

Lösungsvorschlag zu Übung 11

(20. Mai 2011)

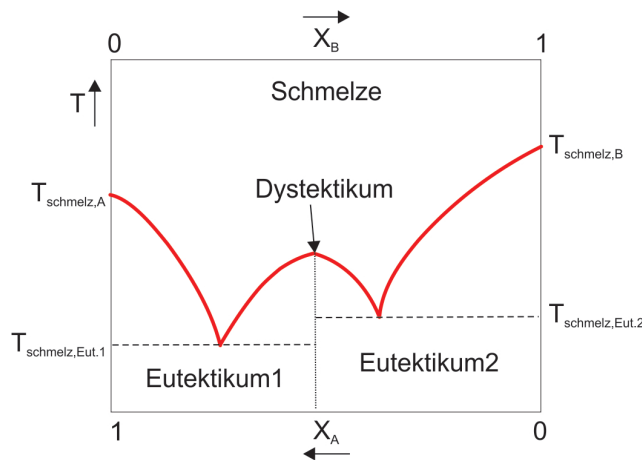


Abbildung 1: Phasendiagramm eines Dystektikums

- 1 a) Eutektische, peritektische und dystektische Punkte können in binären Systemen im Phasengleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase auftreten.

Ein Eutektikum tritt auf, wenn zwei Stoffe im flüssigen Zustand unbegrenzt mischbar sind und im festen Zustand zwei nicht miteinander mischbare Phasen (keine Mischkristallbildung) bilden. Im eutektischen Punkt berühren sich Solidus- und Liquiduslinie und die drei Phasen des Systems sind miteinander im Gleichgewicht.

Am peritektischen Punkt ist eine flüssige Phase im Gleichgewicht mit zwei festen Phasen. Ein Peritektikum tritt auf, wenn zwei feste und eine flüssige Phase existieren, wobei die flüssige Phase eine Zusammensetzung aufweist, die zwischen denjenigen der beiden festen Phasen liegt. Ein peritektisches Gemisch erstarrt unter Ausscheidung zweier unterschiedlicher fester Phasen in Form von Mischkristallen.

Der dystektische Punkt ist das Maximum einer Schmelzkurve; die Schmelze steht im Gleichgewicht mit einer festen Phase. Dies ist der Fall, wenn zwei nicht miteinander mischbare Komponente eine Mischphase einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung A_xB_y ähnlich einer chemischen Verbindung bilden, die aber nicht mit den sie aufbauenden Elementen A und B mischbar ist. Ein Feststoff mit der Zusammensetzung des Dystektikums schmilzt ohne sich zu zersetzen wie ein Reinstoff.

(2 Punkte)

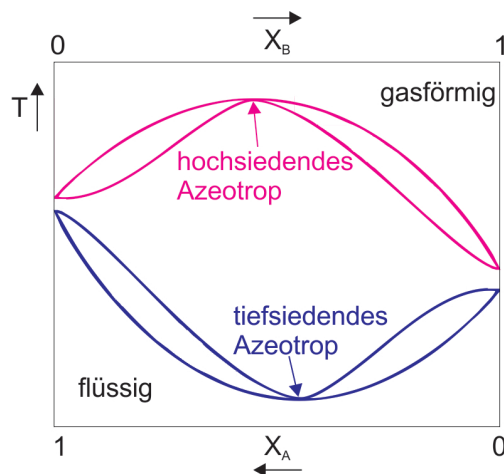


Abbildung 2: Phasendiagramm von einem hochsiedenden und einem tiefsiedenden Azeotrop

- b) Ein Azeotrop siedet wie ein Reinstoff, daher kann es nicht durch gewöhnliche Destillation getrennt werden. Diese Eigenschaft tritt auf, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung des azeotropen Punktes aufweist. Im azeotropen Punkt hat die Gasphase die gleiche Zusammensetzung wie die flüssige Phase, Siede- und Kondensationskurve berühren sich im Phasendiagramm.

Ein tiefsiedendes oder positives Azeotrop besitzt einen Siedepunkt unterhalb demjenigen der Reinstoffe. Im Phasendiagramm weist ein positives Azeotrop demzufolge ein Dampfdruckmaximum auf. Beispiele für positive Azeotrope sind die Systeme Ethanol/Wasser und Wasser/Dioxan.

(1 Punkt)

- 2 Reaktionsgleichung 1 und Reaktionsgleichung 2 beschreiben eine chemisch identische Reaktion bei der gleichen Temperatur von 900 K. Allerdings sind Produkte und Edukte miteinander vertauscht und Reaktion 1 gilt für einen Formelumsatz von einem Molekül SO_3 , Reaktion 2 hingegen für einen Formelumsatz von zwei Molekülen SO_3 . Dies wirkt sich auf die numerischen Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten K_{p1} und K_{p2} aus. K_{p1} und K_{p2} beschreiben aber ein identisches Partialdruckverhältnis und somit eine identische tatsächliche Gleichgewichtslage.

Die Gleichgewichtskonstante K_{p1} der ersten Reaktion lautet

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{SO}_3}}$$

und die Gleichgewichtskonstante K_{p2} der zweiten Reaktion ist

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Vergleich beider Gleichungen zeigt, dass

$$K_{p2} = \left(\frac{1}{K_{p1}} \right)^2 = \left(\frac{1}{0.0487 \text{ MPa}^{1/2}} \right)^2 = 421.6 \text{ MPa}^{-1}.$$

Die Beziehung zwischen K_p und K_x lautet

$$K_p = K_x p^{\sum \nu_i(g)}$$

wobei p der Gesamtdruck ist.

Daraus folgt

$$\begin{aligned} K_{x1}(p) &= K_{p1} p^{-\sum \nu_i(g)} = K_{p1} p^{-1/2} \\ K_{x1}(10^5 \text{ Pa}) &= 0.0487 \cdot 10^3 \text{ Pa}^{1/2} \cdot (10^5 \text{ Pa})^{-1/2} = 0.15 \\ K_{x1}(5 \cdot 10^5 \text{ Pa}) &= 0.0487 \cdot 10^3 \text{ Pa}^{1/2} \cdot (5 \cdot 10^5 \text{ Pa})^{-1/2} = 0.07 \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} K_{x2}(p) &= K_{p2} p^{-\sum \nu_i(g)} = K_{p2} p \\ K_{x2}(10^5 \text{ Pa}) &= 4.216 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \cdot 10^5 \text{ Pa} = 42.2 \\ K_{x2}(5 \cdot 10^5 \text{ Pa}) &= 4.216 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 210.8 \end{aligned}$$

Bei 900 K und Drücken von 10 Pa bzw. $5 \cdot 10^5$ Pa liegt das Gleichgewicht auf der Seite von SO_3 . Bei Druckveränderung ist K_{p2} unveränderlich, $K_{x2}(p)$ erhöht sich bei Druckerhöhung. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Produktes SO_3 . Die Zahlenwerte von $K_{x2}(p)$ illustrieren das Prinzip von Le Chatelier im Falle einer Druckänderung bei Reaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern; wenn $\sum \nu_i(g) \neq 0$ kann das Gleichgewicht einer Reaktion durch Druckerhöhung bzw. Druckerniedrigung verschoben werden.

$$\begin{aligned} \sum \nu_i(g) < 0 : \quad p \uparrow &\Rightarrow \text{Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Produktseite} \\ & \quad p \downarrow \Rightarrow \text{Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Eduktseite} \\ \sum \nu_i(g) > 0 : \quad p \uparrow &\Rightarrow \text{Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Eduktseite} \\ & \quad p \downarrow \Rightarrow \text{Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Produktseite} \end{aligned}$$

Sämtliche in dieser Aufgabe betrachteten Gleichgewichtskonstanten gelten für eine Temperatur von 900 K. Beachten Sie, dass das Gleichgewicht natürlich auch durch Temperaturänderung verschoben werden kann; quantifizierbar ist dies mit der *van't Hoff'schen Reaktionsisobaren*.

(4 Punkte)

3 Mit Hilfe der freien molaren Standardbildungsenthalpien kann nach

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K^\dagger$$

die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Reaktionsteilnehmer aus den Elementen berechnet werden.

$$K_B^\dagger = e^{-\frac{\Delta_B G^\ominus}{RT}}$$

Dies führt zu

$$\begin{aligned} K^\dagger &= \frac{K_B^\dagger(\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{l})}{K_B^\dagger(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) \cdot K_B^\dagger(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})} \\ &= \exp\left(-\frac{1}{RT} \left(\Delta_B G_{298}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{l}) - \Delta_B G_{298}^\ominus(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) - \Delta_B G_{298}^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) \right)\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \cdot (-9.63 + 17.95 - 68.16) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}\right) \\ &= 3.04 \cdot 10^{10} \end{aligned}$$

In idealen Mischungen gilt $\alpha_i = x_i$, somit ist $K_x^\dagger \approx K^\dagger$. Bei $p = p^\ominus$ gilt ausserdem $K_x^\dagger = K_x$.

Es handelt sich um ein heterogenes Gleichgewicht, die Reaktionspartner liegen als Gas (C_4H_{10} , C_2H_4) und als Flüssigkeit (C_6H_{14}) vor. Bei Flüssigkeiten und Feststoffen taucht der Partialdruck nicht in K_p auf; es wird nur über die stöchiometrischen Koeffizienten der Gasphase summiert.

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}}} = K_x p^{\sum \nu_i(g)} = K_x p^{-2} = 3.04 \cdot 10^{10} \cdot (10^5 \text{ Pa})^{-2} = 3.04 \text{ Pa}^{-2}$$

(3 Punkte)

4 a) Der Siedepunkt der Mischung liegt mit 136.7°C sehr viel näher an der Siedetemperatur von reinem Chlorbenzol (132°C) als an der Siedetemperatur von reinem Brombenzol (156°C). Der Hauptbestandteil der flüssigen Phase sollte daher Chlorbenzol sein.

Chlorbenzol ist durch die niedrigere Siedetemperatur die leichtflüchtigere Komponente, was zu einer Anreicherung in der Gasphase führen sollte, also $x_{\text{Chlorbenzol}} < y_{\text{Chlorbenzol}}$.

- b) Der Dampfdruck einer idealen Mischung zweier Komponenten A und B als Funktion des Molenbruchs von A in der Gasphase y_A und den Dampfdrücken der reinen Komponenten $p_{*,A}$ und $p_{*,B}$ beträgt

$$p = \frac{p_{*,A} p_{*,B}}{p_{*,A} + (p_{*,B} - p_{*,A}) y_A}.$$

Umstellen und einsetzen von $p = 101.325 \text{ kPa}$, $p_{*,A} = p_{*,\text{Brombenzol}} = 60.4 \text{ kPa}$ und $p_{*,B} = p_{*,\text{Chlorbenzol}} = 115.1 \text{ kPa}$ liefert die Zusammensetzung der Gasphase.

$$\begin{aligned} y_{\text{Brombenzol}} &= \frac{1}{p_{\text{Chlorbenzol}} - p_{\text{Brombenzol}}} \left(\frac{p_{*,\text{Brombenzol}} p_{*,\text{Chlorbenzol}}}{p} - p_{*,\text{Brombenzol}} \right) \\ &= \frac{1}{115.1 \text{ kPa} - 60.4 \text{ kPa}} \left(\frac{60.4 \text{ kPa} \cdot 115.1 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} - 60.4 \text{ kPa} \right) = 0.150 \end{aligned}$$

$$y_{\text{Chlorbenzol}} = 1 - y_{\text{Brombenzol}} = 0.850$$

Die Gasphase besteht also zu 15% aus Brombenzol und zu 85% aus Chlorbenzol. Umformen des Ausdrucks für den Stoffmengenanteil in der Gasphase

$$y_A = \frac{x_A p_{*,A}}{p_{*,B} + (p_{*,A} - p_{*,B}) x_A}$$

liefert den Stoffmengenanteil in der flüssigen Phase.

$$\begin{aligned} x_{\text{Brombenzol}} &= \frac{p_{*,\text{Chlorbenzol}}}{p_{*,\text{Brombenzol}} - p_{*,\text{Chlorbenzol}} - \frac{p_{*,\text{Brombenzol}}}{y_{\text{Brombenzol}}}} \\ &= \frac{115.1 \text{ kPa}}{60.4 \text{ kPa} - 115.1 \text{ kPa} - \frac{60.4 \text{ kPa}}{0.150}} = 0.252 \\ x_{\text{Chlorbenzol}} &= 1 - x_{\text{Brombenzol}} = 0.748 \end{aligned}$$

Die flüssige Phase besteht demzufolge zu 25% aus Brombenzol und zu 75% aus Chlorbenzol.

Die Ergebnisse entsprechen der qualitativen Erwartung.

(4 Punkte)