Lösungen zum Übungsblatt 10
zur Vorlesung Physikalische Chemie
WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

10.1 L (9 Punkte)
Berechnen Sie den Siedepunkt von 1L Wasser, welches mit 100g Kochsalz versetzt wurde. Die Verdampfungsenthalpie von Wasser beträgt 40.66 kJ mol^{-1}.

Lösung:

Siedepunktserhöhung:
$\Delta T = K_{e,H_2O} \cdot m_{NaCl}$
(K_e = ebullioskopische Konstante, m_{NaCl} = Molalität der Lösung, NICHT Masse!)

Molalität der Lösung:
1L H_2O → 1kg H_2O 100g NaCl (M = 58 g mol^{-1})

$$n(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{M(NaCl)} = \frac{100g}{58gmol^{-1}} = 1{,}724mol$$

$$m(Lsg) = m(Na^+) + m(Cl^-) = \frac{2 \cdot n(NaCl)}{Masse(H_2O)} = \frac{2 \cdot 1{,}724mol}{1kg} = 3{,}45mol \cdot kg^{-1}$$

Ebullioskopische Konstante:

$$K_{e,H_2O} = \frac{RT_{Sdp}^2 \cdot M_{H_2O}}{\Delta_V H_m} = \frac{8{,}314JK^{-1}mol^{-1} \cdot (373{,}15K)^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3}kgmol^{-1}}{40{,}66 \cdot 10^3 J \cdot mol^{-1}} = 0{,}513kgKmol^{-1}$$

$$\Delta T = K_{e,H_2O} \cdot m_{NaCl} = 0{,}513kg \cdot K \cdot mol^{-1} \cdot 3{,}45mol \cdot kg^{-1} = 1{,}77K$$

$$\rightarrow T_{Sdp} = 101{,}77°C$$

10.2 L (9 Punkte)
Bei welcher Temperatur gefrieren 250 cm^3 Wasser, die mit 7.5 g Saccharose (M = 342.3 g mol^{-1}) gesüßt wurden? Die Schmelzenthalpie von Wasser beträgt 6.008 kJ mol^{-1}.

Lösung:

Gefrierpunktserniedrigung:
$\Delta T = K_{K,H_2O} \cdot m_{Sac}$

Molalität der Lösung:
250cm^3 H_2O 7,5g Saccharose (M = 342,3 g mol^{-1})

$$n(Sac) = \frac{m(Sac)}{M(Sac)} = \frac{7{,}5g}{342{,}3gmol^{-1}} = 0{,}0219mol$$

$$m(Lsg) = \frac{n(Sac)}{Masse(H_2O)} = \frac{0{,}0219mol}{0{,}25kg} = 0{,}0876mol \cdot kg^{-1}$$

Kryoskopische Konstante:

$$K_{K,H_2O} = \frac{RT_{Smp}^2 \cdot M_{H_2O}}{\Delta_{Sm}H_m} = \frac{8{,}314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot (273{,}15K)^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} kgmol^{-1}}{6{,}008 \cdot 10^3 J \cdot mol^{-1}} = 1{,}858 kgKmol^{-1}$$

$$\Delta T = K_{K,H_2O} \cdot m_{Sac} = 1{,}858 kg \cdot K \cdot mol^{-1} \cdot 0{,}0876 mol \cdot kg^{-1} = 0{,}163K$$

(Achtung, positiver Wert, aber trotzdem Gefrierpunktserniedrigung!)

→ $T_{Smp} = -0{,}163°C$

10.3 M (13 Punkte)

Im Gleichgewichtszustand zwischen flüssiger und Dampfphase eines Aceton-Methanol-Gemischs bei 57.2°C und 1 atm wurde als Molenbruch in der flüssigen Phase x_{Aceton} = 0.400 gemessen, der Molenbruch in der Dampfphase betrug y_{Aceton} = 0.516.

Bestimmen Sie auf der Grundlage des Raoultschen Gesetzes die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten in der Mischung. Gegeben sind die Dampfdrücke der reinen Komponenten bei der betrachteten Temperatur, P*(Aceton) = 786 Torr und P*(Methanol) = 551 Torr.

Hinweis: Rechnen Sie zunächst den Dampfdruck der Komponenten in der Mischung aus.

Lösung:

Aceton/Methanol T = 57,2 °C = 330,35 K P = 1 atm = 760 Torr

Ideal: $x_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

Real: $a_A = \gamma_A \cdot x_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

(P_A = Dampfdruck Komponente A in Mischung, P_A^* = Dampfdruck reine Komponente A)

Dampfdruck Aceton:

$P_A = y_A \cdot P^\theta = 0{,}516 \cdot 760 Torr = 392{,}16 Torr$

Aktivität Aceton:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{392{,}16 Torr}{786 Torr} = 0{,}499$$

Aktivitätskoeffizient Aceton:

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0{,}499}{0{,}4} = 1{,}25$$

Dampfdruck Methanol:

$P_{Me} = y_{Me} \cdot P^\theta = 0{,}484 \cdot 760 Torr = 367{,}84 Torr$

Aktivität Methanol:

$$a_{Me} = \frac{P_{Me}}{P_{Me}^*} = \frac{367{,}84 Torr}{551 Torr} = 0{,}668$$

Aktivitätskoeffizient Methanol:

$$\gamma_{Me} = \frac{a_{Me}}{x_{Me}} = \frac{0{,}668}{0{,}6} = 1{,}11$$

10.4 S (14 Punkte)

Der osmotische Druck einer Lösung von Polyvinylchlorid (PVC) in Cyclohexan wurde bei 298 K in Abhängigkeit von der Massenkonzentration C_m (gL^{-1}) des gelösten Stoffs gemessen. Dabei ist der Druck jeweils in Form der Steighöhe h der Lösung angegeben. Die Dichte der Lösung beträgt $\rho = 0{,}980\ g\ cm^{-3}$.

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

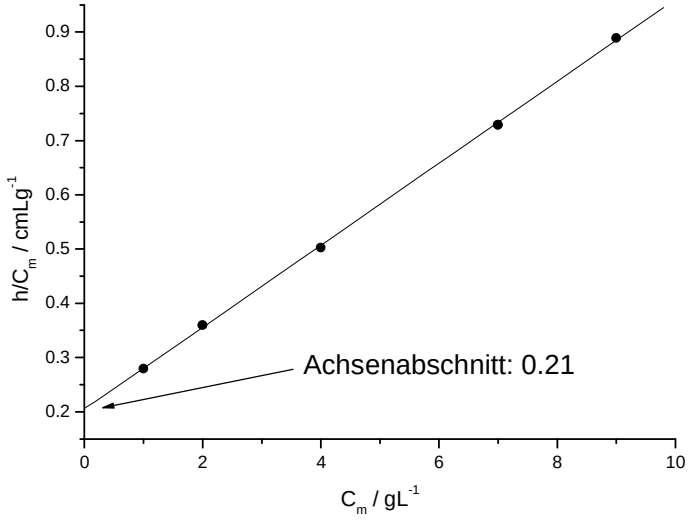
Hinweise:

Tragen Sie h/C_m gegen C_m in einem Diagram auf und extrapolieren auf $C_m = 0\ gL^{-1}$.

Verwenden Sie die Virialentwicklung der van't Hoffschen Gleichung (abgebrochen nach dem 2. Glied).

Lösung:

Diagram:



Die van't Hoff'sche Gleichung muss so umgestellt werden, dass sie als Geradengleichung das Diagram beschreibt. ($\frac{h}{C_m} = f(C_m)$)

Van't Hoffsche Gleichung (Virialentwicklung):

$$\Pi = \frac{n}{V} RT\left\{1 + B \cdot \frac{n}{V} + ...\right\} \qquad \frac{n}{V} = c = \frac{C_m}{M}$$

$$\rightarrow\ \Pi = \frac{C_m}{M} RT\left\{1 + B \cdot \frac{C_m}{M} + ...\right\}$$

osmotischer Druck und Steighöhe:

$$\Pi = \rho \cdot g \cdot h$$

einsetzen:

$$\rightarrow\ \rho \cdot g \cdot h = \frac{C_m}{M} RT\left\{1 + B \cdot \frac{C_m}{M}\right\} = \frac{C_m}{M} RT + B \cdot \left(\frac{C_m}{M}\right)^2 RT$$

$$\rightarrow \frac{h}{C_m} = \frac{RT}{\rho \cdot g \cdot M} + \frac{B \cdot R \cdot T}{\rho \cdot g \cdot M^2} C_m$$ (= Geradengleichung y = b + mx)

für $C_m = 0$ ergibt sich als Achsenabschnitt:

$$\frac{h}{C_m} = 0{,}21 \frac{cm}{gL^{-1}} = 0{,}21 cm \cdot L \cdot g^{-1}$$

Einsetzen:

$$0{,}21 cm \cdot L \cdot g^{-1} = \frac{RT}{\rho \cdot g \cdot M} + \frac{B \cdot R \cdot T}{\rho \cdot g \cdot M^2} \cdot 0 gL^{-1}$$

$$\rightarrow M = \frac{RT}{\rho \cdot g \cdot 0{,}21 cmLg^{-1}} = \frac{8{,}314 \cdot 298}{0{,}980 \cdot 9{,}81 \cdot 0{,}21} \cdot \frac{JK^{-1}mol^{-1}K}{gcm^{-3}ms^{-2}cmLg^{-1}}$$

$$= 1227{,}19 \cdot \frac{10^3 gm^2 s^{-2} mol^{-1}}{cm^{-3} ms^{-2} 10^{-2} m \cdot 10^3 cm^3} = 1227{,}19 \cdot 10^2 gmol^{-1} = 122719 gmol^{-1}$$

10.5 M (5 Punkte)

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 ($\Delta S_U = -\Delta H_{Sys}/T$).

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 erzeugtem 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.