

# Lösungsvorschlag zu Übung 11

(Version vom 11. Mai 2012)

- 1 a) Das Gibbs'sche Phasengesetz (Gleichung (335) des Skripts) beschreibt die Anzahl Freiheitsgrade, die ein System haben kann als Funktion der Komponenten  $C$  und der Anzahl Phasen  $P$

$$F = C - P + 2. \quad (1)$$

Um diesen Ausdruck zu erhalten, muss man beachten, dass ein beliebiges System durch  $P(C - 1)$  Variablen beschrieben werden kann (die Molenbrüche der einzelnen Komponenten in jeder Phase), sowie durch den Druck und die Temperatur. Insgesamt benötigt man also  $P(C - 1) + 2$  Variablen, um dieses System zu beschreiben. Diese Variablen sind jedoch nicht unabhängig voneinander wählbar wenn sich jede Phase im Gleichgewicht mit allen anderen befindet. Dadurch ergeben sich  $C(P - 1)$  zusätzliche Einschränkungen, die die Anzahl Freiheitsgrade reduzieren auf:

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2 \quad (2)$$

Wenn nun zusätzlich noch chemische Reaktionen im System auftreten, ergeben sich weitere Einschränkungen (z.B. durch die Elektroneutralitätsbedingung oder die Gleichgewichtsbedingung  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ ) und man erhält gemäss Gleichung (336) des Skripts für die Anzahl Komponenten

$$C = C_0 - E \quad (3)$$

und daher für die Anzahl Freiheitsgrade

$$F = C_0 - E - P + 2. \quad (4)$$

- b) In diesem Falle sind 3 Komponenten  $C_0$  vorhanden:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ . Diese treten sowohl in der flüssigen, als auch in der Gasphase auf, und es gilt  $P = 2$ . Zudem ist  $E = 0$ , da keine chemischen Reaktionen stattfinden. Mit (4) kann man die Anzahl Freiheitsgrade berechnen:

$$F = 3 - 0 - 2 + 2 = 3. \quad (5)$$

Dies bedeutet, dass man von den  $P(C - 1) + 2 = 6$  Variablen, die das System beschreiben, jeweils 3 unabhängig von einander wählen kann.

- c) In diesem System sind zwei Komponenten ( $C_0 = 2$ ) in zwei verschiedenen Phasen ( $P = 2$ ) vorhanden. Im Gegensatz zu b) gilt hier aber aufgrund der stattfindenden chemischen Reaktion  $E = 1$ . Daher gilt für die Anzahl Freiheitsgrade:

$$F = 2 - 1 - 2 + 2 = 1. \quad (6)$$

Dieses Resultat bedeutet, dass nur eine intensive Variable frei wählbar ist. Unter den angegebenen Bedingungen ( $p_0 = 1$  bar) ist es also nicht möglich, die Temperatur zu variieren, ohne das System zu verändern. Im Grenzfall einer reinen Gasphase gilt  $P = 1$  und daher

$$F = 2 - 1 - 1 + 2 = 2. \quad (7)$$

In diesem Falle kann man bei konstantem Druck die Temperatur (in einem angemessenen Bereich) variieren, ohne die Gleichgewichtsbedingungen zu verändern und weitere Phasen zu erzeugen, wenn man die Molenbrüche jeweils entsprechend anpasst.

(5 Punkte)

- 2 a) Mit der Clausius-Clapeyron Gleichung (Gleichung (288) des Skripts) erhält man für die Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{Sub}$  und die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{Vap}$  von  $Cl_2$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{Sub(Vap)}}{RT^2}. \quad (8)$$

Somit ergibt sich für die Sublimationsenthalpie

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{Sub}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{Sub}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT. \quad (9)$$

Nach Integration von  $\Delta H_{Sub}$  erhält man

$$R \ln \frac{p_2}{p_1} = -\Delta H_{Sub} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

$$\Delta H_{Sub} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{Sub} &= \left( \frac{1}{161.15 \text{ K}} - \frac{1}{146.65 \text{ K}} \right)^{-1} R \ln \frac{35 \text{ Pa}}{352 \text{ Pa}} \\ &= 31.28 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Analog findet man für die Verdampfungsenthalpie von  $Cl_2$

$$\begin{aligned} \Delta H_{Vap} &= \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_4} \right)^{-1} R \ln \frac{p_4}{p_3} \\ &= \left( \frac{1}{173.15 \text{ K}} - \frac{1}{193.15 \text{ K}} \right)^{-1} R \ln \frac{7830 \text{ Pa}}{1590 \text{ Pa}} \\ &= 22.17 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (13)$$

- b) Wenn man eine Mischung von gasförmigem, flüssigem und festem  $\text{Cl}_2$  an seinem Tripelpunkt betrachtet und das Gibbs'sche Phasengesetz anwendet, erhält man für die Anzahl Freiheitsgrade ( $C = 1$  und  $P = 3$ )

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0. \quad (14)$$

Dies bedeutet, dass man keine der intensiven Variablen unabhängig voneinander variieren kann und dass Druck und Temperatur einen festen Wert haben. Dies beschreibt den Tripelpunkt einer reinen Substanz.

- c) Der Tripelpunkt kann auch als Schnittpunkt der Sublimations-, Verdampfungs- und Schmelzkurve betrachtet werden. Unter Anwendung der Resultate aus a) und unter Verwendung dass der Druck am Tripelpunkt  $p_{\text{Tr}}$  einen festen Wert besitzt, erhält man auf der Sublimationskurve:

$$\int_{p_1=352 \text{ Pa}}^{p_{\text{Tr}}} d \ln p = \int_{T_1=161.15 \text{ K}}^{T_{\text{Tr}}} \frac{\Delta H_{\text{Sub}}}{RT^2} dT.$$

Analog erhält man auf der Verdampfungskurve:

$$\int_{p_3=1590 \text{ Pa}}^{p_{\text{Tr}}} d \ln p = \int_{T_3=173.15 \text{ K}}^{T_{\text{Tr}}} \frac{\Delta H_{\text{Vap}}}{RT^2} dT.$$

Nach Integration (siehe Gl. (9-10)) erhält man folgende Ausdrücke:

$$R \ln \frac{p_{\text{Tr}}}{p_1} = \Delta H_{\text{Sub}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{\text{Tr}}} \right) \quad (15)$$

$$R \ln \frac{p_{\text{Tr}}}{p_3} = \Delta H_{\text{Vap}} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{\text{Tr}}} \right) \quad (16)$$

Wenn man Gleichung (15) von Gleichung (16) subtrahiert kürzt sich  $p_{\text{Tr}}$  raus und man erhält

$$\begin{aligned} R \ln \frac{p_1 \cdot p_{\text{Tr}}}{p_3 \cdot p_{\text{Tr}}} &= \Delta H_{\text{Vap}} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{\text{Tr}}} \right) - \Delta H_{\text{Sub}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{\text{Tr}}} \right) \\ R \ln \frac{p_1}{p_3} &= \frac{1}{T_{\text{Tr}}} (\Delta H_{\text{Sub}} - \Delta H_{\text{Vap}}) + \frac{\Delta H_{\text{Vap}}}{T_3} - \frac{\Delta H_{\text{Sub}}}{T_1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Auflösen nach  $\frac{1}{T_{\text{Tr}}}$  ergibt

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{\text{Tr}}} &= (\Delta H_{\text{Sub}} - \Delta H_{\text{Vap}})^{-1} \left( R \ln \frac{p_1}{p_3} + \frac{\Delta H_{\text{Sub}}}{T_1} - \frac{\Delta H_{\text{Vap}}}{T_3} \right) \\ T_{\text{Tr}} &= (\Delta H_{\text{Sub}} - \Delta H_{\text{Vap}}) \left( R \ln \frac{p_1}{p_3} + \frac{\Delta H_{\text{Sub}}}{T_1} - \frac{\Delta H_{\text{Vap}}}{T_3} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

Einsetzen der Werte für die jeweiligen Enthalpien, Temperaturen und Drücke ergibt für die Temperatur am Tripelpunkt

$$\begin{aligned}
 T_{\text{Tr}} &= (31.28 \text{ kJ mol}^{-1} - 22.17 \text{ kJ mol}^{-1}) (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{352 \text{ Pa}}{1590 \text{ Pa}} + \\
 &+ \frac{31.28 \text{ kJ mol}^{-1}}{161.15 \text{ K}} - \frac{22.17 \text{ kJ mol}^{-1}}{173.15 \text{ K}})^{-1} = \\
 &= 9.11 \text{ kJ mol}^{-1} (53.56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})^{-1} = \\
 &= 170.19 \text{ K}.
 \end{aligned} \tag{19}$$

(5 Punkte)

- 3 a) Die Berechnung von  $p_{*,A}(320 \text{ K})$ , des Dampfdruck des reinen Stoffes A bei 320 K erfolgt mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron (Gleichung (288) im Skript),

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2} \tag{20}$$

$$\int_{p_{*,A}(300 \text{ K})}^{p_{*,A}(320 \text{ K})} d \ln p = \int_{T_0=300 \text{ K}}^{T=320 \text{ K}} \frac{\Delta_V H}{RT^2} dT = \frac{\Delta_V H}{R} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \tag{21}$$

Die Integration erfolgt unter der Annahme von Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta_V H$ . In der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung wird das Volumen der flüssigen Phase vernachlässigt und es wird ideales Verhalten der Gasphase angenommen.

$$\begin{aligned}
 p_{*,A}(320 \text{ K}) &= p_{*,A}(300 \text{ K}) \cdot e^{-\frac{\Delta_V H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \\
 &= 10 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot e^{-\frac{40 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{320 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right)} \\
 &= 2.7244 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 27.244 \text{ kPa}
 \end{aligned} \tag{22}$$

- b) Der Dampfdruck des Stoffes A über der Mischung berechnet sich über das Raoult'sche Gesetz

$$p_A(320 \text{ K}) = x_A \cdot p_{*,A}(320 \text{ K}) = 0.15 \cdot 27.244 \text{ kPa} = 4.0867 \text{ kPa} \tag{23}$$

Der Gesamtdruck  $p$  ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke von A und B

$$\begin{aligned}
 p &= p_A(320 \text{ K}) + p_B(320 \text{ K}) = x_A p_{*,A}(320 \text{ K}) + x_B p_{*,B}(320 \text{ K}) \\
 &= 4.0867 \text{ kPa} + 0.85 \cdot 5.24 \text{ kPa} = (4.0867 + 4.45) \text{ kPa} \\
 &= 8.54 \text{ kPa}
 \end{aligned} \tag{24}$$

Der Molenbruch von Stoff B in der Gasphase ist also

$$y_B(320 \text{ K}) = \frac{p_B(320 \text{ K})}{p} = \frac{4.45 \text{ kPa}}{8.54 \text{ kPa}} = 0.52 \quad (25)$$

Der Molenbruch von Stoff B in der Gasphase ist mit  $y_B(320 \text{ K}) = 0.52$  geringer als in der flüssigen Phase  $x_B = 0.85$ , Stoff A reichert sich hingegen in der Gasphase an und ist daher flüchtiger als Stoff B.

- c) Das chemische Potential des Stoffes A in der Gasphase bei 320 K beträgt (vergleiche Skript, Gleichung (305))

$$\begin{aligned} \mu_A(g)(320 \text{ K}) &= \mu_A^\ominus(320 \text{ K}) + RT \ln \left( \frac{p_A(320 \text{ K})}{p^\ominus} \right) \\ &= 8 \text{ kJ mol}^{-1} + 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 320 \text{ K} \ln \left( \frac{4.0867 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{10^5 \text{ Pa}} \right) \\ &= 8 \text{ kJ mol}^{-1} + 2.6606 \text{ kJ mol}^{-1} \ln(0.0409) \\ &= -0.507 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (26)$$

Da sich die Mischung im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist das chemische Potential von Stoff A in der Gasphase genauso gross wie in der flüssigen Phase und es gilt  $\mu_A(l)(320 \text{ K}) = \mu_A(g)(320 \text{ K}) = -0.507 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(4 Punkte)