

Lösungen zum Übungsblatt 9 **zur Vorlesung Physikalische Chemie** WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

9.1 M (11 Punkte)

Benzol erstarrt bei 5.5°C; dabei ändert sich die Dichte von 0.879 g cm⁻³ (flüssig) auf 0.891 g cm⁻³ (fest). Die Schmelzenthalpie der Verbindung beträgt 10.59 kJ mol⁻¹. Bestimmen Sie den Gefrierpunkt von Benzol bei einem Druck von 1000 atm.

Lösung:

Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m(s \rightarrow l)}{\Delta V_m(s \rightarrow l)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{Sm,m}}{T \cdot \Delta V_m(s \rightarrow l)}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = \frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta H_{Sm,m}} \int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta H_{Sm,m}} \Delta P$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta H_{Sm,m}} \Delta P$$

$$V_m = \frac{M}{\rho} \Rightarrow \Delta V_m(s \rightarrow l) = \frac{M}{\rho(l)} - \frac{M}{\rho(s)}$$

$$\begin{aligned}
 T_2 &= T_1 \cdot \exp \left\{ \frac{\frac{M}{\rho(l)} - \frac{M}{\rho(s)}}{\Delta H_{Sm,m}} \Delta P \right\} = 278,65 K \cdot \exp \left\{ \frac{\frac{78 \text{ g mol}^{-1}}{0,879 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{78 \text{ g mol}^{-1}}{0,891 \text{ g cm}^{-3}}}{10,59 \text{ kJ mol}^{-1}} \cdot (1000 \text{ atm} - 1 \text{ atm}) \right\} \\
 &= 278,65 K \cdot \exp \left\{ \frac{1,195 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3} \cdot 999 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{10590 \text{ J}} \right\} = 281,8 K
 \end{aligned}$$

9.2 M (13 Punkte)

Naphthalin, $C_{10}H_8$, schmilzt bei $80.2^\circ C$. Der Dampfdruck der Flüssigkeit beträgt 10 Torr bei $85.8^\circ C$ und 40 Torr bei $119.3^\circ C$. Berechnen Sie mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung

a) die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{V,m}$ (5 Punkte)

b) den Standardsiedepunkt (d.h. bei 760 Torr) (5 Punkte)

c) die Verdampfungsentropie am Siedepunkt. (3 Punkte)

Lösung:

a) Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{V,m}$

Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{V,m}}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_{V,m}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{V,m}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta H_{V,m} = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,314 JK^{-1} mol^{-1} \cdot \ln\left(\frac{40 Torr}{10 Torr}\right)}{\left(-\frac{1}{392,45 K} + \frac{1}{358,95 K}\right)} = 48,48 kJ mol^{-1}$$

b) Standardsiedepunkt: $T_{sdp}^*(760 \text{ Torr})$

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{V,m}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{V,m}} \cdot \ln\left(\frac{P^*}{P_1}\right) =$$

$$T^* = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{V,m}} \cdot \ln\left(\frac{P^*}{P_1}\right)} = \frac{1}{\frac{1}{392,45 K} - \frac{8,314 JK^{-1} mol^{-1}}{48480 J mol^{-1}} \cdot \ln\left(\frac{760 Torr}{40 Torr}\right)} = 489,44 K = 216,3^\circ C$$

c) Verdampfungsentropie

$$\Delta S_{V,m}^\theta = \frac{\Delta H_{V,m}}{T^*} = \frac{48480 J mol^{-1}}{489,44 K} = 99,05 JK^{-1} mol^{-1}$$

9.3 L (6 Punkte)

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit wird im Temperaturbereich von 200 K bis 260 K durch folgende empirische Formel beschrieben:

$$\ln(p/\text{Torr}) = 16.255 - (2501.8/T [\text{K}])$$

Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit.

Lösung:

Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{V,m}}{RT^2} dT$$

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{V,m}}{RT^2} dT$$

$$\rightarrow \ln P = \text{const.} - \frac{\Delta H_{V,m}}{RT} \quad \text{Vergleich mit geg. Formel:} \quad \ln(P/\text{Torr}) = 16.255 - \left(\frac{2501.8\text{K}}{T} \right)$$

$$\rightarrow \frac{\Delta H_{V,m}}{RT} = \frac{2501.8\text{K}}{T} \rightarrow \frac{\Delta H_{V,m}}{R} = 2501.8\text{K}$$

$$\rightarrow \Delta H_{V,m} = 2501.8\text{K} \cdot R = 2501.8\text{K} \cdot 8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 20.8\text{kJmol}^{-1}$$

9.4 L (10 Punkte)

Hexan (C_6H_{14}) und Heptan (C_7H_{16}) bilden eine ideale Mischung.

a) warum ist dies vermutlich der Fall? (2 Punkte) In welchen

b) molaren Anteilen (6 Punkte)

c) Massenanteilen (2 Punkte)

muss man die beiden Substanzen mischen, damit die maximal mögliche Mischungsentropie auftritt? Belegen Sie Ihre Antwort durch eine Rechnung. (Hinweis: Benutzen Sie die Maximumsbedingung für ΔS_{Mix} in Bezug auf den Molenbruch x)

Lösung:

a) Ideale Mischung, da Wechselwirkung sehr ähnlich. Moleküle sind chemisch sehr ähnlich.

b) 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:

$$\frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial x_A} = 0 \quad \text{Die Ableitung der Mischungsentropie nach dem Molenbruch } x_A \text{ ist gleich null.}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial x_A} &= -nR(\ln x_A + 1 - \ln(1 - x_A) + (1 - x_A) \cdot \left(\frac{1}{1 - x_A} \right) \cdot (-1)) \\ &= -nR(\ln x_A + 1 - \ln(1 - x_A) - 1) = -nR \ln \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \end{aligned}$$

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

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

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

$$\rightarrow x_A = 1 - x_A$$

$$\rightarrow x_A = 0,5$$

Der Molenbruch von Stoff A (hier z.B. Hexan) ist gleich 0,5.

$\rightarrow n_{\text{Hex}} = n_{\text{Hep}} \rightarrow$ Molare Anteile Hexan zu Heptan - 1:1

$$\text{c) } n_{\text{Hex}} = n_{\text{Hep}} \rightarrow \frac{m_{\text{Hex}}}{M_{\text{Hex}}} = \frac{m_{\text{Hep}}}{M_{\text{Hep}}} \rightarrow \frac{m_{\text{Hex}}}{m_{\text{Hep}}} = \frac{M_{\text{Hex}}}{M_{\text{Hep}}} = \frac{86 \text{ g mol}^{-1}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 0,86$$

$\rightarrow$ Massenanteile Hexan zu Heptan – 0,86:1

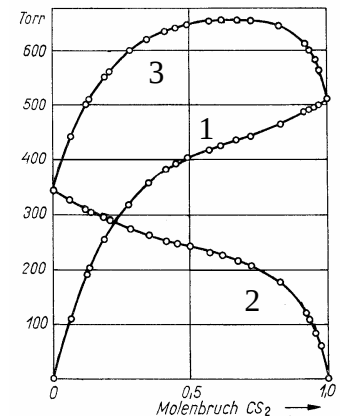
9.5 M (10 Punkte)

Das nebenstehende Diagramm zeigt für eine reale flüssige Mischung von Schwefelkohlenstoff (CS_2) und Aceton die Partialdrucke von CS_2 (1) und Aceton (2) sowie den Gesamtdampfdruck der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Gasphase in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung.

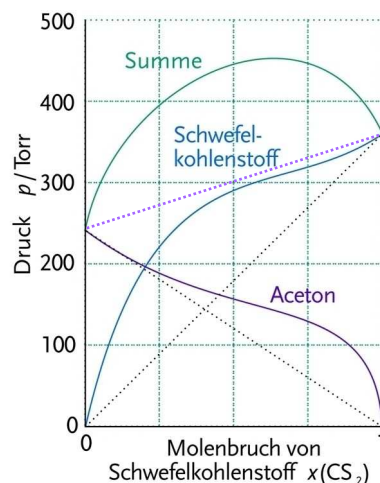
a) Skizzieren Sie, wie die Kurvenverläufe aussehen müssten, wenn sich die Mischung ideal verhalten würde. **(4 Punkte)**

b) Geben Sie eine Gesetzmäßigkeit an, die den Zusammenhang zwischen dem Molenbruch einer Komponente und ihrem Partialdruck mathematisch beschreibt. **(2 Punkte)**

c) Erläutern Sie das Konzept der Aktivität anhand einer Gleichung und beschreiben Sie qualitativ, wie sich aus Dampfdruckmessungen Aktivitätskoeffizienten bestimmen lassen. **(4P)**



a)



b) Raoulsches

$$\text{Gesetz: } P_{\text{CS}_2} = P_{\text{CS}_2}^{\theta} \cdot x_{\text{CS}_2}$$

c) Aktivität

Die Aktivität ist die effektive Konzentration, welche den Einfluss von WW zwischen den Molekülen berücksichtigt.

$$\text{z.B. } a_{\text{CS}_2} = \gamma_{\text{CS}_2} \cdot x_{\text{CS}_2}$$

(a = Aktivität, γ = Aktivitätskoeffizient, x = Volumenbruch)

Aktivitätskoeffizienten lassen sich über den Vergleich der realen Dampfdrücke (Experiment) mit der theoretisch für ideale Mischungen zu erwartenden Dampfdrücke bestimmen.

$$P_{\text{CS}_2}^{\text{ideal}} = P_{\text{CS}_2}^{\theta} \cdot x_{\text{CS}_2}$$

$$P_{\text{CS}_2}^{\text{real}} = P_{\text{CS}_2}^{\theta} \cdot a_{\text{CS}_2} = P_{\text{CS}_2}^{\theta} \cdot \gamma_{\text{CS}_2} \cdot x_{\text{CS}_2}$$

$$\rightarrow \frac{P_{\text{CS}_2}^{\text{real}}(x_{\text{CS}_2})}{P_{\text{CS}_2}^{\text{ideal}}(x_{\text{CS}_2})} = \gamma_{\text{CS}_2}(x_{\text{CS}_2})$$