

# Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting

Blatt 8

WS 2010/11

## Mischungsentropie und freie Mischungsenthalpie:

Die Mischungsentropie einer idealen Mischung ist gegeben durch

$$\Delta_{mix} S_m = -R \cdot \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

Für die freie Mischungsenthalpie ergibt sich daraus mit  $\Delta_{mix} H_m = 0$

$$\Delta_{mix} G_m = RT \cdot \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

## partielle Volumina:

Das Gesamtvolumen einer Mischung ergibt sich aus den partiellen Volumina der einzelnen Komponenten aus

$$V = \sum_i V_i n_i$$

Diese sind über das bereits in Blatt 7 vorgestellte Tangentenverfahren zugänglich, das auf dem Zusammenhang

$$V_2(x_2) = V_m(x_2) + x_1 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$

$$V_1(x_2) = V_m(x_2) - x_2 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$

beruht. Die Änderungen der partiellen molaren Volumina der Komponenten sind über die Gibbs-Duhem-Beziehung

$$0 = dV_1 n_1 + dV_2 n_2$$

$$\text{bzw. } 0 = dV_1 x_1 + dV_2 x_2$$

aneinander gekoppelt.

## Kolligative Eigenschaften:

Löst man eine Substanz in einem Lösungsmittel, so sinkt der Dampfdruck der Lösung, d.h. ihr Siedepunkt steigt. Die Änderung hängt dabei nicht von der Natur des Gelösten ab, sondern lediglich von seiner Menge. Dies wird als kolligative Eigenschaft bezeichnet. Neben einer Siedepunktserhöhung kann ebenfalls eine Schmelzpunktniedrigung beobachtet werden. Für die Temperaturänderungen gilt

$$\Delta T_v \approx \frac{R(T_v^0)^2}{\Delta_v H_l^0} \cdot x_2 \quad \text{bzw.} \quad \Delta T_m \approx \frac{R(T_m^0)^2}{\Delta_m H_l^0} \cdot x_2$$

Beide Prozesse können zur Molmassenbestimmung unbekannter Substanzen verwendet werden, die jedoch selbst keinen nennenswerten Dampfdruck aufweisen dürfen bzw. keine feste Phase in Form von Mischkristallen ausbilden dürfen. Alternativ kann bei bekannter Molmasse der Dissoziationsgrad bestimmt werden.

Eine weitere Variante stellt die Bestimmung über den osmotischen Druck dar, der gegeben ist als

$$\pi = RT \cdot c_2$$

Hier wird der notwendige Druck gemessen, um einen Lösungsmittelfluss durch eine semipermeable Membran in die zu untersuchende Lösung zu unterbinden.

Bitte wenden →

### Aufgabe 42 (Tutorium)

Es wird eine ideale Lösung aus 5 mol Benzol und 3,25 mol Toluol hergestellt.

- Berechnen Sie  $\Delta G_{\text{Mischung}}$  und  $\Delta S_{\text{Mischung}}$  bei 298 K und 1 bar.
- Findet die Durchmischung spontan statt?

### Aufgabe 43 (Tutorium)

Eine neu synthetisierte Verbindung besitzt folgende Zusammensetzung (Prozentangaben sind Masseprozent): 63,2 % C, 8,8 % H, 28 % O. Die Gefrierpunktniedrigung von 0,0702 g dieser Substanz in 8,04 g Campher beträgt 1,53 K. Die kryoskopische Konstante ist definiert als

$$K_f = \frac{R(T_m^0)^2}{\Delta_m H_f^0}$$

und beträgt für Campher  $K_f = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Wie groß ist die Molmasse der neuen Verbindung und wie lautet ihre Bruttoformel?

### Aufgabe 44 (Tutorium)

Wie groß ist die Gefrierpunktniedrigung von 1000 g Wasser nach Zugabe von 10 g Kochsalz? Die Schmelzenthalpie  $\Delta_m H$  für Wasser beträgt bei 273 K  $6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die Molmasse von NaCl  $58,44 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Aufgabe 45 (Übung)

Das Molvolumen einer wässrigen NaCl-Lösung lässt sich für  $x_{\text{NaCl}} < 0,01$  beschreiben durch

$$V_m \approx 18,05 - 1,51x_{\text{NaCl}} + 89,2x_{\text{NaCl}}^2$$

Berechnen Sie

- $\frac{\partial V_m(x_{\text{NaCl}})}{\partial x_{\text{NaCl}}}$  sowie  $V_1(x_{\text{NaCl}})$  und  $V_2(x_{\text{NaCl}})$ .
- $V_1$  für eine Lösung, die 0,1 mol NaCl in 1 kg Wasser enthält.

### Aufgabe 46 (Übung)

- Zeigen Sie, dass für die Siedepunkterhöhung einer Lösung gilt

$$\Delta T_v \approx \frac{R(T_v^0)^2}{\Delta_v H_l^0} \cdot x_2$$

Hinweis: Nehmen Sie die Verdampfungsenthalpie als konstant an und gehen Sie von einer geringen Temperaturänderung  $\Delta T$  aus. Berücksichtigen Sie weiterhin die geringe Konzentration des Gelösten und damit die Anwendbarkeit des Raoult'schen Gesetzes sowie der Näherung  $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ .

- 30 g einer unbekannt Substanz werden in 250 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und eine resultierende Siedepunkterhöhung von 2,1 K gemessen. Berechnen Sie daraus die Molmasse der unbekannt Substanz. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v H$  des Wassers beträgt bei 373 K  $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Aufgabe 47 (Übung)

Der osmotische Druck einer Lösung von 150 g eines unbekannt Stoffes in 800 g Wasser beträgt bei 298 K 12,2 atm. Berechnen Sie daraus die Molmasse der gesuchten Substanz. ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $R = 8,206 \cdot 10^{-2} \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )