

Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum Übungsblatt 2  
zur Vorlesung Physikalische Chemie II  
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch

- 2.1 Bei 273 K werden 50 g (0.59 mol) Hexan,  $C_6H_{14}$ , und 100 g (0.82 mol) Nitrobenzol,  $C_6H_5NO_2$ , zusammengegeben; es bilden sich zwei Phasen aus. Berechnen Sie anhand des in Abb.2.1 dargestellten Flüssig/Flüssig-Phasendiagramms von Hexan/Nitrobenzol-Mischungen die Zusammensetzung dieser Phasen und ihren jeweiligen Anteil (bezogen auf die Molzahl) am Gesamtsystem. Auf welche Temperatur muss man die Mischung mindestens erwärmen, damit nur noch eine einzige Phase vorliegt?

**Lösung:**

Wir tragen zunächst die Lage der Mischung in das Phasendiagramm ein. Dazu berechnen wir den Molenbruch von Nitrobenzol,  $x_N$ :

$$x_N = \frac{0.82 \text{ mol}}{(0.82 + 0.59) \text{ mol}} = 0.58$$

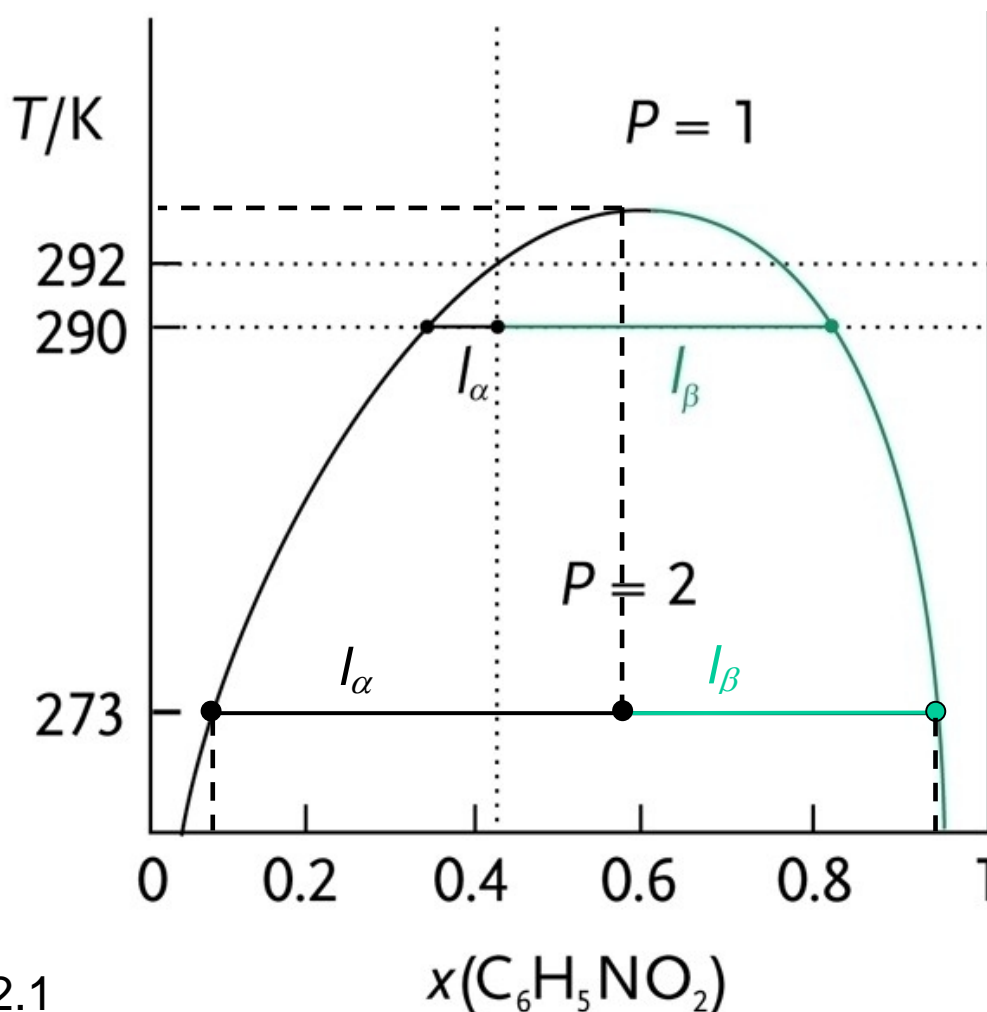


Abb. 2.1

Aus den Schnittpunkten der Konode für  $T = 273 \text{ K}$  erhalten wir  $x_N^\alpha = 0.09$  und  $x_N^\beta = 0.95$ . Mit der Hebelregel erhalten wir für das Molverhältnis Phase  $\alpha$  : Phase  $\beta$ :

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{x_N^\beta - x_N}{x_N - x_N^\alpha} = \frac{0.95 - 0.58}{0.58 - 0.09} = \frac{0.37}{0.49} = 0.76$$

Das Molverhältnis der Phasen ist also 1:1.3. Der Schnittpunkt der Isoplethe durch  $T=273 \text{ K}$ ,  $x_N = 0.58$  mit der Phasenkoexistenzlinie liefert die Temperatur, auf die man mindestens erwärmen muss, um eine einphasige Mischung zu erhalten.

- 2.2 Bei  $90^\circ\text{C}$  beträgt der Dampfdruck von 1,2-Dimethylbenzol  $20 \text{ kPa}$ , der von 1,3-Dimethylbenzol  $18 \text{ kPa}$ . Wie ist die Zusammensetzung einer flüssigen Mischung beider Komponenten, die bei  $90^\circ\text{C}$  und  $19 \text{ kPa}$  siedet? Wie ist der dabei entstehende Dampf zusammengesetzt?

**Lösung:**

Annahme einer idealen Mischung.  $\Rightarrow$  es gelten Daltonsches und Raoult'sches Gesetz:

$$\begin{aligned} p_{ges} &\stackrel{\text{Dalton}}{=} p_{12} + p_{13} \stackrel{\text{Raoult}}{=} x_{12}p_{12}^0 + x_{13}p_{13}^0 = \\ &= x_{12}p_{12}^0 + (1 - x_{12})p_{13}^0 = p_{13}^0 + x_{12}(p_{12}^0 - p_{13}^0) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow x_{12} = \frac{p_{ges} - p_{13}^0}{p_{12}^0 - p_{13}^0} = \frac{(19 - 18) \text{ kPa}}{(20 - 18) \text{ kPa}} = 0.5$$

Für die Gemischzusammensetzung in der Gasphase gilt folgender Zusammenhang:

$$y_{12} = \frac{x_{12}p_{12}^0}{p_{13}^0 + x_{12}(p_{12}^0 - p_{13}^0)} = \frac{0.5 \cdot 20 \text{ kPa}}{(18 + 0.5 \cdot 2) \text{ kPa}} = 0.526$$

$$y_{13} = 1 - y_{12} = 0.474$$

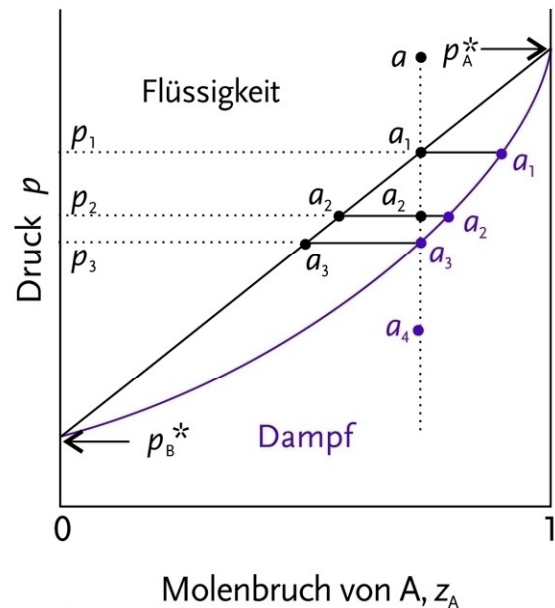
- 2.3 Benzol und Toluol bilden nahezu ideale Mischungen. Bei 20°C findet man für die Dampfdrücke die Werte 9.9 kPa (Benzol) und 2.9 kPa (Toluol). Eine Mischung, die aus je 1 mol beider Komponenten hergestellt wurde, wird durch Reduktion des äußeren Drucks bis unterhalb des Dampfdrucks zum Sieden gebracht. Berechnen Sie (a) den Druck am Beginn des Siedevorgangs, (b) die Zusammensetzung des Dampfes und (c) den Dampfdruck der letzten verbliebenen Tropfen Flüssigkeit, wenn fast alles verdampft ist. Nehmen Sie dazu an, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit so gering ist, dass die Temperatur konstant 20°C bleibt

**Lösung:**

- (a) Der Druck, bei dem die Mischung zu sieden beginnt, ist durch den Punkt  $a_1$  auf der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit bestimmt, die durch das Gesetz von Raoult beschrieben wird:

$$p_{ges} = x_B p_B^0 + x_T p_T^0 =$$

$$= 0.5(9.9 + 2.9) \text{ kPa} = 6.4 \text{ kPa}$$



- (b) Die Zusammensetzung  $y_B$ ,  $y_T$  der Gasphase ist gegeben durch:

$$y_B = \frac{x_B p_B^0}{p_T^0 + (p_B^0 - p_T^0)x_B} = \frac{0.5 \cdot 9.9 \text{ kPa}}{(2.9 + 7 \cdot 0.5) \text{ kPa}} = 0.773$$

- (c) Der Dampfdruck der letzten Flüssigkeitstropfen ist durch den Punkt  $a_3$  auf der Kurve gegeben, die den Dampfdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase beschreibt. Die Zusammensetzung des Dampfes entspricht dann genau der ursprünglichen Zusammensetzung der flüssigen Mischphase,  $y_B = y_T = 0.5$ . Man erhält dann den Dampfdruck der letzten Flüssigkeitstropfen über:

$$p_{ges} = \frac{p_B^0 p_T^0}{p_B^0 + (p_T^0 - p_B^0)y_B} = \frac{2.9 \cdot 9.9 (\text{kPa})^2}{(9.9 + (2.9 - 9.9) \cdot 0.5) \text{ kPa}} =$$

$$= \frac{28.71 \text{ kPa}}{6.4} = 4.45 \text{ kPa}$$

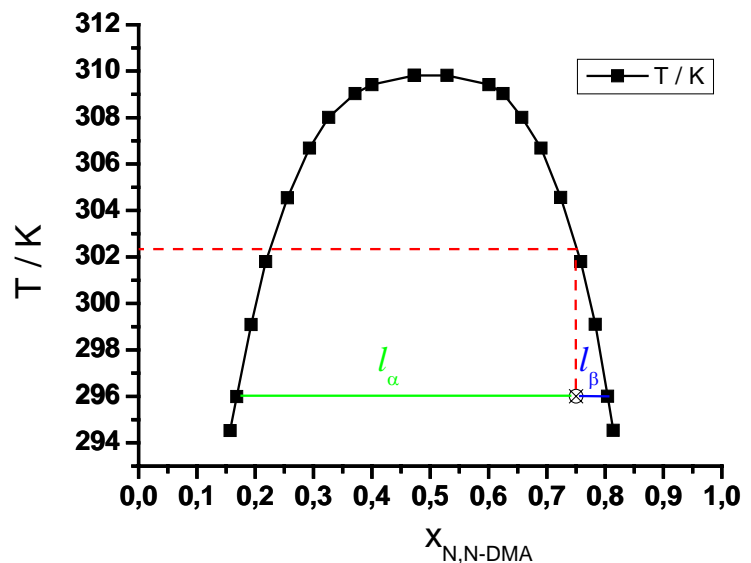
- 2.4 Mischungen der beiden Flüssigkeiten N,N-Dimethylacetamid und Heptan zeigen in bestimmten Bereichen des Phasendiagramms zwei koexistierende Phasen. Die Linie im Phasendiagramm, die den einphasigen Bereich vom zweiphasigen Bereich trennt wurde experimentell bestimmt. Die nachfolgende Tabelle gibt die Molenbrüche von N,N-Dimethylacetamid in der oberen ( $x_1$ ) und in der unteren ( $x_2$ ) Phase eines Zwei-Phasengebiets in Abhängigkeit von der Temperatur an.

T/K	$x_1$	$x_2$	T/K	$x_1$	$x_2$
309,82	0,473	0,473	304,553	0,255	0,69
309,422	0,4	0,529	301,803	0,218	0,724
309,031	0,371	0,601	299,097	0,193	0,758
308,006	0,326	0,625	296	0,168	0,783
306,686	0,293	0,657	294,534	0,157	0,804

- (a) Zeichnen Sie das Phasendiagramm. (b) Bei 296 K werden 0.75 mol N,N-Dimethylacetamid und 0.25 mol Heptan gemischt. Bestimmen Sie die Zusammensetzungen und die relativen Anteile der dann vorliegenden Phasen. (c) Wie weit muss man die Mischung erhitzen, damit nur noch eine Phase vorliegt?

### Lösung:

- (a) Um das Phasendiagramm zu zeichnen, trägt man zunächst die Temperatur der koexistierenden Phasen gegen den Molenbruch  $x_1$  auf und dann nochmals gegen  $x_2$ . Die Ausgleichskurve durch die Symbole stellt dann die Phasenkoexistenzlinie (Fachausdruck: „Binodale“) dar.



- (b) Die Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen bei  $T = 296$  K entnimmt man direkt der Tabelle, da hier Messdaten vorliegen:  $x_1 = 0.168$  und  $x_2 = 0.804$  ( $x_1; x_2 \leftrightarrow x_{N,N-DMA}$ ). Die relativen Anteile berechnet man dann wieder über die Hebelregel:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{x_2 - x}{x - x_1} = \frac{0.804 - 0.75}{0.75 - 0.168} = \frac{0.054}{0.582} = 0.093$$

Das Molverhältnis von oberer, heptan-reicher Phase zu unterer, N,N-Dimethylacetamid-reicher Phase beträgt ca. 1:11.

- (c) Der Schnittpunkt der vertikalen, gestrichelten Linie durch  $x=0.76$ ,  $T=296$  K mit der Binodalen liefert als minimale Temperatur, um eine homogene Mischung dieser Zusammensetzung zu erreichen, den Wert  $T = 302.5$  K.

2.5 Die nachfolgende Tabelle enthält Messdaten zur Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf von Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen bei 100 kPa im Gleichgewicht.

T/K	77.3	78	80	82	84	86	88	90.2
x(O <sub>2</sub> )	0.01	0.1	0.34	0.54	0.70	0.82	0.92	1.00
y(O <sub>2</sub> )	0.01	0.02	0.11	0.22	0.35	0.52	0.73	1.00
p <sup>o</sup> (O <sub>2</sub> )/Torr	154	171	225	294	377	479	601	760

Zeichnen Sie anhand der Daten das Siedediagramm und beurteilen Sie, inwieweit es den Vorhersagen für eine ideale Mischung entspricht; berechnen Sie dazu den Aktivitätskoeffizienten von O<sub>2</sub> für jede der angegebenen Zusammensetzungen. Vernachlässigen Sie bei der Analyse Messdaten, die offensichtlich mit einem großen experimentellen Fehler behaftet sind.

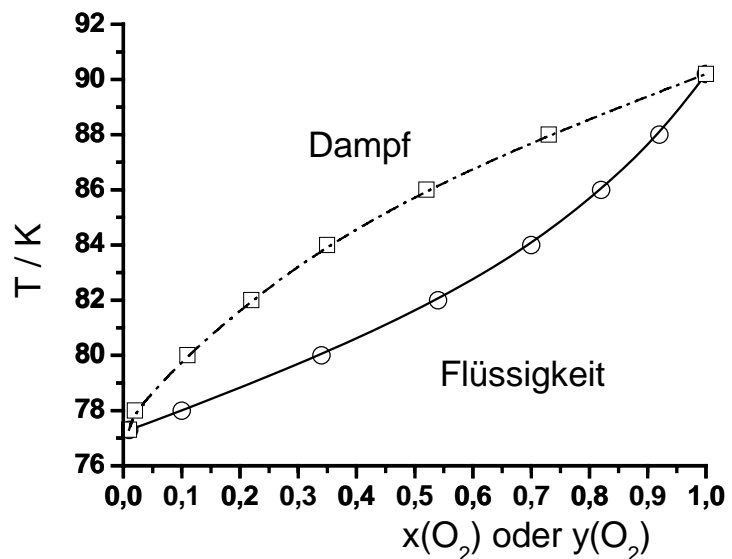
**Lösung:**

Das Siedediagramm deutet auf ideales Verhalten hin. Um dies zu überprüfen, berechnen wir den Aktivitätskoeffizienten  $f_{O_2}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemischs. Es gilt:

$$p(O_2) = a_{O_2} p_{O_2}^o = f_{O_2} x_{O_2} p_{O_2}^o$$

und

$$f_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{x_{O_2} p_{O_2}^o} = \frac{y_{O_2} P}{x_{O_2} p_{O_2}^o}$$



Eine Beispielrechnung für 80 K ergibt:

$$f_{O_2}(80K) = \frac{0.11 \cdot 100 \text{ kPa}}{0.34 \cdot 225 \text{ Torr}} \left( \frac{760 \text{ Torr}}{101.325 \text{ kPa}} \right) = 1.079$$

Berechnet man in analoger Weise die Aktivitätskoeffizienten für alle Temperaturen, so erhält man folgendes Ergebnis:

T/K	77.3	78	80	82	84	86	88	90.2
$f_{O_2}$	<del>4.87</del>	0.877	1.079	1.039	0.995	0.993	0.99	0.987

Sieht man von den experimentellen Fehlern ab, so scheint sich die Mischung ideal zu verhalten ( $f = 1$ ). Der niedrige Wert für 78 K könnte durch nichtideales Verhalten verursacht sein; möglicherweise ist jedoch der größere relative Fehler bei der Bestimmung von  $y_{O_2}$  die Ursache für den niedrigen Wert. Außer Acht bleibt der Wert bei der niedrigsten Temperatur. Hier waren  $x_{O_2}$  und  $y_{O_2}$  so klein, dass sie mit einem zu großen experimentellen Fehler behaftet sind.