



Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Sommersemester 2015

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 10, Aufgaben 72–74

Seminartermine: Dienstag, 23. Juni, Freitag, 26. Juni und Montag, 29. Juni 2015

Aufgabe 72

- a) Diskutieren Sie die T- und p- Abhängigkeit des Ammoniaksynthesegleichgewichts qualitativ.
- b) In einer Industrieanlage werde Ammoniak mit einem Eisenkatalysator am kostengünstigsten produziert, wenn die Temperatur 450°C beträgt und der Druck so eingestellt wird, dass $\Delta_r G$ der Reaktion $\frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{g})} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})}$ gleich -500 J mol^{-1} ist.
- (i) Wie hoch muss der Druck dazu sein?
- (ii) Nun nehmen wir an, es wurde ein neuer Katalysator entwickelt, der bei 400°C am effizientesten arbeitet; Der Wert von $\Delta_r G$ der Synthesereaktion muss dazu sein wie in (i). Welcher Druck ist nun dazu erforderlich? Welche Vorteile bietet der neue Katalysator? Nehmen Sie bei Ihren Berechnungen an, dass alle Gase sich ideal verhalten (oder van-der-Waals'sches Verhalten zeigen). Für Ihre Antwort benötigen Sie Isothermen von $\Delta_r G(T, p)$ im Druckbereich $100 \text{ atm} < p < 400 \text{ atm}$.
- (iii) Bestätigen die von Ihnen gezeichneten Isothermen das Prinzip von Le Chatelier hinsichtlich der Antwort des Gleichgewichts auf Druck- und Temperaturänderung?

Aufgabe 73

- a) Das Volumen von NaOH in 1000,00 g Wasser lässt sich für Molalitäten bis 2 mol kg^{-1} durch folgende Formel ausdrücken: $V / \text{cm}^3 = 1001,56 - 4,35 [m / \text{mol kg}^{-1}] + 1,74 [m / \text{mol kg}^{-1}]^2$
Bestimmen Sie das partielle molare Volumen von NaOH in einer 1molalen Lösung. Wie deuten Sie das Ergebnis?
- b) 1,00 mol C_6H_{14} (Hexan) werden bei 298 K mit 1,00 mol C_7H_{16} (Heptan) gemischt. Bestimmen Sie für diesen Vorgang die Freie Mischungsenthalpie, die Mischungsentropie und die Mischungsenthalpie. Die Lösung soll als ideal behandelt werden. Tragen sie die Größen $\Delta_{\text{mix}} G$, $\Delta_{\text{mix}} S$ und $\Delta_{\text{mix}} H$ als Funktionen des Stoffmengenanteils (Molenbruch) auf.

- c) Zeigen Sie, dass das partielle molare Volumen einer Komponente B bestimmt werden kann, wenn das partielle molare Volumen der Komponente A bekannt ist. Beweisen Sie dazu:

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1 - x_A} dV_A$$

* bezieht sich auf Eigenschaften einer reinen Komponente.

Berechnen Sie mithilfe der folgenden Tabelle das partielle molare Volumen von Aceton in der Mischung mit Chloroform für 298 K bei $x = 0,500$.

x (CHCl ₃)	0,0	0,194	0,385	0,559	0,788	0,889	1,0
$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	73,99	75,29	76,5	77,55	79,08	79,82	80,67

Aufgabe 74

Wir betrachten nochmals die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \longrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$ bei 298,15 K und 1 bar.

Die Stoffmengen der beiden Komponenten hängen in einfacher Weise mit der Reaktionslaufzahl zusammen: $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_{\text{N}_2\text{O}_4,0} - \xi$ und $n_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2,0} + 2\xi$.

Zu Beginn der Reaktion soll nur 1,00 mol Distickstofftetroxid vorliegen.

- Geben Sie die Stoffmengenanteile als Funktion der Reaktionslaufzahl (Dissoziationsgrad) an.
- Berechnen Sie die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ als Funktion der Reaktionslaufzahl und erstellen einen entsprechenden Graphen. Wo liegt das Gleichgewicht genau?
- Erstellen Sie eine Graphik für die Freie molare Enthalpie G_m als Funktion der Reaktionslaufzahl.
- Diskutieren Sie die folgenden 3 Bedeutungen der Freien Reaktionsenthalpie und identifizieren Sie die Größen im Graphen aus (c).

$$(i) \quad \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$(ii) \quad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$(iii) \quad G = \sum_i n_i \mu_i \text{ und } \Delta G = \sum_i n_{i,2} \mu_{i,2} - \sum_i n_{i,1} \mu_{i,1}$$

Dr. Ludwig Kibler, 17. Juni 2015

ludwig.kibler@uni-ulm.de