

Musterlösung Übung 12

Aufgabe 1: Gibbs'sche Phasenregel und Phasendiagramme

a) Die Gibbs'sche Phasenregel beschreibt die Anzahl Freiheitsgrade f eines Systems als

$$f = N - P + 2, \quad (1.1)$$

wobei N die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl Phasen ist.

Treten chemische Reaktionen im System auf, ergeben sich Einschränkungen und man erhält für die Anzahl unabhängiger Komponenten N

$$N = N_0 - R. \quad (1.2)$$

Hier ist N_0 die Anzahl der Komponenten im System und R die Anzahl der Einschränkungen, z.B. durch Reaktionen.

- i. In diesem System treten drei verschiedene Stoffe auf ($N_0 = 3$) und zwei Phasen ($P = 2$), die beiden Aggregatzustände. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Reaktion von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff vernachlässigbar, somit gilt $R = 0$. Damit wird f bestimmt als

$$N = N_0 - 0 = 3$$

$$P = 2$$

$$f = 3$$

- ii. Die Wasserphase und die Diethyletherphase sind beide im flüssigen Aggregatzustand, mischen sich jedoch nicht. Sie bilden somit zwei Phasen. Vereinfacht gesehen treten mit Wasser, Diethylether und NaCl drei verschiedene Stoffe auf, die nicht miteinander reagieren.

$$N = 3$$

$$P = 2$$

$$f = 3$$

Genauer betrachtet liegt NaCl in der Wasserphase gelöst vor, folglich besteht das System aus fünf verschiedenen Stoffen. NaCl(aq), Na⁺(aq) und Cl⁻(aq) stehen im Gleichgewicht miteinander, was eine Einschränkung zur Folge hat. Eine zweite Einschränkung ist dadurch gegeben, dass die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt werden muss. Somit ist $R = 2$ und für f wird das gleiche Ergebnis erhalten:

$$N = N_0 - R = 5 - 2 = 3$$

$$P = 2$$

$$f = 3$$

- iii. Dieses System beinhaltet drei Komponenten, die miteinander im Gleichgewicht stehen ($R = 1$). Es gibt drei Phasen: die Gasphase und zwei unterscheidbare feste Phasen, CaCO₃(s) und CaO(s):

$$N = N_0 - R = 3 - 1 = 2$$

$$P = 3$$

$$f = 1$$

- iv. Die Komponenten Toluol, Dichlormethan und Aceton sind vollständig mischbar und bilden eine homogene flüssige Phase sowie eine homogene Gasphase. Es findet keine Reaktion statt.

$$N = N_0 = 3$$

$$P = 2$$

$$f = 3$$

Wird angenommen, dass die Flüssigkeiten nicht mischbar sind, so existieren drei flüssige Phasen:

$$N = N_0 = 3$$

$$P = 4$$

$$f = 1$$

- v. Eis, Wasser und Wasserdampf bestehen aus H_2O und unterscheiden sich nur durch ihre Aggregatzustände. Es findet keine Reaktion zwischen den einzelnen Phasen statt ($R = 0$):

$$N = N_0 = 1$$

$$P = 3$$

$$f = 0$$

- b) Am Tripelpunkt koexistiert ein Stoff in allen drei Aggregatzuständen. Gemäss Phasenregel muss sich in diesem Fall die Anzahl der Freiheitsgrade auf null reduzieren. Keiner der Parameter kann variiert werden, ohne dass eine Reduktion der Anzahl Phasen stattfindet. Daher sind Druck und Temperatur beim Tripelpunkt stoffspezifische Grössen. Dies erlaubt die Definition des Kelvins als der Bruchteil $1/273.15$ der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.

- c) Das Phasendiagramm von Wasser ist in Abbildung 1-1 dargestellt.

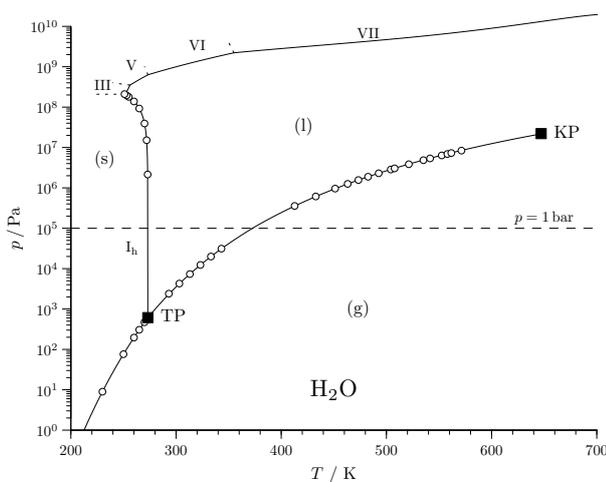


Abbildung 1-1: Phasendiagramm von H_2O . Die Sättigungsdampfdruckkurve, die Schmelzkurve und die Sublimationskurve treffen sich im Tripelpunkt TP. Der kritische Punkt ist mit KP bezeichnet. Das Verhalten durch die negative Steigung der Schmelzkurve wird als *Anomalie des Wassers* bezeichnet. I_h , III, V, VI und VII bezeichnen unterschiedliche feste Phasen von H_2O .

(Daten aus: W. Wagner *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **40**, 043103 (2011); V. P. Skripov *et al.*, *Teplofiz. Vys. Temp.* **9**, 739 (1971), *Teplofiz. Vys. Temp.* **15**, 659 (1977); N. I. Smirnov *et al.*, *Zh. Prikl. Khim.* **37**, 2204 (1964); T. S. Akhundov *et al.*, *Teplofiz. Vys. Temp.* **2**, 219 (1964); K. Bielska *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **40**, 6303 (2013).)

Die Schmelz-, die Sublimations- und die Sättigungsdampfdruckkurve entsprechen $f = 1$, so dass nur einer der beiden Parameter p und T variiert werden kann. Entlang dieser Kurven

koexistieren jeweils zwei Phasen im Gleichgewicht. Hingegen liegen in allen anderen Bereichen mit $f = 2$ nur eine Phase vor. Auch dort kann es zu Phasenübergängen kommen, jedoch ist an diesen Punkten im Phasendiagramm die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllt.

- d) Wie in Abbildung 1-1 ersichtlich, unterscheidet sich Wasser von anderen Stoffen durch die negative Steigung der Schmelzkurve (*Anomalie des Wassers*). Der Phasenübergang fest (α) zu flüssig (β) kann mittels der Clausius-Clapeyron Gleichung

$$dp = \frac{1}{T} \cdot \frac{H^{(\beta)} - H^{(\alpha)}}{V_m^{(\beta)} - V_m^{(\alpha)}} dT = \frac{\Delta_\phi H}{T \Delta_\phi V_m} dT \tag{1.3}$$

beschrieben werden, die für ein 2-Phasen-1-Stoff-System im thermodynamischen Gleichgewicht gültig ist. Die kleinere Dichte von Eis verglichen mit flüssigem Wasser führt dazu, dass $\Delta_{\text{fus}}V < 0$ gilt und gemäss (1.3) die Schmelztemperatur in diesem Bereich mit zunehmendem Druck abnimmt.

Dagegen weist das Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid, wie in Abbildung 1-2 dargestellt, keine solche Anomalie auf.

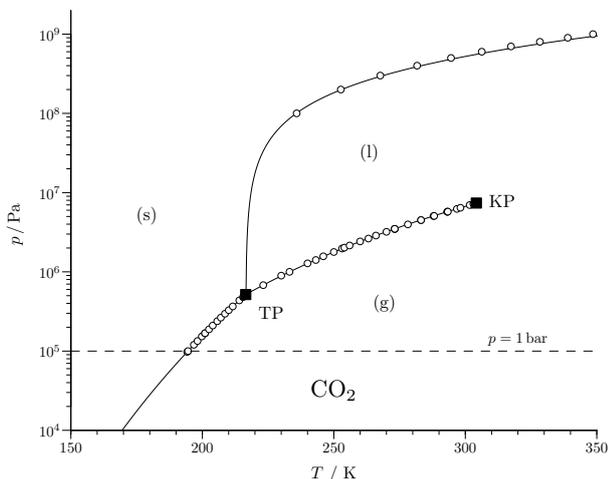


Abbildung 1-2: Phasendiagramm von CO₂ als Beispiel eines Stoffes, der sich beim Schmelzen ausdehnt. Der Tripelpunkt ist mit TP und der kritische Punkt mit KP bezeichnet. Die Schmelzkurve hat in diesem Fall eine positive Steigung.

(Daten aus: V. M. Giordano *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 054504 (2006); P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **3**, 126 (1914); A. J. Kidnay *et al.*, *J. Chem. Eng. Data* **44**, 926 (1999); N. L. Yarym-Agaev *et al.*, *Zh. Prikl. Khim.* **72**, 1085 (1999); E. E. Miller *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 400 (1942); F. Del Rio *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 469 (1984).)

Aufgabe 2: Löslichkeit von Gasen in flüssigem Wasser

- a) Mit Standarddruck 1 bar gilt $p_{\text{O}_2} = 0.2095$ bar und $p_{\text{N}_2} = 0.7810$ bar.

Aus der Definition der Henry-Löslichkeitskonstanten folgt $c_i = H_i^{cp}(T) \cdot p_i$.

$$c_{\text{O}_2} = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \cdot 0.2095 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 32 \text{ g mol}^{-1} = 8.0448 \text{ mg L}^{-1} \tag{2.1}$$

$$c_{\text{N}_2} = 6.4 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \cdot 0.7810 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 28 \text{ g mol}^{-1} = 13.9955 \text{ mg L}^{-1} \tag{2.2}$$

- b) Die Henry-Löslichkeitskonstante hängt im Allgemeinen von der Temperatur ab. Im für die Umwelt relevanten Temperaturbereich sinkt H_i^{cp} mit steigender Temperatur. Quantitativ lässt sich ein Wert $H_i^{cp}(T')$ an einer weiteren Temperatur T' mithilfe der Van't-Hoff-Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{sol}} H^\ominus(T)}{RT^2} \tag{2.3}$$

bestimmen. Dabei wird die Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{sol}}H$ benötigt, die über den betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen werden muss. Ist dies nicht zulässig, muss

die Temperaturabhängigkeit der Lösungsenthalpie für die jeweilige Substanz experimentell bestimmt werden.

- c) Die Methankonzentration c_{CH_4} beträgt 2.19 mol m^{-3} . Daraus lässt sich der Partialdruck von Methan p_{CH_4} berechnen

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{2.19 \text{ mol m}^{-3}}{1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}} = 121666 \text{ Pa} = 1.216 \text{ bar} \quad (2.4)$$

Mit der Bedingung für die Blasenbildung $\sum_i p_i > p(z')$ kann die Wassertiefe z' berechnet werden. Dabei gilt $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ bar}$ und für p_{N_2} kann der Wert aus Teilaufgabe a) verwendet werden.

$$p_{\text{CH}_4} + p_{\text{N}_2} > 1 \text{ bar} + 0.098082 \text{ bar m}^{-1} \cdot z' \quad (2.5)$$

Für $z' < 10.16 \text{ m}$ ist die Bedingung (2.5) erfüllt und es kommt zur Blasenbildung.

Hinweis: Zur Blasenbildung führen folgende Prozesse:

- Sauerstoffproduktion durch Photosynthese
- Sauerstoffverbrauch durch Atmung und Abbau von organischem Material
- Kohlenstoffdioxid- und Methanproduktion durch Abbau von organischen Materialien
- Kohlenstoffdioxideintrag durch magmatische Prozesse in vulkanischen Gebieten

Aufgabe 3: Dampfdruck über binären Mischungen

- a) Mit

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

vereinfacht sich die Clausius-Clapeyron Gleichung (1.3) zu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\phi H}{T \Delta_\phi V_m} = \frac{p \Delta_\phi H}{RT^2} \quad (3.2)$$

Nach Variablenseparation ergibt sich

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_\phi H}{RT^2} dT. \quad (3.3)$$

Mit der Annahme, dass $\Delta_\phi H$ im betrachteten Temperaturbereich zwischen T_0 und T konstant ist, kann das Integral berechnet werden als

$$\ln \left(\frac{p(T)}{p(T_0)} \right) = -\frac{\Delta_\phi H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (3.4)$$

Damit können die Dampfdrücke der reinen Substanzen bei der Temperatur T gemäss

$$p(T) = p(T_0) \cdot \exp \left(\frac{\Delta_\phi H}{RT_0} - \frac{\Delta_\phi H}{RT} \right) \quad (3.5)$$

berechnet werden. Die Dampfdrücke der reinen Substanzen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Thermodynamische Daten zur Verdampfung einiger Verbindungen sowie deren Dampfdrücke bei 330 K. T_b Siedetemperatur bei 1 atm; $\Delta_{\text{vap}}H(T_b)$ Verdampfungsenthalpie; p_i Dampfdruck bei 330 K.

	T_b / K	$\Delta_{\text{vap}}H(T_b) / \text{kJ mol}^{-1}$	$p_i(330 \text{ K}) / \text{atm}$	$p_i(330 \text{ K}) / \text{kPa}$
<i>n</i> -Pentan	309.22	25.8	1.881	190.5
<i>n</i> -Hexan	341.89	28.9	0.693	70.2
<i>n</i> -Heptan	371.58	31.7	0.274	27.8
Benzol	353.25	30.8	0.478	48.4

- b) Für die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes wird die Annahme getroffen, dass der Stoffmengenanteil in der Gasphase durch den Stoffmengenanteil in der flüssigen Phase angenähert werden kann. Die Anwendung des Raoult'schen Gesetzes ergibt

$$p_A = x_A p_A^* \qquad p_B = x_B p_B^* \qquad (3.6)$$

mit den Molenbrüchen x_A und x_B der Substanzen A und B, dem Partialdruck p_A resp. p_B der Substanzen A und B und den Dampfdrücken der reinen Substanzen p_A^* resp. p_B^* .

Nach dem Dalton'schen Partialdruckgesetz gilt für den totalen Dampfdruck p_{ges}

$$p_{\text{ges}} = \sum_i p_i = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^*. \qquad (3.7)$$

Die Molenbrüche in Lösung der Mischungen 1 und 2 sind gegeben als

$$x_{A,1} = 0.5 \qquad x_{B,1} = 0.5 \qquad (3.8)$$

und

$$x_{A,2} = 0.8 \qquad x_{B,2} = 0.2. \qquad (3.9)$$

Durch Einsetzen von (3.8) bzw. (3.9) in (3.7) erhält man

$$p_{\text{ges},1} = 38.096 \text{ kPa} = 0.5 p_A^* + 0.5 p_B^* \qquad (3.10)$$

$$p_{\text{ges},2} = 31.922 \text{ kPa} = 0.8 p_A^* + 0.2 p_B^*. \qquad (3.11)$$

Für die Partialdrücke der reinen Substanzen ergibt sich

$$p_A^* = \frac{p_{\text{ges},1} - \frac{x_{B,1}}{x_{B,2}} p_{\text{ges},2}}{x_{A,1} - \frac{x_{A,2}}{x_{B,2}} x_{B,1}} = 27.8 \text{ kPa} \qquad (3.12)$$

$$p_B^* = \frac{p_{\text{ges},2} - x_{A,2} p_A^*}{x_{B,2}} = 48.4 \text{ kPa} \qquad (3.13)$$

Durch Vergleich mit den in a) berechneten Werten kann Substanz A als *n*-Heptan und Substanz B als Benzol identifiziert werden.