

Musterlösung zur Übung 12

12.1

- a) Unter Vernachlässigung der Fugazitätskoeffizienten stehen K_p , K_x und K_c in folgendem Verhältnis zu K^\dagger :

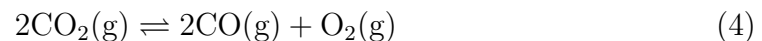
$$K_p = K^\dagger \cdot (p^\ominus)^{\sum \nu_i(g)} \quad (1)$$

$$K_x = K^\dagger \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p_{ges}} \right)^{\sum \nu_i(g)} \quad (2)$$

$$K_c = K^\dagger \cdot (V_{LM,*})^{-\sum \nu_i} \quad (3)$$

p^\ominus ist dabei der Standarddruck, p_{ges} der Gesamtdruck des Systems, $V_{LM,*}$ das Molvolumen des reinen Lösungsmittels und ν_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionspartner i .

- b) Mit einer Dissoziation von $\alpha = 1.8\%$ an CO_2 bei 2300 K und folgender Reaktionsgleichung



lässt sich davon ausgehen, dass aus $2n$ mol CO_2 nach Einstellung des Gleichgewichts $2(1 - \alpha)n$ mol CO_2 , $2\alpha n$ mol CO und αn mol O_2 entstehen. Die Molbrüche lassen sich über $x_i = n_i / \sum n_i$ ermitteln zu

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{2n - 2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{2 - 2\alpha}{2 + \alpha} = \underline{\underline{0.9732}} \quad (5)$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} = \underline{\underline{1.784 \cdot 10^{-2}}} \quad (6)$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} = \frac{1}{2} x_{\text{CO}} = \underline{\underline{8.920 \cdot 10^{-3}}}. \quad (7)$$

Über $p_i = p_{ges} x_i$ und den Standarddruck als Gesamtdruck von $p_{ges} = p^\ominus = 10^5$ Pa erhält man

	x_i	p_i [Pa]
CO ₂	0.9732	97324
CO	$1.784 \cdot 10^{-2}$	1784
O ₂	$8.920 \cdot 10^{-3}$	892.0

Einsetzen in den Massenwirkungsquotienten ergibt für K_p

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = \frac{(1784 \text{ Pa})^2 \cdot (892.0 \text{ Pa})}{(97324 \text{ Pa})^2} = \underline{\underline{0.2997 \text{ Pa}}}. \quad (8)$$

Mit $K^\dagger = K_p \cdot (p^\ominus)^{-\sum \nu_i}$ ergibt sich $K^\dagger = 2.997 \cdot 10^{-6}$ und die freie Standardreaktionsenthalpie zu

$$\begin{aligned} \Delta_R G^\ominus &= -RT \ln K^\dagger \\ &= -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2300 \text{ K} \cdot \ln(2.997 \cdot 10^{-6}) \\ &= \underline{\underline{243.2 \text{ kJ/mol}}}. \end{aligned} \quad (9)$$

(4 Punkte)

12.2

- a) Von 1 mol ursprünglichem PCl₃ und Cl₂ wären 0.515 mol zu PCl₅ reagiert und 0.485 mol verblieben. Mit $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ ergeben sich die Molenbrüche zu $x_{PCl_5} = 0.3468$ und $x_{PCl_3} = x_{Cl_2} = 0.3266$. Mit $p_i = p_{ges} \cdot x_i$ erhält man für die Partialdrücke $p_{PCl_5} = 0.3468 \text{ bar}$ und $p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 0.3266 \text{ bar}$ bei einem Gesamtdruck p_{ges} gleich dem Standarddruck p^\ominus von $p_{ges} = p^\ominus = 1 \text{ bar}$. Daraus ergibt sich für K_p

$$K_p = \frac{p_{PCl_5}}{p_{PCl_3} p_{Cl_2}} = \frac{0.3468 \text{ bar}}{(0.3266 \text{ bar})^2} = \underline{\underline{3.251 \text{ bar}^{-1}}} \quad (10)$$

Mit $K^\dagger = K_p \cdot p^{\ominus - \sum \nu_i}$ und $\nu_i = -1$ ergibt sich $K^\dagger = K_p \cdot 1 \text{ bar} = 3.251$. Mit der Standardreaktionsenthalpie von $\Delta_R H^\ominus = -72.17 \text{ kJ/mol}$ und der freien Standardreaktionsenthalpie von

$$\begin{aligned} \Delta_R G^\ominus &= -RT \ln K^\dagger \\ &= -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 473 \text{ K} \cdot \ln(3.251) = \underline{\underline{-4.636 \text{ kJ}}} \end{aligned} \quad (11)$$

ergibt sich die Standardreaktionsentropie zu

$$\begin{aligned}\Delta_R S^\ominus &= \frac{\Delta_R H^\ominus - \Delta_R G^\ominus}{T} \\ &= \frac{-72.17 \text{ kJ/mol} + 4.636 \text{ kJ}}{473 \text{ K}} = \underline{\underline{-142.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}.\end{aligned}\quad (12)$$

b) Nach van't Hoff gilt (s. Skript Gl. 368)

$$\ln K_2^\dagger = \ln K_1^\dagger - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (13)$$

$$\begin{aligned}K_2^\dagger &= K_1^\dagger \cdot e^{-\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \\ &= 3.251 \cdot e^{\frac{72.17 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/molK}} \left(\frac{1}{573 \text{ K}} - \frac{1}{473 \text{ K}} \right)} = \underline{\underline{0.1322}};\end{aligned}\quad (14)$$

$$K_p = 1.32 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Pa}^{-1}.$$

Mit $K_{x,2} = K_2^\dagger \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p_{ges}} \right)^{\sum \nu_i(g)}$ und $\nu_i = -1$ erhalten wir $K_{x,2} = K_2^\dagger = 0.1322$. Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich mit $x_{PCl_3} = x_{Cl_2}$ und $x_{PCl_5} = 1 - 2x_{Cl_2}$ und somit

$$K_{x,2} = \frac{1 - 2x_{Cl_2}}{x_{Cl_2}^2} \quad (15)$$

$$0 = x_{Cl_2}^2 + \frac{2x_{Cl_2}}{K_x} - \frac{1}{K_x} \quad (16)$$

$$x_{Cl_2} = -K_{x,2}^{-1} + \sqrt{K_{x,2}^{-2} + K_{x,2}^{-1}} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}x_{Cl_2} &= x_{PCl_3} = \underline{\underline{0.4845}} \\ x_{PCl_5} &= 1 - 2x_{Cl_2} = \underline{\underline{0.0310}}.\end{aligned}\quad (18)$$

Das zweite Ergebnis in Gl. (17) mit der negativen Wurzel kann verworfen werden, da negative Molenbrüche unsinnig sind. Mit $p_i = p_{ges} \cdot x_i$ erhalten wir $p_{PCl_5} = 0.0310$ bar und $p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 0.4845$ bar. Der Partialdruck von PCl_5 ist durch die Temperaturerhöhung von 0.3468 bar auf 0.0310 bar gefallen, was für eine kleinere Ausbeute spricht und den Vorschlag unsinnig erscheinen lässt.

- c) Bei der Kompression auf $p_{ges} = 2 \text{ bar}$ bei 473 K erhalten wir nach $K_p = K^\dagger \cdot p^{\ominus \sum \nu_i}$ für $K_p = K^\dagger \cdot 1 \text{ bar}^{-1} = 3.251 \text{ bar}^{-1}$. Mit $K_x = K^\dagger \cdot \left(\frac{p^{\ominus}}{p_{ges}}\right)^{\sum \nu_i}$ und $\nu_i = -1$ ergibt $K_x = 6.506$. Für x_{Cl_2} , x_{PCl_3} und x_{PCl_5} erhalten wir

$$x_{Cl_2} = -K_x^{-1} + \sqrt{K_x^{-2} + K_x^{-1}} \quad (19)$$

$$x_{Cl_2} = x_{PCl_3} = \underline{0.2674}$$

$$x_{PCl_5} = 1 - 2x_{Cl_2} = \underline{0.4651} . \quad (20)$$

Damit ergeben $p_{PCl_5} = 0.9302 \text{ bar}$ und $p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 0.5348 \text{ bar}$. Bei Druckerhöhung wird das Reaktionsgleichgewicht, an den Molenbrüchen besser ersichtlich, in Richtung höherer Ausbeute von PCl_5 verschoben. Diese Variante erscheint besser geeignet als die in b).

- d) Mit einer Temperaturabsenkung auf 403 K ergibt sich

$$\begin{aligned} K_2^\dagger &= K_1^\dagger \cdot e^{-\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \\ &= 3.251 \cdot e^{\frac{72.17 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ kJ/mol K} \left(\frac{1}{403 \text{ K}} - \frac{1}{473 \text{ K}}\right)}} = \underline{78.77} . \end{aligned} \quad (21)$$

Es ergibt sich $K_{x,2} = K_2^\dagger = 78.77$ und

$$x_{Cl_2} = -K_{x,2}^{-1} + \sqrt{K_{x,2}^2 + K_{x,2}} \quad (22)$$

$$x_{Cl_2} = x_{PCl_3} = \underline{0.1007}$$

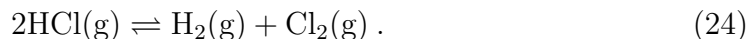
$$x_{PCl_5} = 1 - 2x_{Cl_2} = \underline{0.7986} . \quad (23)$$

Wir erhalten für $p_{PCl_5} = 0.7986 \text{ bar}$ und $p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 0.1007 \text{ bar}$. Durch die Temperaturabsenkung ist das Gleichgewicht stark zugunsten einer guten Ausbeute an PCl_5 verschoben worden. Diese Variante wurde letztendlich durchgeführt, allerdings aus einem wichtigeren Grund. PCl_5 desublimiert bei 435.65 K . Die beiden anderen Komponenten sind bei dieser Temperatur noch gasförmig. Damit ergibt sich eine einfache Methode dem Gleichgewicht schlagartig das gewünschte Produkt zu entziehen. (5 Punkte)

12.3

Alle Reaktionsgleichgewichte stellen sich bei 1000 K ein, damit sind alle Komponenten stets gasförmig.

- a) Die Stoffmenge nach Einstellung des Gleichgewichts ergibt sich mit einer Dissoziation von $\alpha = 0.12\%$ an HCl aus der Reaktionsgleichung über



Aus $2n$ mol HCl ergeben sich nach der Dissoziation $2(1-\alpha)n$ mol HCl, αn mol H_2 und αn mol Cl_2 . Mit $x_i = n_i / \sum n_i$ erhält man für die Molenbrüche

$$x_{\text{HCl}} = \frac{2n - 2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + \alpha n + \alpha n} = 1 - \alpha = \underline{\underline{0.9988}} \quad (25)$$

$$x_{\text{H}_2} = x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + \alpha n + \alpha n} = \frac{\alpha}{2} = \underline{\underline{6.000 \cdot 10^{-4}}} . \quad (26)$$

$$(27)$$

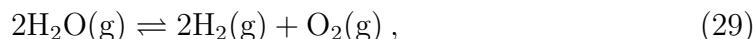
Über $p_i = p_{\text{ges}} x_i$ und dem Normaldruck als Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 10^5$ Pa erhält man

	x_i	p_i [Pa]
HCl	0.9988	$9.988 \cdot 10^4$
H_2	$6 \cdot 10^{-4}$	60.00
Cl_2	$6 \cdot 10^{-4}$	60.00

Einsetzen in den Massenwirkungsquotienten ergibt für $K_{p,\text{HCl}}$

$$K_{p,\text{HCl}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} = \frac{(60.00 \text{ Pa})^2}{(9.988 \cdot 10^4 \text{ Pa})^2} = \underline{\underline{3.609 \cdot 10^{-7}}} . \quad (28)$$

- b) Bei einer Dissoziation von $\alpha = 0.14 \text{ ppm}$ an H_2O erhalten wir über die Gleichung



dass sich $2(1-\alpha)n$ mol H_2O , $2\alpha n$ mol H_2 und αn mol O_2 gebildet haben. Mit $x_i = n_i / \sum n_i$ ergibt sich für die Molenbrüche

$$x_{H_2O} = \frac{2n - 2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{2 - 2\alpha}{2 + \alpha} = \underline{\underline{1 - 2.1 \cdot 10^{-7} \approx 1}} \quad (30)$$

$$x_{H_2} = \frac{2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} = \underline{\underline{1.400 \cdot 10^{-7}}} \quad (31)$$

$$x_{O_2} = \frac{\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} = \frac{1}{2} x_{H_2} = \underline{\underline{7.000 \cdot 10^{-8}}}. \quad (32)$$

$$(33)$$

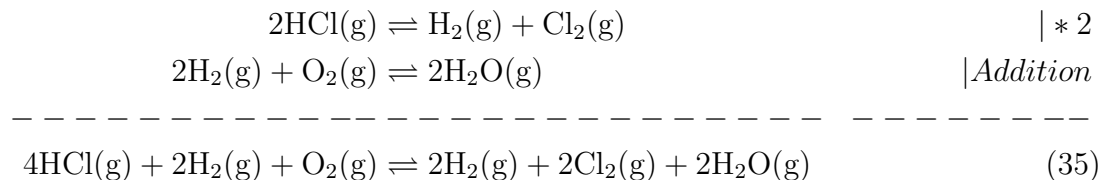
Über $p_i = p_{ges} x_i$ und $p_{ges} = 10^5$ Pa erhält man

	x_i	$p_i, /[\text{Pa}]$
H ₂ O	1	$1.000 \cdot 10^5$
H ₂	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$1.400 \cdot 10^{-2}$
O ₂	$7.0 \cdot 10^{-8}$	$7.000 \cdot 10^{-3}$

und entsprechend für $K_{p,HCl}$

$$K_{p,H_2O} = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{(1.4 \cdot 10^{-2} \text{Pa})^2 \cdot (7 \cdot 10^{-3} \text{Pa})}{(10^5 \text{Pa})^2} = \underline{\underline{1.372 \cdot 10^{-16} \text{Pa}}}. \quad (34)$$

- c) Die Gleichgewichtsreaktion des Deacon-Prozesses kann über die beiden Gleichgewichte in a) und b) formuliert werden. Durch Multiplikation von Gleichung (24) mit 2, vertauschen von Produkt- und Eduktseite von Gleichung (24) und addition beider ergibt sich



Die Wasserstoffmenge ist auf beiden Seiten die Gleiche. Wenn man sie weglässt ergibt sich die Reaktionsgleichung des Deacon-Prozesses. Über den Massenwirkungsquotienten erhalten wir

$$K_{p,Deacon} = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4} \cdot \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}} = K_{p,HCl}^2 \cdot K_{p,H_2O}^{-1} = \underline{\underline{949.2 \text{ Pa}^{-1}}}. \quad (36)$$

(4 Punkte)