } x_{\text{NaCl}} = \frac{2 \cdot \frac{100\text{g}}{58.44\text{g mol}^{-1}}}{2 \cdot \frac{100\text{g}}{58.44\text{g mol}^{-1}} + \frac{10^3 \text{ g L}^{-1} \cdot 1\text{L}}{18.02\text{g mol}^{-1}}} = 0.0581$$

$$\text{Einsetzen: } T_{\text{vap}} = 373.15\text{K} + \frac{8.314\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (373.15\text{K})^2}{40660\text{J mol}^{-1}} \cdot 0.0581 = 374.80\text{K}$$

$$\text{b) Ebullioskopische Konstante: } K_{\text{e,H}_2\text{O}} = \frac{R \cdot T_{\text{vap}}^* \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}$$

$$\text{Einsetzen: } K_{\text{e,H}_2\text{O}} = \frac{8.314\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (373.15\text{K})^2 \cdot 18.02 \cdot 10^{-3}\text{kg mol}^{-1}}{40.66 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.513\text{kg K mol}^{-1}$$

$$\text{c) Stoffmenge Kochsalz: } n_{\text{NaCl}} = \frac{\text{Masse}_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{100\text{g}}{58.44\text{g mol}^{-1}} = 1.711\text{mol}$$

$$\text{Molalität der Lösung: } m_{\text{Lsg}} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{Cl}^-} = \frac{2 \cdot n_{\text{NaCl}}}{\text{Masse}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot n_{\text{NaCl}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Einsetzen: } m_{\text{Lsg}} = \frac{2 \cdot 1.711\text{mol}}{1\text{kg L}^{-1} \cdot 1\text{L}} = 3.42\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Einsetzen: } \Delta T = 0.513\text{kg K mol}^{-1} \cdot 3.42\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.76\text{K}$$

$$\text{Siedepunkterhöhung: } T_{\text{vap}} = T_{\text{vap}}^* + \Delta T = 373.15\text{K} + 1.76\text{K} = 374.91\text{K}$$

Der prozentuale Unterschied der beiden Siedepunkte beträgt

$$\frac{(374.91 - 374.8)\text{K}}{374.8\text{K}} \cdot 100\% = 0.03\%$$

Der Unterschied beruht darauf, dass bei der Ableitung der Gleichung $\Delta T = K_{\text{e}} \cdot m_{\text{B}}$ die folgende Näherung verwendet wird:

$$x_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{B}} + n_{\text{Lsm}}} \approx \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{Lsm}}} = M_{\text{Lsm}} \cdot \frac{n_{\text{B}}}{m_{\text{Lsm}}}$$

Wie man aber sieht, ist Fehler vernachlässigbar klein und die Näherung ist sehr gut.

9.4 L

Erklären Sie qualitativ das Phänomen der Siedepunktserhöhung über die Entropie von flüssiger Phase und koexistierender Gasphase und deren Änderung durch Zugabe eines gelösten Stoffes zur flüssigen Phase.

Hinweis: Die Koexistenz von flüssiger Phase und Gasphase kann auch über das Prinzip der Entropiemaximierung begründet werden. Da das Gas eine höhere Entropie hat als die Flüssigkeit, gewinnt das Gesamtsystem an Entropie, wenn es Moleküle aus der Flüssigkeit in die Gasphase überführt. Dem steht die Entropieabnahme der Umgebung entgegen, die den Verdampfungsvorgang „bezahlen“ muss ($\Delta S_{\text{Umgebung}} = -\Delta H_{\text{System}} / T$).

Lösung:

Durch Zugabe einer zweiten Komponente wird die Unordnung der flüssigen Phase erhöht, die Entropie nimmt zu. Dadurch sinkt der Entropiegewinn durch das Verdampfen. Es werden weniger Moleküle in die Gasphase überführt (die Verdampfungsenthalpie bleibt konstant und damit auch der damit verbundene Entropieverlust der Umgebung pro zusätzlich erzeugtes Gasmolekül). Damit sinkt der Dampfdruck der Flüssigkeit. Da eine Flüssigkeit dann siedet, wenn ihr Dampfdruck gleich dem externen Druck ist, muss die Siedetemperatur der Lösung höher sein als bei der reinen Flüssigkeit.

9.5 M

In der folgenden Tabelle finden Sie Daten zum Dampfdruck einer Mischung aus Benzol (B) und Essigsäure (E) bei 50°C. x_E ist dabei der Molenbruch der Essigsäure in der flüssigen Phase, y_E derjenige in der Dampfphase und P der Gesamtdruck der Mischung.

x_E	y_E	P_{ges} [Torr]
0.0000	0.0000	267.0
0.0160	0.0136	266.5
0.0439	0.0274	264.5
0.0835	0.0441	261.1
0.1138	0.0548	259.0
0.1714	0.0735	250.2
0.2973	0.1051	236.0
0.3696	0.1280	224.3
0.5834	0.1916	189.5
0.6604	0.2293	175.3
0.8437	0.4024	126.0
0.9931	0.9399	58.2
1.0000	1.0000	55.0

a) Berechnen Sie die Dampfdrücke der Einzelkomponenten und tragen Sie diese Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches auf. Zeigen Sie, dass in den entsprechenden Konzentrationsbereichen das Henrysche beziehungsweise das Raoult'sche Gesetz gilt. Tragen Sie dazu die entsprechenden Geraden in das Diagramm ein. Die Henrykonstanten sind $K_E = 155$ Torr für die Essigsäure und $K_B = 550$ Torr für Benzol.

b) Leiten Sie aus dem Raoult'schen Gesetz die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten ab.

Lösung:

a) Berechnung der Partialdrücke: Daltonsches Gesetz: $y_A = \frac{P_A}{P_{\text{ges}}}$

P_A = Dampfdruck der Komponente A in der Mischung

P_{ges} = Gesamtdampfdruck der Mischung

y_A = Molenbruch der Komponente A in der Dampfphase

y_E	P_E [Torr]	P_B [Torr]
0.0000	0.0	267.0
0.0136	3.6	262.9
0.0274	7.2	257.3
0.0441	11.5	249.6
0.0548	14.2	244.8
0.0735	18.4	231.8
0.1051	24.8	211.2
0.1280	28.7	195.6
0.1916	36.3	153.2
0.2293	40.2	135.1
0.4024	50.7	75.3
0.9399	54.7	3.5
1.0000	55.0	0.0

Raoult'sches Gesetz (ideal): $x_A = \frac{P_{A,\text{ideal}}}{P_A^*}$

Henry'sches Gesetz: $x_A = \frac{P_{A,\text{ideal}}}{K_A}$

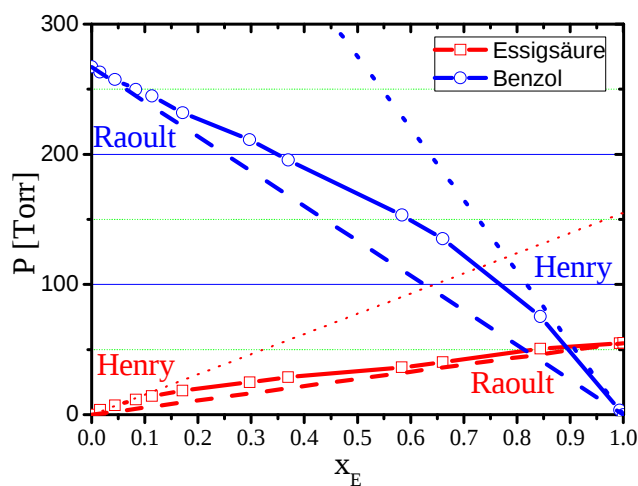
x_A = Molenbruch der Komponente A in der flüssigen Phase

$P_{A,\text{ideal}}$ = Dampfdruck der Komponente A in der idealen Mischung

P_A^* = Dampfdruck der reinen Komponente A

K_A = Henrykonstante der Komponente A

Auftragung des Drucks P gegen den Molenbruch der Essigsäure x_E :



b) Real: $a_A = \gamma_A \cdot x_A = \frac{p_A}{p_A^*}$

Aktivitätskoeffizient γ_A : $\gamma_A = \frac{a_A}{x_A}$

x_E	P_E [Torr]	P_B [Torr]	a_E	a_B	γ_E	γ_B
0.0000	0.0	267.0	0.000	1.000	-	1.000
0.0160	3.6	262.9	0.065	0.985	4.091	1.001
0.0439	7.2	257.3	0.131	0.964	2.982	1.008
0.0835	11.5	249.6	0.209	0.935	2.504	1.020
0.1138	14.2	244.8	0.258	0.917	2.269	1.035
0.1714	18.4	231.8	0.335	0.868	1.952	1.048
0.2973	24.8	211.2	0.451	0.791	1.517	1.126
0.3696	28.7	195.6	0.522	0.733	1.412	1.162
0.5834	36.3	153.2	0.660	0.574	1.131	1.377
0.6604	40.2	135.1	0.731	0.506	1.107	1.490
0.8437	50.7	75.3	0.922	0.282	1.093	1.804
0.9931	54.7	3.5	0.995	0.013	1.001	1.900
1.0000	55.0	0.0	1.000	0.000	1.000	-

9.6 L

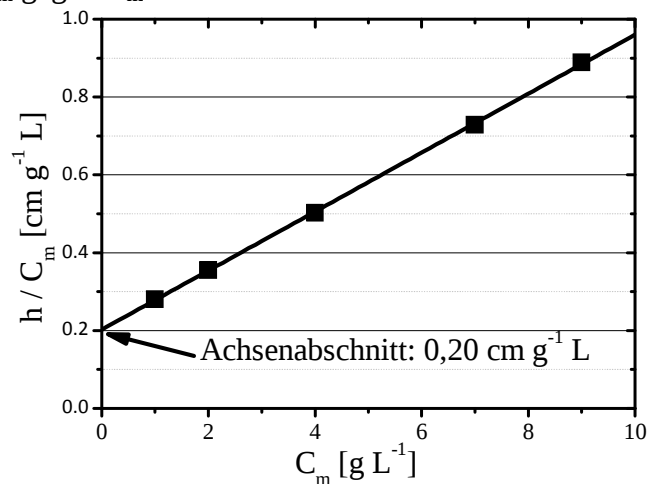
Der osmotische Druck einer Lösung von Polyvinylchlorid (PVC) in Cyclohexan wurde bei 298 K in Abhängigkeit von der Massenkonzentration C_m (g L^{-1}) des gelösten Stoffs gemessen. Dabei ist der Druck jeweils in Form der Steighöhe h der Lösung angegeben. Die Dichte der Lösung beträgt $\rho = 0.980 \text{ g cm}^{-3}$. Berechnen Sie die molare Masse des Polymers.

C_m [g L^{-1}]	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
h [cm]	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00

Hinweise: Tragen Sie h / C_m gegen C_m in einem Diagramm auf und extrapolieren Sie auf $C_m = 0 \text{ g L}^{-1}$. Verwenden Sie die Virialentwicklung der van't Hoff'schen Gleichung (abgebrochen nach dem 2. Glied).

Lösung:

Auftragung von h / C_m gegen C_m :



Die van't Hoff'sche Gleichung muss so umgestellt werden, dass sie als Geradengleichung das Diagramm beschreibt.

Es muss also gelten: $\frac{h}{C_m} = f(C_m)$ beziehungsweise $\frac{h}{C_m} = b + a \cdot C_m$

Van't Hoff'sche Gleichung (Virialentwicklung): $\Pi = \frac{n}{V} RT \left\{ 1 + B \cdot \frac{n}{V} + \dots \right\}$

Es gilt: $C_m = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{C_m}{M}$ und $\Pi = \rho \cdot g \cdot h$ mit g = Erdbeschleunigung

Einsetzen unter Abbruch nach 2. Glied: $\rho \cdot g \cdot h = \frac{C_m}{M} RT \left\{ 1 + B \cdot \frac{C_m}{M} \right\} = \frac{C_m}{M} RT + BRT \left(\frac{C_m}{M} \right)^2$

$$\rightarrow \frac{h}{C_m} = \frac{RT}{\rho \cdot g \cdot M} + \frac{B \cdot R \cdot T}{\rho \cdot g \cdot M^2} C_m$$

Vergleich mit $\frac{h}{C_m} = b + a \cdot C_m$ liefert: $b = \frac{RT}{\rho \cdot g \cdot M} \rightarrow M = \frac{RT}{\rho \cdot g \cdot b}$

Einsetzen: $M = \frac{8,314 \cdot 298}{0,980 \cdot 9,81 \cdot 0,20} \cdot \frac{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}}{\text{gcm}^{-3} \text{ms}^{-2} \text{cmLg}^{-1}}$

$$\rightarrow M = 1289 \cdot \frac{\text{Jmol}^{-1}}{\text{cm}^{-2} \cdot \text{ms}^{-2} \cdot \text{L}} \cdot \frac{10^3 \text{L}}{\text{m}^3} \cdot \frac{10^{-4} \text{cm}^{-2}}{\text{m}^{-2}} \cdot \frac{\text{Nm}}{\text{J}} \cdot \frac{\text{ms}^{-2}}{\text{Nkg}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{kg}^{-1}}{\text{g}^{-1}}$$

$$\rightarrow M = 128900 \text{gmol}^{-1}$$