

Übung 12

Ausgabe: 17.05.2017 (im Internet)

Abgabe: 24.05.2017 (beim Assistierenden)

Aufgabe 1: Gibbs'sche Phasenregel und Phasendiagramme

a) Die Gibbs'sche Phasenregel beschreibt die Anzahl der Freiheitsgrade f eines Systems aus N Komponenten, P Phasen und R Einschränkungen. f gibt somit die Anzahl der Zustandsvariablen an, die ohne Änderung von P variiert werden können.

Bestimmen Sie N , P , R und f für die folgenden geschlossenen Systeme und erwähnen Sie allfällige Näherungen, die Sie treffen.

i. H_2 (g) und O_2 (g) sind gleichzeitig aber nicht vollständig gelöst in Wasser bei Raumtemperatur.

ii. NaCl gelöst in einem Gemisch aus Wasser und Diethylether bei Raumtemperatur, wobei die Lösung nicht gesättigt ist.

iii. CaCO_3 (s) bei einer Temperatur, bei der die thermische Dissoziation in CaO (s) und CO_2 (g) stattfindet, aber nicht vollständig ist.

iv. Eine flüssige Mischung aus Toluol, Dichlormethan und Aceton steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase. Die Gasphase enthält nur die Dämpfe der drei flüssigen Substanzen und alle drei Flüssigkeiten sind vollständig miteinander mischbar. Wie würde die Situation aussehen, wenn die drei flüssigen Stoffe vollständig unmischbar wären?

v. Eis, Wasser und Wasserdampf.

b) Wann liegt ein reiner Stoff gleichzeitig in allen drei Aggregatzuständen vor? Können Sie eine allgemeine Aussage über f an diesem Punkt treffen?

c) Skizzieren Sie das Phasendiagramm von Wasser und benennen Sie wichtige Punkte und Kurven.

Hinweis: Die Siedetemperatur von Wasser bei 1 bar beträgt 373.15 K. Am kritischen Punkt ist die Temperatur $T_c = 647$ K und der Druck $p_c = 221.2$ bar. Die Temperatur am Tripelpunkt beträgt $T_{\text{tp}} = 273.16$ K.

d) Wie unterscheidet sich das Phasendiagramm von Wasser von dem der meisten Stoffe (wie zum Beispiel Kohlenstoffdioxid)? Markieren Sie den relevanten Bereich im Phasendiagramm von Wasser.

Aufgabe 2: Löslichkeit von Gasen in flüssigem Wasser

Im folgenden wird das Lösungsgleichgewicht von Gasen mit der wässrigen Phase betrachtet. Dabei ist die Henrylöslichkeitskonstante $H_i^{cp}(T)$ einer Spezies i über ihre Konzentration c_i in der wässrigen Phase und dem Partialdruck p_i in der Gasphase unter Gleichgewichtsbedingungen mit

$$H_i^{cp}(T) = \frac{c_i}{p_i} \quad (2.1)$$

definiert.

Hinweis: Beachte, dass $H_i^{cp}(T)$ hier in keinem Zusammenhang mit der Enthalpie H steht.

- a) Die Henrylöslichkeitkonstanten für Sauerstoff und Stickstoff betragen $H_{\text{O}_2}^{cp}(298.15 \text{ K}) = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ respektive $H_{\text{N}_2}^{cp}(298.15 \text{ K}) = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ [1].

Berechnen Sie die Massenkonzentration der beiden Gase in der flüssigen Phase bei Standarddruck. Nehmen Sie einen Sauerstoff- und Stickstoffgehalt von 20.95% respektive 78.10% in der Luft an.

- b) Welche Temperaturabhängigkeit erwarten Sie qualitativ für $H_i^{cp}(T)$? Welche Gleichung erlaubt Ihnen eine quantitative Bestimmung des $H_i^{cp}(T')$ Wertes bei einer weiteren Temperatur T' ?

Wird Gas über die Gleichgewichtskonzentration hinaus der wässrigen Phase zugegeben, kommt es zur Übersättigung und Gasblasenbildung. In 2a) wurde das atmosphärische Gleichgewicht betrachtet. Bei tieferen Gewässern können aufgrund des hydrostatischen Drucks des Wassers höhere Sättigungskonzentrationen der Gase erreicht werden als im Vergleich zur Wasseroberfläche. Zur Blasenbildung kommt es, wenn

$$\sum_i p_i > p(z') \quad (2.2)$$

erfüllt ist. Dabei ist $z' > 0$ die Wassertiefe und $p(z')$ die Summe aus dem atmosphärischen und hydrostatischen Druck. Nehmen Sie an, dass pro 10 m Wassertiefe der Druck um 0.980 82 bar ansteigt.

In 10 m Wassertiefe eines Sees bei einer Wassertemperatur von 10°C ist aufgrund von biologischer Aktivität kein Sauerstoff vorhanden. Stattdessen hat die anaerobe Mineralisation zu einer Methankonzentration von 35 mg L⁻¹ geführt.

- c) Ab welche Wassertiefe kommt es zur Blasenbildung des schlecht löslichen Methans? Verwenden Sie $H_{\text{CH}_4}^{cp}(283.15 \text{ K}) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$. Nehmen Sie zusätzlich an, dass die Stickstoffkonzentration der Gleichgewichtskonzentration an der Oberfläche bei Standardtemperatur entspricht.

Aufgabe 3: Dampfdruck über binären Mischungen

In Tabelle 3.1 sind die thermodynamischen Daten zur Verdampfung einiger Alkane, Aromaten und Alkohole bei einem Druck von 1 atm gegeben. Sie können annehmen, dass das molare Volumen der flüssigen gegenüber dem molaren Volumen der gasförmigen Komponente vernachlässigbar ist. Gehen Sie von einem idealen Gasverhalten aus. Somit gilt:

$$\Delta V_m = V_m^{(g)} - V_m^{(l)} \approx V_m^{(g)} = \frac{RT}{p} \quad (3.1)$$

Nehmen Sie $\Delta_\phi H$ im betrachteten Temperaturbereich als konstant an.

- a) Bestimmen Sie den Dampfdruck p_i der reinen Substanzen von *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und Benzol bei 330 K.

Hinweis: 1 atm = 1.01325 bar = $1.01325 \cdot 10^5$ Pa

Über einer idealen Mischung zweier unbekannter Substanzen A und B mit $x_A = 0.5$ misst man bei 330 K einen Dampfdruck von 38.096 kPa. Der Dampfdruck bei 330 K für $x_A = 0.8$ ist 31.922 kPa. Verwenden Sie das Raoult'sche Gesetz und kommentieren Sie unter welchen Annahmen dies zulässig ist.

- b) Welche zwei der in 3a) untersuchten Komponenten sind in der Mischung enthalten?

Tabelle 3.1: Thermodynamische Daten [2] zur Verdampfung ausgesuchter Alkane, Aromaten und Alkohole. T_b : Siedetemperatur bei 1 atm; $\Delta_{\text{vap}}H(T_b)$: Verdampfungsenthalpie.

	$T_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}H(T_b) / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>n</i> -Butan	-0.50	22.4
<i>n</i> -Pentan	36.074	25.8
<i>n</i> -Hexan	68.740	28.9
<i>n</i> -Heptan	98.427	31.7
<i>n</i> -Octan	125.665	34.4
Cyclohexan	80.738	30.0
Benzol	80.100	30.8
Toluol	110.625	33.2
Aceton	56.12	29.1
Methanol	64.51	35.3
Ethanol	78.32	38.6
<i>n</i> -Propanol	97.21	41.2
Wasser	100.00	40.7

Literatur

- [1] R. Sander, *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 4399–4981 (2015).
 [2] Erich Meister, *Grundpraktikum der Physikalischen Chemie*, 2. Aufl. **2012**, vdf UTB.