Lösungen zum Übungsblatt 11
zur Vorlesung Physikalische Chemie
WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

11.1 L (10 Punkte)
Die Standardgleichgewichtskonstante der Reaktion

$$Br_2(g) \rightarrow 2Br(g)$$

hat bei 2400 K den Wert $K_1 = 38{,}4$ und und bei 2600 K den Wert $K_2 = 84{,}7$.
Die Gase verhalten sich ideal. Bestimmen Sie $\Delta_R H^0$; K_3; $\Delta_R G^0$ und $\Delta_R S^0$ für die Reaktion bei 2500 K. $\Delta_R H^0$ sei im betrachteten Temperaturintervall konstant.

Lösung:
Berechnung von $\Delta_R H^0$:
Die Temperaturabhängigkeit von K wird durch die van't Hoffsche Reaktionsisobare beschrieben:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$$

die sich bei konstantem $\Delta_R H^0$ integrieren lässt:

$$\int_{K_1}^{K_2} d\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} dT$$

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_R H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt daher:

$$\Delta_R H^0 = -\frac{R\ln\frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = R\ln\frac{K_1}{K_2}\left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_1 - T_2}\right) = 8{,}314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot \ln\frac{38{,}4}{84{,}7} \cdot \left(\frac{2600K \cdot 2400K}{2400K - 2600K}\right)$$
$$= 205{,}2 kJmol^{-1}$$

Berechnung von K_3:

$$\ln\frac{K_3}{K_1} = -\frac{\Delta_R H^0}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$K_3 = K_1 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta_R H^0}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} = 38{,}4 \cdot \exp\left\{-\frac{205 kJmol^{-1}}{8{,}314 JK^{-1}mol^{-1}}\left(\frac{1}{2500K} - \frac{1}{2400K}\right)\right\} = 57{,}9$$

Berechnung von $\Delta_R G^0$:

$$\Delta_R G^0 = -RT\ln K_3 = -8{,}314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 2500K \cdot \ln 57{,}9 = -84{,}4 kJmol^{-1}$$

Berechnung von $\Delta_r S^\theta$:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T\Delta_R S^0$$

$$\rightarrow \Delta_R S^0 = \frac{\Delta_R H^0 - \Delta_R G^0}{T} = \frac{205 kJmol^{-1} - (-84{,}4 kJmol^{-1})}{2500K} = 116 JK^{-1}mol^{-1}$$

11.2 L (10 Punkte)
Wenn man 1 g Thiaminhydrochlorid (= Vitamin B1, M = 337,3 $gmol^{-1}$) in 1 mL Wasser löst, findet man pH = 3,0.
Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K der Dissoziation?

Lösung:
Dissoziation des Thiaminhydrochlorids:

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

Wir berechnen zunächst die Anfangskonzentration $[HA]_0$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1g}{337{,}3gmol^{-1}} = 2{,}96 \cdot 10^{-3} mol$$

$$c = [HA]_0 = \frac{n}{V} = \frac{2{,}96 \cdot 10^{-3} mol}{10^{-3} L} = 2{,}96 molL^{-1} = 2{,}96M$$

Wir ermitteln die Gleichgewichtskonzentrationen:
Die Protonenkonzentration am Anfang ist näherungsweise gleich Null gesetzt. Eigentlich müssten wir hier 10^{-7} M schreiben. Diese H^+-Konzentration aus der Eigendissoziation des Wassers können wir aber vernachlässigen gegenüber der Konzentration aus der Dissoziation des Thiaminhydrochlorids. Aus einem dissoziierten HA entsteht jeweils ein H^+ und ein A^-.
Die Gleichgewichtskonzentration von H^+ ist gegeben.

$$pH = 3, \left[H^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-3}\,M = x$$

Aus der Stöchiometrie folgt, dass für jedes H^+ auch ein A^- entsteht und wir erhalten:

	HA	H^+	A^-
Anfang	$[HA]_0$	≈ 0	0
Änderung	– x	x	x
Gleichgewicht	$[HA]_0$ - x	x	x
	2,96 M – 10^{-3} M $\approx 2{,}96$ M	10^{-3} M	10^{-3}M

Die Gleichgewichtskonstante ist:

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Wir setzen die Zahlen ein und erhalten:

$$K_c = \frac{10^{-3}M \cdot 10^{-3}M}{2{,}96M} = 3{,}37 \cdot 10^{-7}M$$

11.3 M (20 Punkte)
Wir betrachten die Reaktion: $A \rightarrow 2B$ in wässriger Lösung.
Gegeben: Temperatur T = 25°C; Druck P = 1,01325 bar; Gleichgewichtskonstante K = 10;
$\Delta_R H^{\theta}_{298} = 210 kJmol^{-1}$
Berechnen Sie:
a) (5 Punkte)
1. $\Delta_R G^{\theta}_{298}$
2. $\Delta_R S^{\theta}_{298}$
b) (7 Punkte)
3. Nimmt K zu oder ab mit steigender Temperatur?
4. Wird Wärme aufgenommen oder abgegeben, wenn die Reaktion von links nach rechts abläuft? Wie viel (pro 1 mol Reaktionsumsatz)?
c) (8 Punkte)
5. Wenn die Konzentration von B verdoppelt wird und die Konzentration von A konstant bleibt, nimmt ΔG zu oder ab? Wie viel?
6. Läuft die Reaktion im Standardzustand (= Standarddruck und Standardkonzentrationen) bei 298 K spontan ab?
7. Wenn die Konzentration von B = 1 M ist, wie groß ist dann die minimale Konzentration von A, damit die Reaktion noch spontan nach rechts abläuft?

Lösung:
a)
1. $\Delta_R G^{\theta}_{298} = -RT \ln K = -8{,}314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298K \cdot \ln 10 = -5{,}7 kJmol^{-1}$
2. $\Delta_R S^{\theta}_{298} = \frac{\Delta_r H^{\theta}_{298} - \Delta_r G^{\theta}_{298}}{T} = \frac{210 kJmol^{-1} + 5{,}7 kJmol^{-1}}{298K} = 723{,}8 JK^{-1}mol^{-1}$
b)
3. Die van't Hoff'sche Reaktionsisobare:
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^{\theta}}{RT^2}$$
unbestimmte Integration:
$$\int d \ln K = \frac{\Delta_R H^{\theta}}{R} \cdot \int \frac{1}{T^2} dT$$
$$\ln K = -\frac{\Delta_R H^{\theta}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const_1$$
$$K = const_2 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta_R H^{\theta}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right\}$$
Wenn $\Delta_R H^{\theta} > 0$ (endotherm), nimmt K mit steigender Temperatur zu, d.h. die Bildung der Produkte wird begünstigt.
Wenn $\Delta_R H^{\theta} < 0$ (exotherm), nimmt K mit steigender Temperatur ab, d.h. die Bildung der Edukte wird begünstigt.
Da hier $\Delta_R H^{\theta} > 0$, nimmt K mit steigender Temperatur zu.
(Bei dieser Aufgabe ist eine qualitative Antwort auch ausreichend)
4. $\Delta_R H^{\theta} > 0$, d.h. Wärme wird aufgenommen
$dq = \Delta_R H^{\theta} = 210 kJmol^{-1}$

c)

5. Für $\Delta_R G$ gilt:

$$\Delta_R G_1 = \Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B_1\}^2}{\{A_1\}}$$

Wenn B verdoppelt wird:

$$\Delta_R G_2 = \Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{2B_1\}^2}{\{A_1\}}$$

→ B_1 wird größer → $\Delta_R G_2$ wird größer.

Für quantitativer Berechnung bilden wir die Differenz zwischen Zustand 2 und 1 und erhalten

$$\begin{aligned}\Delta_R G_2 - \Delta_R G_1 &= \left(\Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{2B_1\}^2}{\{A_1\}}\right) - \left(\Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B_1\}^2}{\{A_1\}}\right) \\ &= \left(\Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B_1\}^2}{\{A_1\}} + RT \ln 4\right) - \left(\Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B_1\}^2}{\{A_1\}}\right) \\ &= RT \ln 4 = 8{,}314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298K \cdot \ln 4 = 3{,}4 kJmol^{-1}\end{aligned}$$

→ $\Delta_R G$ nimmt um 3,4 kJmol^{-1} zu, wenn {B} verdoppelt wird.

6. $\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B\}^2}{\{A\}}$ Standardbedingungen: {B}=1, {A}=1, T=298K

→ $\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT \ln 1 = \Delta_R G^\theta + 0 = \Delta_R G^\theta = -5{,}7 kJmol^{-1}$

→ $\Delta_R G < 0$ → Reaktion spontan

7. $\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B\}^2}{\{A\}}$

Wenn $\Delta_R G = 0$ läuft die Reaktion gerade nicht mehr ab (Gleichgewicht). Wir berechnen den Gleichgewichtszustand:

$0 = \Delta_R G^\theta + RT \ln \frac{\{B\}^2}{\{A\}}$ auflösen nach {A}:

$$\ln \frac{\{B\}^2}{\{A\}} = -\frac{\Delta_R G^\theta}{RT}$$

$$\ln \frac{\{A\}}{\{B\}^2} = \frac{\Delta_R G^\theta}{RT}$$

$$\{A\} = \{B\}^2 \cdot \exp\left\{\frac{\Delta_R G^\theta}{RT}\right\}$$

$$\{A\} = \{1\}^2 \cdot \exp\left\{\frac{-5700 Jmol^{-1}}{8{,}314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298K}\right\} = 0{,}1$$

d.h. $\{A\} = \frac{[A]}{c^\theta}$ → $[A] = \{A\} \cdot c^\theta = 0{,}1 \cdot 1 molL^{-1} = 0{,}1 molL^{-1}$

Wenn [A] = 0,1 molL^{-1} ist das Gleichgewicht erreicht.

Solange [A] > 0,1 molL^{-1} ist $\Delta_R G < 0$, d.h. die Reaktion läuft spontan ab.

11.4 M (10 Punkte)

Wasser dissoziiert nach der Gleichung $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$. Wir haben die folgende Tabelle ($pH = -\lg\{H^+\}$).

a) Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und begründen Sie Ihre Antwort: **(5 Punkte)**

pH	T/°C
7,47	0
7,27	10
7,00	25
6,77	40
6,55	60

1) ΔG^0 für Dissoziation von Wasser im Gleichgewicht lässt sich aus diesen Daten nicht berechnen.
2) ΔG für die Dissoziation von Wasser ist Null.
3) Wasser ist sauer oberhalb von 25°C
4) Die Dissoziation von Wasser ist exotherm.
5) Da ΔG^0 aus den Freien Standardbildungsenthalpien berechnet werden kann, ist ΔG^0 temperaturunabhängig.

b) (5 Punkte)

Falls möglich, sollen die folgenden Werte berechnet werden:
1) Die Gleichgewichtskonstante K der Wasserdissoziation bei 0°C, 25°C und 60°C
2) ΔG^0 bei 0°C, 25°C und 60°C

Lösung:

a)

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

b)

1.) Die Gleichgewichtskonstante: $H_2O(l) \Leftrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$

$$K = \frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{x(H_2O)} \qquad \text{mit } x(H_2O) = 1$$

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

Bei 273 K: $K = \left(10^{-7,47}\right)^2 = 1,15 \cdot 10^{-15}$

Bei 298 K: $K = \left(10^{-7,00}\right)^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Bei 333 K: $K = \left(10^{-6,55}\right)^2 = 7,9 \cdot 10^{-14}$

2.) Die freie Enthalpie ist:

$\Delta G^0 = -RT \ln K$

Bei 273 K: $\Delta G^0_{273} = -8,314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 273K \cdot \ln(1,15 \cdot 10^{-15}) = 78 kJmol^{-1}$

Bei 298 K: $\Delta G^0_{298} = -8,314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298K \cdot \ln(1,0 \cdot 10^{-14}) = 79,8 kJmol^{-1}$

Bei 333 K: $\Delta G^0_{333} = -8,314 JK^{-1}mol^{-1} \cdot 333K \cdot \ln(7,9 \cdot 10^{-14}) = 83,4 kJmol^{-1}$