

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 10. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I SS 2013 Prof. Dr. Bartsch

10.1 L

Die freie Standardreaktionsenthalpie der Isomerisierung von cis-2-Penten zu trans-2-Penten bei 400 K beträgt $-3,67 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei dieser Temperatur liegen die Isomere als Gase vor und können als ideale Gase behandelt werden.

- a) Ist ein äquimolares Stoffgemisch bei dieser Temperatur im chemischen Gleichgewicht?
Begründen Sie Ihre Antwort mit einer Rechnung.
b) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante?

Lösung:

- a) Wir verwenden die Gleichung:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln Q.$$

Der Reaktionskoeffizient ist für die Reaktion $\text{cis} - 2 - \text{Penten} \rightleftharpoons \text{trans} - 2 - \text{Penten}$ gegeben durch

$$Q = \frac{P_{\text{trans-P}} / P^\ominus}{P_{\text{cis-P}} / P^\ominus} = \frac{P_{\text{trans-P}}}{P_{\text{cis-P}}}.$$

Für ideale Gase gilt das Daltonsche Gesetz der Partialdrücke: $P_i = x_i P$. Einsetzen in den Reaktionskoeffizienten liefert:

$$Q = \frac{x_{\text{trans-P}} P}{x_{\text{cis-P}} P} = \frac{x_{\text{trans-P}}}{x_{\text{cis-P}}}.$$

Für eine equimolare Mischung erhalten wir die Molenbrüche

$$x_{\text{cis-P}} = \frac{n_{\text{cis-P}}}{n_{\text{cis-P}} + n_{\text{trans-P}}} = \frac{n_{\text{cis-P}}}{2n_{\text{cis-P}}} = 0.5 = x_{\text{trans-P}}.$$

Damit wird

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln 1 = \Delta_R G^\ominus = -3.67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Gleichgewichtsbedingung $\Delta_R G = 0$ ist also nicht erfüllt; das Reaktionsgemisch befindet sich bei dieser Temperatur nicht im chem. Gleichgewicht.

b) Es gilt: $\Delta G^\ominus = -RT \ln K \rightarrow K = \exp \left[-\frac{\Delta G^\ominus}{RT} \right]$

Einsetzen: $K = \exp \left[-\frac{-3670 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 400 \text{ K}} \right] = 3.01$

10.2 L

Distickstofftetroxid, N_2O_4 , kann gemäß $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ dissoziieren. Die beteiligten Gase verhalten sich in guter Näherung ideal und haben bei 298 K folgende molaren Standardentropien $S_m^\ominus$ und molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_m^\ominus$:

Substanz	$S_m^\ominus [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	$\Delta_f H_m^\ominus [\text{kJ mol}^{-1}]$
$\text{NO}_2(\text{g})$	240.06	33.18
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	304.29	9.16

Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^\ominus$, die molare Reaktionsentropie $\Delta_R S_m^\ominus$, die molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_m^\ominus$ und die Gleichgewichtskonstante K für die Dissoziation bei 298 K.

Lösung:

Standardreaktionsenthalpie: $\Delta_R H^\ominus = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{m,i}^\ominus = 2 \cdot \Delta_f H_{m,\text{NO}_2(\text{g})}^\ominus - \Delta_f H_{m,\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}^\ominus$

Einsetzen: $\Delta_R H^\ominus = (2 \cdot 33.18 - 9.16) \text{ kJ mol}^{-1} = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Standardreaktionsentropie: $\Delta_R S^\ominus = \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^\ominus = 2 \cdot S_{m,\text{NO}_2(\text{g})}^\ominus - S_{m,\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}^\ominus$

Einsetzen: $\Delta_R S^\ominus = (2 \cdot 240.06 - 304.29) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 175.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Freie Standardreaktionsenthalpie: $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$

Einsetzen: $\Delta_R G^\ominus = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 175.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 4.80 \text{ kJ mol}^{-1}$

Gleichgewichtskonstante: $\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K \rightarrow K = \exp \left[-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} \right]$

Einsetzen: $K = \exp \left[-\frac{4800 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \right] = 0.144$

10.3 L

In einem geschlossenen Gefäß befinden sich 0.300 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 0.400 mol $\text{I}_2(\text{g})$ und 0.200 mol $\text{HI}(\text{g})$ bei 870 K und 1.00 bar. Wie groß sind die Stoffmengen der Komponenten, wenn sich das Gleichgewicht $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ eingestellt hat (Gleichgewichtskonstante $K = 870$)? Hinweis: Füllen Sie zunächst die folgende Wertetabelle aus (ersetzen Sie dabei unbekannte Werte durch x) und benutzen Sie die Daten in der letzten Zeile, um das Massenwirkungsgesetz aufzustellen.

Stoffmenge	H ₂ (g)	I ₂ (g)	HI(g)	gesamt

Lösung:

Wertetabelle:

Stoffmenge	H ₂ (g)	I ₂ (g)	HI(g)	gesamt
n _{Anfang} [mol]	0.300	0.400	0.200	0.900
n _{Änderung} [mol]	-x	-x	+2x	0
n _{Ende} = n _{GG} [mol]	0.300-x	0.400-x	0.200+2x	0.900

$$\text{Es gilt: } K = \frac{\left(\frac{P(\text{HI})}{P^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{P(\text{H}_2)}{P^\ominus}\right) \cdot \left(\frac{P(\text{I}_2)}{P^\ominus}\right)} = \frac{(P(\text{HI}))^2}{P(\text{H}_2) \cdot P(\text{I}_2)}$$

Ideales Gasgesetz: $PV = nRT$

$$\text{Einsetzen: } K = \frac{\left(\frac{RT}{V}\right)^2 (n(\text{HI}))^2}{\left(\frac{RT}{V}\right) n(\text{H}_2) \cdot \left(\frac{RT}{V}\right) n(\text{I}_2)} = \frac{(n(\text{HI}))^2}{n(\text{H}_2) \cdot n(\text{I}_2)}$$

Aus der Wertetabelle folgt:

$$K_{\text{GG}} = \frac{(n_{\text{GG}}(\text{HI}))^2}{n_{\text{GG}}(\text{H}_2) \cdot n_{\text{GG}}(\text{I}_2)} = \frac{(0.200 + 2x)^2 \text{ mol}^2}{(0.300 - x) \text{ mol} \cdot (0.400 - x) \text{ mol}} = 870$$

$$\rightarrow (0.200 + 2x)^2 = 870 \cdot (0.300 - x) \cdot (0.400 - x)$$

$$\rightarrow 0.04 + 0.8x + 4x^2 = 104.4 - 261x - 348x + 870x^2$$

$$\rightarrow 866x^2 - 609.8x + 104.36 = 0$$

Lösungsformal für eine quadratische Gleichung der Form $ax^2 + bx + c = 0$:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\text{Einsetzen: } x_{1,2} = \frac{609.8 \pm \sqrt{(-609.8)^2 - 4 \cdot 866 \cdot 104.36}}{2 \cdot 866}$$

$$\rightarrow x_1 = 0.411 \text{ und } x_2 = 0.293$$

x_1 entfällt als Lösung, da $n_{\text{GG}}(\text{H}_2) = 0.300 \text{ mol} - x \text{ mol}$ ist und die Stoffmenge dann negativ würde.

Aus der Wertetabelle folgt für n_{GG} :

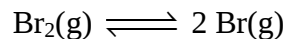
$$n_{GG}(\text{H}_2) = (0.300 - x) \text{ mol} = (0.300 - 0.293) \text{ mol} = 0.007 \text{ mol},$$

$$n_{GG}(\text{I}_2) = (0.400 - x) \text{ mol} = (0.400 - 0.293) \text{ mol} = 0.107 \text{ mol} \text{ und}$$

$$n_{GG}(\text{HI}) = (0.200 + 2x) \text{ mol} = (0.200 + 2 \cdot 0.293) \text{ mol} = 0.786 \text{ mol}$$

10.4 L

Die Standardgleichgewichtskonstante der Reaktion



hat bei 2400 K den Wert $K^\ominus = 38.4$ und bei 2600 K den Wert $K^\ominus = 84.7$. Die Gase verhalten sich ideal. Bestimmen Sie $\Delta_r H^\ominus$, K , $\Delta_r G^\ominus$ und $\Delta_r S^\ominus$ für die Reaktion bei 2500 K. $\Delta_r H^\ominus$ sei im betrachteten Temperaturintervall konstant.

Lösung

Die Temperaturabhängigkeit von $K^\ominus$ wird durch die van't Hoffsche Reaktions-isobare

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

beschrieben, die sich bei konstantem $\Delta_r H^\ominus$ integrieren lässt:

$$\int_{K_{T_1}^\ominus}^{K_{T_2}^\ominus} d \ln K^\ominus = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} dT \Leftrightarrow \ln \frac{K_{T_2}^\ominus}{K_{T_1}^\ominus} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt daher

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= -R \ln \frac{K_{T_2}^\ominus}{K_{T_1}^\ominus} \left(\frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \right) = -8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{84,7}{38,4} \left[\frac{2600 \text{ K} \cdot 2400 \text{ K}}{2400 \text{ K} - 2600 \text{ K}} \right] \\ &= 205,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Mit obiger Gleichung folgt für die Gleichgewichtskonstante bei $T_3 = 2500 \text{ K}$:

$$K_{T_3}^\ominus = K_{T_1}^\ominus \exp \left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) \right) = 38,4 \exp \left[-\frac{205 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{2500 \text{ K}} - \frac{1}{2400 \text{ K}} \right) \right] = 57,9$$

Die freie Reaktionsenthalpie bei 2500 K folgt aus

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2500 \text{ K} \ln 57,9 = -84,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Schließlich findet man für die Reaktionsentropie

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus,$$

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T} = \frac{205 \text{ kJ mol}^{-1} - (-84,4 \text{ kJ mol}^{-1})}{2500 \text{ K}} = 116 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

10.5 L

Wasser dissoziiert nach der Gleichung $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Wir haben die folgende Tabelle ($\text{pH} = -\lg\{\text{H}^+\}$).

pH	T/°C
7.47	0
7.27	10
7.00	25
6.77	40
6.55	60

a) Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und begründen Sie Ihre Antwort:

- 1) $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ für Dissoziation von Wasser im Gleichgewicht lässt sich aus diesen Daten nicht berechnen.
- 2) $\Delta_{\text{R}}G$ für die Dissoziation von Wasser ist unter den gegebenen Bedingungen Null.
- 3) Wasser ist sauer oberhalb von 25°C
- 4) Die Dissoziation von Wasser ist exotherm.
- 5) Da $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ aus den Freien Standardbildungsenthalpien berechnet werden kann, ist $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ temperaturunabhängig.

b) Falls möglich, sollen die folgenden Werte berechnet werden:

- 1) Die Gleichgewichtskonstante K der Wasserdissoziation bei 0°C und 60°C.
Hinweis: Für reine flüssige oder reine feste Phasen wird im MWG $a = 1$ oder $x = 1$ gesetzt (siehe Prof. Gräbers Skript Kap. 9.5)
- 2) $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ bei 0°C und 60°C.

Lösung:

a)

- 1) Falsch, aus jedem der Werte lässt sich ein $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ berechnen.
- 2) Richtig, gilt für jedes Gleichgewicht.
- 3) Falsch. Bei jeder Temperatur gilt $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.
- 4) Falsch, da die Konzentration der Produkte mit zunehmender Temperatur zunimmt, gilt $\Delta_{\text{R}}H^\circ > 0$ (endotherm).
- 5) Falsch, auch Freie Standardbildungsenthalpien sind temperaturabhängig. In Tabellen werden sie daher bei 298 K aufgelistet.

b)

- 1.) Die Gleichgewichtskonstante: $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$

$$K = \frac{\{\text{H}^+\}\{\text{OH}^-\}}{x(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{mit } x(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ und } \{\text{H}^+\} = c_{\text{H}^+}/c^\circ.$$

$$K = \{\text{H}^+\}\{\text{OH}^-\} = \{\text{H}^+\}^2 = (10^{-\text{pH}})^2$$

$$\text{Bei } 273 \text{ K: } K = (10^{-7.47})^2 = 1.15 \cdot 10^{-15}$$

$$\text{Bei } 333 \text{ K: } K = (10^{-6.55})^2 = 7.9 \cdot 10^{-14}$$

- 2.) Die freie Enthalpie ist:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Bei 273 K: $\Delta G_{273}^{\ominus} = -8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K} \cdot \ln(1.15 \cdot 10^{-15}) = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$

Bei 333 K: $\Delta G_{333}^{\ominus} = -8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 333 \text{ K} \cdot \ln(7.9 \cdot 10^{-14}) = 83.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

10.6 M

Betrachten wir die Zersetzung von Methan $\text{CH}_4(\text{g})$ in die Elemente $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{C}(\text{Graphit}, \text{s})$.

- a) Gegeben seien $\Delta_f H^{\ominus}(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_f S^{\ominus}(\text{CH}_4, \text{g}) = -80.67 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ jeweils bei 298 K. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K bei dieser Temperatur.
 b) Wie groß ist K bei 50°C? $\Delta_f H^{\ominus}$ soll nicht von der Temperatur abhängig sein.
 c) Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α von Methan bei 25°C und 0.010 bar.

Lösung:

Reaktionsgleichung: $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$

- a) Die Reaktionsgleichung ist die Umkehrung der Bildungsreaktion aus den Elementen.

Es folgt: $\Delta_R G^{\ominus} = -\Delta_f G^{\ominus}$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Einsetzen: $\Delta_R G^{\ominus} = -\Delta_f G^{\ominus} = -\Delta_f H^{\ominus} + T \cdot \Delta_f S^{\ominus}$

$$\rightarrow \Delta_R G^{\ominus} = -(-74.85 \text{ kJ mol}^{-1}) + 298 \text{ K} \cdot (-80.67 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}) = +50.81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Es gilt: $\Delta_R G^{\ominus} = -RT \ln K \rightarrow K = \exp\left[-\frac{\Delta_R G^{\ominus}}{RT}\right]$

Einsetzen: $K = \exp\left[-\frac{50810 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right] = 1.24 \cdot 10^{-9}$

- b) Es gilt: $\Delta_R H^{\ominus} = -\Delta_f H^{\ominus}$ (vergleiche Aufgabenteil a))

Van't Hoffsche Reaktionsisobare: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^{\ominus}}{RT^2}$

Einsetzen: $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta_f H^{\ominus}}{RT^2}$

Index 1 beschreibt den Zustand bei 298 K, Index 2 denjenigen bei 323 K.

Integration: $\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = -\frac{\Delta_f H^{\ominus}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$

$$\rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_f H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\rightarrow K_2 = K_1 \cdot \exp\left[\frac{\Delta_f H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\right]$$

$$\text{Einsetzen: } K_2 = 1.24 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \left[\frac{-74850 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{323 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right] = 1.29 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{c) Dissoziationsgrad: } \alpha = \frac{N_{\text{CH}_4, \text{zerfallen}}}{N_{\text{CH}_4, \text{Anfang}}} = \frac{N_{\text{CH}_4, \text{zerfallen}}}{N_{\text{CH}_4, \text{Anfang}}} \cdot \frac{N_A}{N_A} = \frac{n_{\text{CH}_4, \text{zerfallen}}}{n_{\text{CH}_4, \text{Anfang}}}$$

Wertetabelle:

	CH ₄ (g)	H ₂ (g)	gesamt
n _{Anfang} [mol]	n	0	n
n _{Änderung} [mol]	−αn	+2αn	+αn
n _{Ende} = n _{GG} [mol]	(1−α)n	+2αn	(1+α)n
x _{Ende} = $\frac{n_{\text{Ende}}}{n_{\text{ges}}}$ []	$\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$	$\frac{2\alpha}{(1+\alpha)}$	1
P _{Ende} = x _{Ende} · P _{ges} [bar]	$\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot P_{\text{ges}}$	$\frac{2\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P_{\text{ges}}$	P _{ges}

Der Kohlenstoff kann als Feststoff vernachlässigt werden.

$$K = \left(\prod_i \left(\frac{P_i}{P^\ominus} \right)^{v_i} \right)_{\text{GG}} = \frac{\left(\frac{P(\text{H}_2)}{P^\ominus} \right)^2}{\left(\frac{P(\text{CH}_4)}{P^\ominus} \right)} = \frac{(P(\text{H}_2))^2}{P(\text{CH}_4) \cdot P^\ominus}$$

$$\text{Einsetzen: } K = \frac{\left(\frac{2\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P_{\text{ges}} \right)^2}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot P_{\text{ges}} \cdot P^\ominus} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1+\alpha)} \frac{P_{\text{ges}}}{P^\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P_{\text{ges}}}{P^\ominus} \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{4P_{\text{ges}}}{KP^\ominus}}}$$

$$\text{Einsetzen: } \alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{4 \cdot 0.010 \text{ bar}}{1.24 \cdot 10^{-9} \cdot 1.013 \text{ bar}}}} = 1.75 \cdot 10^{-4}$$