

Lösungsblatt 6

Reaktionsgleichgewichte, Mischungen

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

Aufgabe 1

Ein 5 L großer Behälter wird durch eine Trennwand in zwei gleich große Kammern geteilt. Die eine Kammer ist mit Wasserstoff bei 3 bar und 25 °C gefüllt, die andere enthält Stickstoff bei den gleichen Bedingungen. Nehmen Sie ideales Verhalten der Gase an.

- Berechnen Sie die freie Mischungsenthalpie und die Mischungsentropie die nach der Entfernung der Trennwand auftreten.
- Was passiert, wenn in beiden Kammern Stickstoff wäre?
- Wie ändert sich das Ergebnis, wenn der Stickstoff unter 3 bar steht und der Wasserstoff unter 1 bar?

Lösung:

- a) Die Gase sind ideal ($pV = nRT$). Bei gleichen Volumina, Drücken und Temperaturen muss also auch die Stoffmenge gleich sein: $n_1 = n_2 \Rightarrow x_1 = x_2 = 0.5$

$$\Delta_m G = nRT \sum_i x_i \ln x_i = nRT \left(\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{2} \right) \right) = \underbrace{nRT}_{=pV} \cdot \underbrace{\ln \left(\frac{1}{2} \right)}_{=-\ln 2} = -pV \ln 2$$

Einsetzen:

$$\Delta_m G = -pV \ln 2 = -3 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln 2 = -1.039 \text{ kJ}$$

Für die Entropie:

$$\Delta_m S = -nR \sum_i x_i \ln x_i = -\frac{\Delta_m G}{T} = \frac{1.039 \text{ kJ}}{298.15 \text{ K}} = 3.48 \text{ J K}^{-1}$$

- b) Rechnerisch würden sich die gleichen Werte ergeben wie in a), tatsächlich findet dann aber eigentlich kein Mischungsprozess statt, die Mischungsentropie und die freie Mischungsenthalpie sind beide gleich 0. Dieses Problem ist als Gibbs'sches Paradoxon bekannt und löst sich dadurch auf, dass die individuellen Gasteilchen eines Elements alle ununterscheidbar sind, da es keine semipermeable Membran gibt, die sie trennen kann (s. dazu Kap. 7.5.1 oder auch Jaynes ET (1992), The Gibbs paradox. In: Maximum entropy and Bayesian methods.).

- c) Der Druck in der einen Kammer ist dreimal so hoch wie in der anderen. Da für ideale Gase $n \propto p$ ist, ist auch die Stoffmenge des Stickstoffs drei mal so hoch. Die Molenbrüche sind also $x(\text{N}_2) = \frac{3}{4}$, $x(\text{H}_2) = \frac{1}{4}$. Berechnung der Stoffmenge:

$$\begin{aligned} n_{ges} &= n_1 + n_2 = \frac{p_1 V_1}{RT} + \frac{p_2 V_2}{RT} \\ &= \frac{(p_1 + p_2) V_1}{RT} \quad \text{da } (V_1 = V_2) \end{aligned}$$

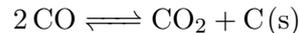
Einsetzen wie oben:

$$\begin{aligned} \Delta_m G &= n_{ges} RT \left(\frac{3}{4} \ln \left(\frac{3}{4} \right) + \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1}{4} \right) \right) \\ &= \frac{(p_1 + p_2) V_1}{RT} \cdot RT \left(\frac{3}{4} \ln \left(\frac{3}{4} \right) + \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1}{4} \right) \right) \\ &= (1 \times 10^5 \text{ Pa} + 3 \times 10^5 \text{ Pa}) \cdot 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \left(\frac{3}{4} \ln \left(\frac{3}{4} \right) + \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1}{4} \right) \right) \\ &= -562 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta_m S = -\frac{\Delta_m G}{T} = 1.89 \text{ J K}^{-1}$$

Aufgabe 2

Im Test haben Sie schon das Boudouard-Gleichgewicht kennen gelernt:



Für diese Reaktion wurden bei verschiedenen Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation von CO gemessen:

T[K]	600	700	800	900	1000	1100	1200
K	322.0	37.37	7.467	2.145	0.7945	0.3539	0.1811

In der Praxis lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten Reaktionsenthalpien und Entropien bestimmen, indem man folgenden Zusammenhang nutzt:

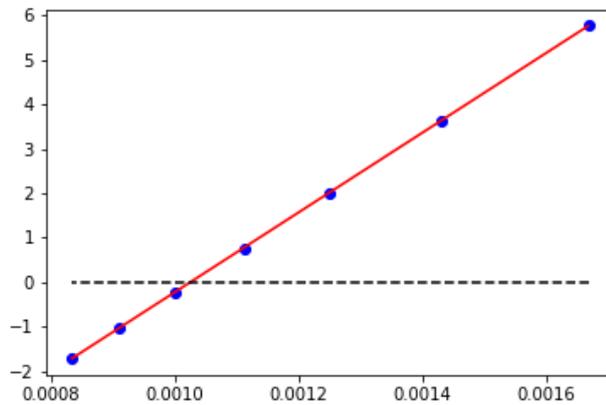
$$\Delta_r G = -RT \ln K \Leftrightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G}{RT} = -\frac{\Delta_r H - T \Delta_r S}{RT} = -\frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

Trägt man die Werte also in einem $\ln(K) - \frac{1}{T}$ -Diagramm auf, ergibt sich eine Gerade.

- Tragen Sie die unten tabellierten Werte für K in einem $\ln(K) - \frac{1}{T}$ -Diagramm auf.
- Bestimmen Sie die Steigung der Geraden, sowie graphisch die Punkte in welchen Sie die Achsen schneidet.
- Berechnen Sie aus der Steigung der Geraden die Reaktionsenthalpie und aus dem $\ln K$ -Achsenabschnitt die Reaktionsentropie.
- Welche Bedeutung hat der Punkt, an dem die Gerade die $\frac{1}{T}$ -Achse schneidet?
- Was (außer Messfehler) sorgt für Abweichungen von der Linearität? Welche Art von Prozess darf im untersuchten Temperaturbereich keinesfalls auftreten?

Lösung:

a)



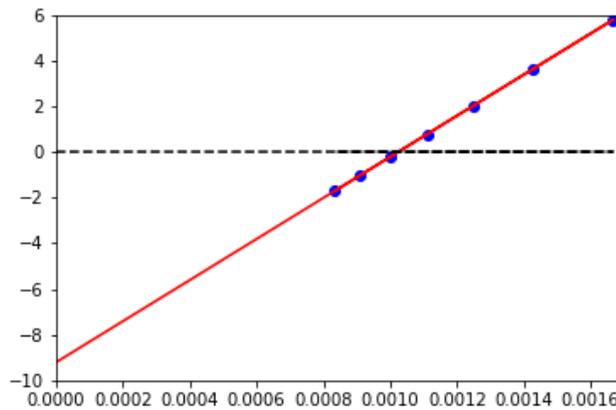
b) Steigung z.B. aus erstem und letztem Punkt:

$$\Delta \frac{1}{T} = 0.8333 \times 10^{-3} - 1.6667 \times 10^{-3} = -0.8333 \times 10^{-3}, \quad \Delta(\ln K) = -1.71 - 5.77 = -7.483$$

Damit ist die Steigung:

$$\frac{\Delta(\ln K)}{\Delta(\frac{1}{T})} = \frac{-7.483}{-0.8333 \times 10^{-3}} = 8980$$

Schnittpunkte mit den Achsen graphisch:



Schnittpunkt mit der $\ln K$ -Achse bei $\ln K \approx -9.2$, mit der $\frac{1}{T}$ -Achse bei $\frac{1}{T} \approx 0.001$

c) Nach der oben formulierten Geradengleichung ist die Steigung der Geraden gleich $-\frac{\Delta_r H}{R}$:

$$-\frac{\Delta_r H}{R} = 8980 \Rightarrow \Delta_r H = -8980 \cdot R = -74.66 \text{ kJ}$$

Für die Reaktionsentropie brauchen wir den Achsenabschnitt:

$$\frac{\Delta_r S}{R} = -9.2 \Rightarrow \Delta_r S = -9.2 \cdot R = -76.5 \text{ J K}^{-1}$$

d) Der Punkt, an dem die Gerade die $\frac{1}{T}$ -Achse schneidet ist genau der, an dem $\ln K = 0$ gilt, also an dem $K = 1$ ist. Das heißt, bei Temperaturen unter $\approx 1000 \text{ K}$ überwiegen die Dissoziationsprodukte, oberhalb dieser Temperatur überwiegt das Kohlenmonoxid.

- e) $-\frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S}{R}$ ist nur dann eine Gerade, wenn Enthalpie und Entropie im betrachteten Temperaturbereich annähernd konstant bleiben. Damit bricht die Näherung unter anderem dann zusammen, wenn die Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe groß sind. Das passiert insbesondere bei einem Phasenübergang (s. auch Kap. 13), da dort trotz Wärmezufuhr die Temperatur nicht steigt und daher $c = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)$ unendlich groß wird.