

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 1
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch**

- 1.1 Die Dichte einer (nach Masse) 20%igen wässrigen Lösung von Ethanol bei 20°C beträgt 968.7 kg m⁻³. Berechnen Sie das partielle molare Volumen des Wassers. Das partielle molare Volumen des Ethanols ist 52.2 cm³ mol⁻¹

Lösung:

$$\text{Ansatz: } V = n_W \bar{V}_W^o + n_E \bar{V}_E^o \Rightarrow \bar{V}_W^o = \frac{V - n_E \bar{V}_E^o}{n_W}$$

Annahme: $V = 100 \text{ cm}^3$

Berechnung der Molzahlen: $m = \rho_m V = 0.9687 \text{ g cm}^{-3} \times 100 \text{ cm}^3 = 96.9 \text{ g}$

$$m_E = 0.2m = 19.4 \text{ g} \Rightarrow n_E = \frac{19.4 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 0.42 \text{ mol}$$

$$m_W = 0.8m = 77.5 \text{ g} \Rightarrow n_E = \frac{77.5 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 4.3 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \bar{V}_W^o = \frac{100 \text{ cm}^3 - 0.42 \text{ mol} \times 52.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{4.3 \text{ mol}} = 18.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- 1.2 Die Henry-Konstante für die Löslichkeit von CO₂ in Wasser beträgt $K_{H,CO_2} = 1.67 \cdot 10^6$ mbar. Berechnen Sie die Konzentration (in mol L⁻¹) von CO₂ in Wasser, das im Gleichgewicht mit Luft steht ($p_{CO_2} = 0.33$ mbar).

Lösung: $x_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{K_{H,CO_2}} = \frac{0.33 \text{ mbar}}{1.67 \cdot 10^6 \text{ mbar}} = 2.05 \cdot 10^{-7}$

Umrechnen in mol L⁻¹: $x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} + n_{CO_2}} \approx \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}}$; $\bar{V}_{H_2O}^o = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$c = \frac{n_{CO_2}}{V} \approx \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}^o} \approx \frac{x_{CO_2}}{\bar{V}_{H_2O}^o} = \frac{2.05 \cdot 10^{-7}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

- 1.3 Benzol und Toluol bilden miteinander nahezu ideale Mischungen. Reines Benzol siedet bei 80.1°C. Bestimmen Sie das chemische Potential des Benzols in der Mischung relative zu dem der reinen Substanz, wenn $x(\text{Benzol}) = 0.3$ ist (am Siedepunkt). Wenn der Aktivitätskoeffizient des Benzols in der Mischung 0.93 statt 1 wäre, wie hoch wäre dann sein Dampfdruck (in Torr)?

Lösung:

Für ideal Mischungen ist das chemische Potential gegeben durch:

$$\begin{aligned}\mu_B(l) &= \mu_B^o + RT \ln x_B \Rightarrow \mu_B(l) - \mu_B^o = RT \ln x_B = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 353.25 \text{ K} \times \ln(0.3) = \\ &= 2.94 \text{ kJ mol}^{-1} \times (-1.2) = -3.54 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$a_B = f_B x_B = \frac{p_B}{p_B^o} \Rightarrow p_B = f_B x_B p_B^o = 0.93 \times 0.3 \times 760 \text{ Torr} = 212 \text{ Torr}$$

- 1.4 Im Gleichgewichtszustand zwischen flüssiger und Dampfphase eines Aceton-Methanol-Gemischs bei 57.2°C und 1 atm wurde als Molenbruch in der flüssigen Phase $x_{\text{Aceton}} = 0.400$ gemessen, der Molenbruch in der Dampfphase betrug $y_{\text{Aceton}} = 0.516$. Bestimmen Sie auf der Grundlage des Raoult'schen Gesetzes die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten in der Mischung. Gegeben sind die Dampfdrücke der reinen Komponenten bei der betrachteten Temperatur, $p^o(\text{Aceton}) = 786 \text{ Torr}$ und $p^o(\text{Methanol}) = 551 \text{ Torr}$.

Lösung: Raoult'sches Gesetz für reale Mischungen: $a_A = \frac{p_A}{p_A^o}$

Dampfdruck von Aceton: $p_A = y_A p^o = 0.516 \times 760 \text{ Torr} = 392 \text{ Torr}$

Aktivität von Aceton: $a_A = \frac{392 \text{ Torr}}{786 \text{ Torr}} = 0.5$

Aktivitätskoeffizient von Aceton: $f_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.5}{0.4} = 1.25$

Dampfdruck von Methanol: $x_M = 0.6 \quad y_M = 0.484$
 $p_M = y_M p^o = 0.484 \times 760 \text{ Torr} = 368 \text{ Torr}$

Aktivität von Methanol: $a_M = \frac{368 \text{ Torr}}{551 \text{ Torr}} = 0.668$

Aktivitätskoeffizient von Methanol: $f_M = \frac{a_M}{x_M} = \frac{0.668}{0.6} = 1.11$