

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

**Lösungen zum Übungsblatt 4
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch**

4.1 Der Siedepunkt einer flüssigen Mischung von Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:1 ist (bei 10^5 Pa) 350 K. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck von Wasser $6 \cdot 10^4$ Pa und der von Methanol $1,5 \cdot 10^5$ Pa. Wie viel mol-% Methanol wird man im Destillat erwarten, wenn man annimmt, dass eine ideale Mischung vorliegt?

Lösung:

Nach dem Raoult'schen Gesetz ändert sich der Partialdruck eines Stoffes in der Gasphase proportional zu seinem Stoffmengenanteil (Molenbruch) in der flüssigen Phase: $p_i = x_i p_i^\ominus$.

Wir berechnen den Partialdruck von Methanol und Wasser (bei 350K) bei einer äquimolaren Mischung:

$$n(\text{Methanol}) = n(\text{Wasser})$$

$$x(\text{Methanol}) = \frac{n(\text{Methanol})}{n(\text{Methanol}) + n(\text{Wasser})} = \frac{n(\text{Methanol})}{2 n(\text{Methanol})} = 0,5$$

Für Wasser gilt entsprechend:

$$x(\text{Wasser}) = 0,5$$

Damit erhalten wir für die Partialdrücke:

$$\begin{aligned} p(\text{Methanol}) &= x(\text{Methanol}) p^\ominus(\text{Methanol}) \\ &= 0,5 \cdot 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{Wasser}) &= x(\text{Wasser}) p^\ominus(\text{Wasser}) \\ &= 0,5 \cdot 6 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 3 \cdot 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Für den Stoffmengenanteil in der Gasphase erhalten wir

$$y(\text{Methanol}) = \frac{p(\text{Methanol})}{p(\text{Methanol}) + p(\text{Wasser})} = \frac{0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} + 3 \cdot 10^4 \text{ Pa}} = 0,714$$

Die Gasphase und entsprechend das Destillat enthält einen Stoffmengenanteil von 71,4 % Methanol.

- 4.2 Konstruieren Sie anhand der folgenden Tabelle das vollständige Siedediagramm für das System Ethanol/Ethylacetat:

x _{EtOH}	y _{EtOH}	θ / °C		x _{EtOH}	y _{EtOH}	θ / °C
0	0	77,15		0,563	0,507	72,0
0,025	0,070	76,7		0,710	0,600	72,8
0,100	0,164	75,0		0,833	0,735	74,2
0,240	0,295	72,6		0,942	0,880	76,4
0,360	0,398	71,8		0,982	0,965	77,7
0,462	0,462	71,6		1,000	1,000	78,3

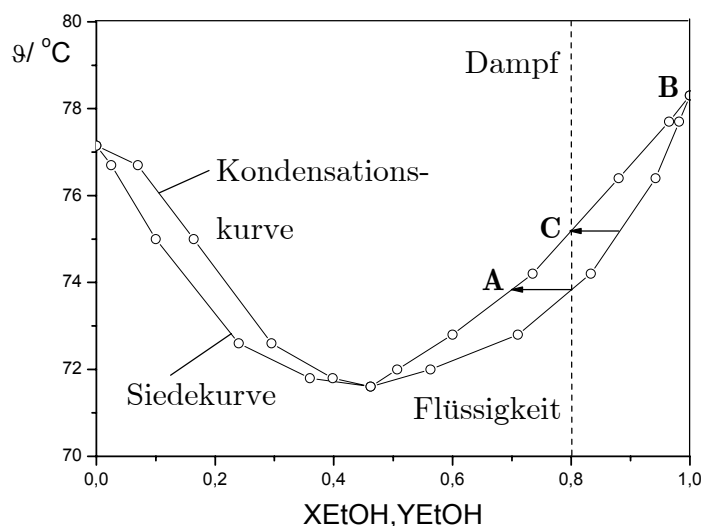
y_{EtOH} ist der Molenbruch an Ethanol in der Dampfphase, x_{EtOH} ist der Molenbruch an Ethanol in der flüssigen Phase.

Eine 80-mol%ige Ethanollösung wird bei einem Druck von 1013,25 mbar vollständig verdampft.

- Welche Zusammensetzung hat der zu Beginn der Destillation übergehende Dampf?
- Welche Zusammensetzung hat der letzte zu verdampfende Tropfen an Flüssigkeit?

Lösung:

- Wir zeichnen eine Senkrechte bei $x(\text{EtOH}) = 0,8$. Am Schnittpunkt mit Siedekurve ($73,7^\circ\text{C}$) zeichnen wir eine Isotherme ein. Der Schnittpunkt der Isothermen mit der Kondensationskurve liefert die Zusammensetzung der Gasphase. Wir erhalten (Punkt A) $y_{\text{EtOH}} = 0,69$
- Im Verlauf der Destillation wird der Stoffmengenanteil Ethanol in der Flüssigkeit immer größer. Der letzte Tropfen besteht aus reinem Ethanol (Punkt B).



- Der zu Beginn entstehende Dampf hat die Zusammensetzung des Punktes A ($y(\text{EtOH}) = 0,69$). Wenn die gesamte Flüssigkeit verdampft ist, hat der Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit ($y(\text{EtOH}) = 0,8$).

4.3 Die Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen von Mischungen gelten sowohl für ideale flüssige Mischungen als auch für Mischungen aus idealen Gasen.

Wie groß sind die Freie Mischungsenthalpie, die Mischungsentropie und die Mischungsenthalpie beim Vermischen von 500 g Hexan mit 500 g Heptan bei 298 K?

Lösung:

$$n(\text{Hexan}) = \frac{m}{M} = \frac{500 \text{ g}}{86,2 \text{ g mol}^{-1}} = 5,8 \text{ mol}$$

$$n(\text{Heptan}) = \frac{m}{M} = \frac{500 \text{ g}}{100,2 \text{ g mol}^{-1}} = 4,99 \text{ mol}$$

$$n(\text{ges}) = n(\text{Hexan}) + n(\text{Heptan}) = 10,79 \text{ mol}$$

$$x(\text{Hexan}) = \frac{5,8 \text{ mol}}{10,79 \text{ mol}} = 0,538$$

$$x(\text{Heptan}) = \frac{4,99 \text{ mol}}{10,79 \text{ mol}} = 0,462$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{Misch}} G &= RT \sum_i n_i \ln x_i \\ &= RT (n(\text{Hexan}) \ln x(\text{Hexan}) + n(\text{Heptan}) \ln x(\text{Heptan})) \\ &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} (5,8 \text{ mol} \ln 0,538 + 4,99 \text{ mol} \ln 0,462) \\ &= -18,5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{Misch}} S &= -R \sum_i n_i \ln x_i = -\frac{\Delta_{\text{Misch}} G}{T} \\ &= -\frac{-18,5 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = 62,0 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{Misch}} H = 0 \quad (\text{da ideal})$$

$$\Delta_{\text{Misch}} V = 0 \quad (\text{da ideal})$$

4.4 Wenn man bei 25°C Chloroform zu Aceton hinzufügt, ändert sich das mittlere molare Volumen der Mischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wie folgt:

x	0	0,194	0,385	0,559	0,788	0,889	1,000
$\bar{V}_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	73,99	75,29	76,50	77,55	79,08	79,82	80,67

x ist der Molenbruch des Chloroforms. Bestimmen Sie grafisch die partiellen Molvolumina der beiden Komponenten bei den angegebenen Molenbrüchen und tragen Sie die Ergebnisse in einem Diagramm auf.

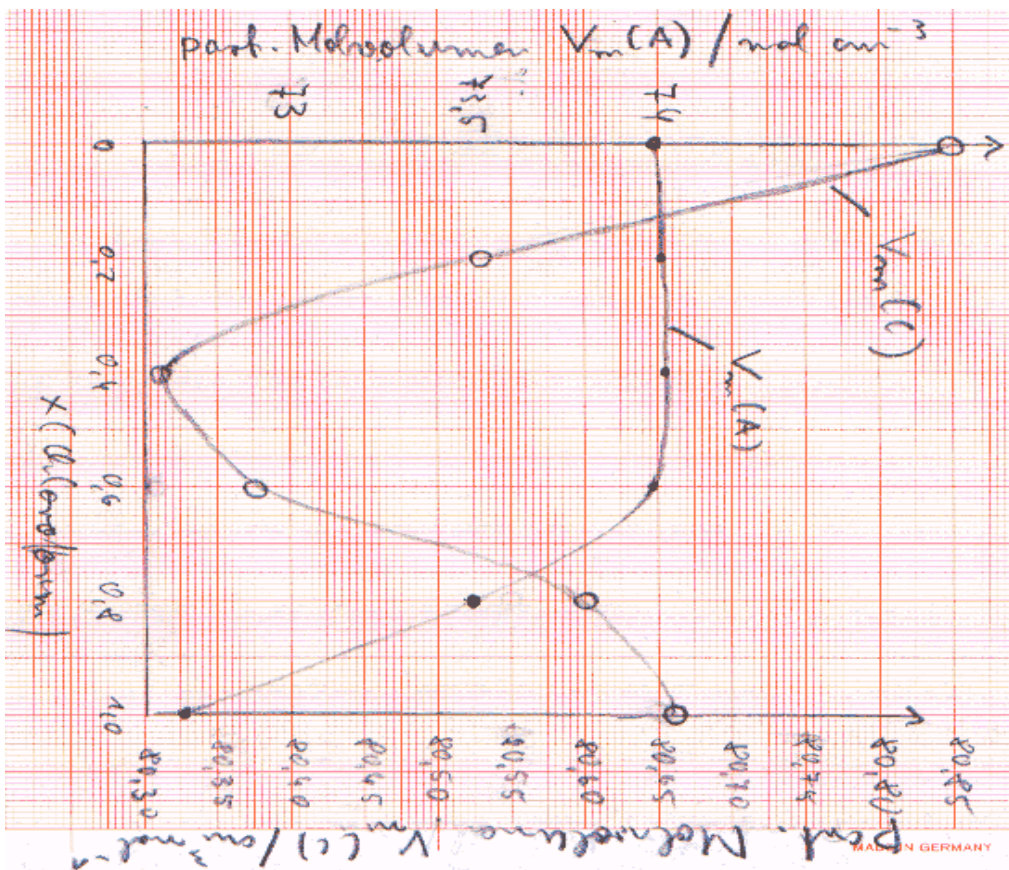
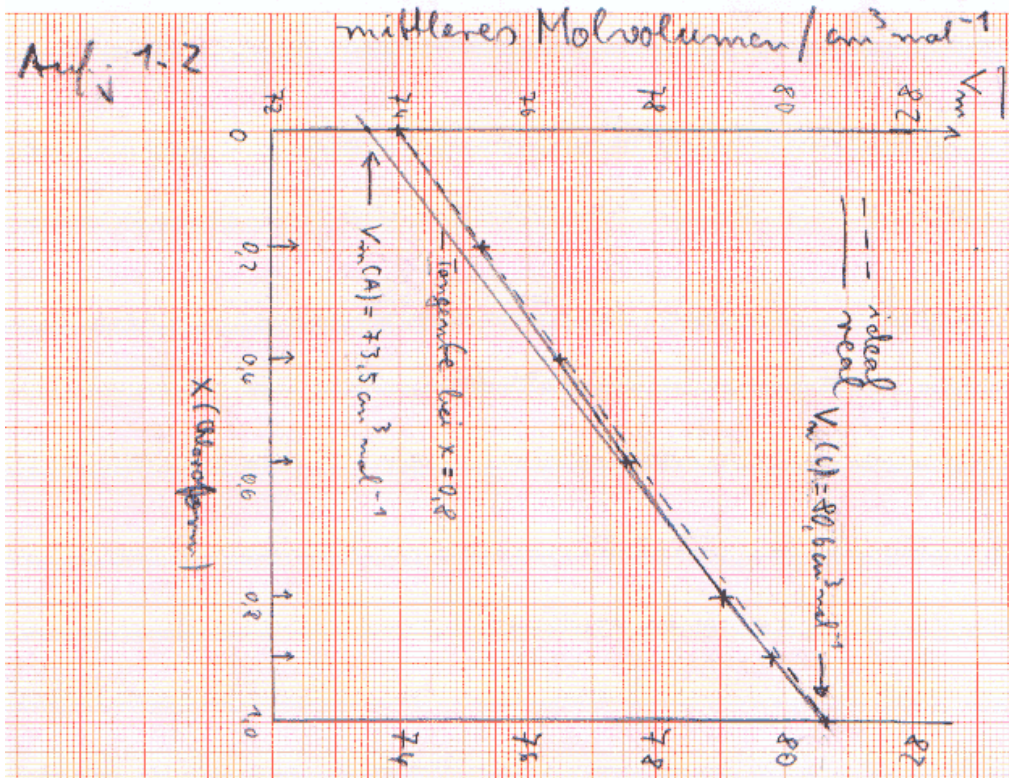
Lösung:

Wir tragen das mittlere molare Volumen gegen x(Chloroform) auf. Die gestrichelte Kurve entspricht dem idealen Verhalten, die durchgezogene dem realen, die Differenz ist das Exzessvolumen. Wir legen an die reale Kurve die Tangenten an bei x = 0 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0. Die Tangente bei x = 0,8 ist eingezeichnet. Wir extrapolieren die Tangente auf x = 0 und erhalten das partielle Molvolumen $V_m(A) = 73,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei der Konzentration x = 0,8. Extrapolation auf x = 1 ergibt das partielle Molvolumen $V_m(C) = 80,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei der Konzentration x = 0,8. Die Werte für die anderen Tangenten finden sich in der Tabelle:

x(C)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$V_m(A) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	73,99	74,03	74,11	73,96	73,50	72,72
$V_m(C) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	80,85	80,53	80,31	80,37	80,60	80,66

Die partiellen Molvolumina sind in der zweiten Abbildung in Abhängigkeit von x(C) aufgetragen.

Beschreiben Sie die anschauliche Bedeutung der partiellen Molvolumina. Die Abweichungen vom idealen Verhalten sind hier sehr gering.



4.5 Tragen Sie die Dampfdrucke von Benzol (B) und Essigsäure (A), die in der folgenden Tabelle angegeben sind, gegen die Zusammensetzung in einem Diagramm ein. Prüfen Sie nach, ob das Raoult'sche und das Henry'sche Gesetz, jeweils in den entsprechenden Konzentrationsbereichen erfüllt werden. Geben Sie die Zahlenwerte für die Henry-Konstante $K_{\text{Essigsäure}}$ und K_{Benzol} an. Die Dampfdrucke wurden bei einer Temperatur von 50°C gemessen.

x_A	0.0160	0.0439	0.0835	0.1138	0.1714	0.2973
P_A/mbar	4.84	9.67	13.35	18.9	24.5	33.1
P_B/mbar	350.5	342.9	332.8	326.4	309.1	281.6

x_A	0.3696	0.5834	0.6604	0.8437	0.9931
P_A/mbar	38.3	48.7	53.6	67.6	72.9
P_B/mbar	260.8	204.3	180.1	100.4	4.67

