

Lösungsblatt 8

Phasenübergänge

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

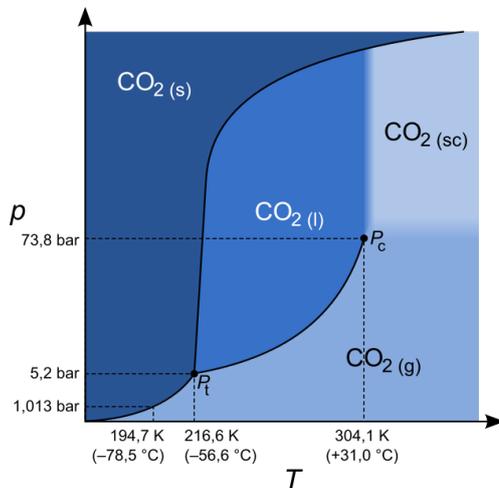
Aufgabe 1

Phasendiagramme sind p - T -Diagramme, in denen die Phasengrenzlinien eines Stoffes dargestellt werden.

- Zeichnen Sie qualitativ das Phasendiagramm für CO_2 . Beschriften Sie die Bereiche der unterschiedlichen Phasen. Markieren Sie den Tripelpunkt sowie den kritischen Punkt.
- In ihrem Experiment liegen flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht vor. Wie viele thermodynamische Variablen wie p, T, V können Sie variieren, ohne das Gleichgewicht zu verlassen? Wie viele thermodynamische Freiheitsgrade haben Sie am Tripelpunkt?
- Was unterscheidet das Phasendiagramm für Wasser qualitativ von dem für CO_2 ?

Lösung:

- Bildquelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Carbon_dioxide_p-T_phase_diagram.svg



- b) Die thermodynamischen Freiheitsgrade können mit der Gibbs'schen Phasenregel berechnet werden:

$$F = K + 2 - P$$

K ist die Anzahl der Stoffkomponenten und in diesem Fall (Reinstoff) gleich 1. P steht für die Anzahl der Phasen im Gleichgewicht, in diesem Fall sind es zwei (flüssig und gasförmig). Damit ergibt sich für die Anzahl der Freiheitsgrade

$$F = 1 + 2 - 2 = 1.$$

Es kann also nur eine thermodynamische Variable variiert werden, ohne dass das Gleichgewicht verlassen wird.

Am Tripelpunkt, wo drei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, ist $F = 0$. Dort sind folglich alle thermodynamischen Variablen festgelegt.

- c) Wasser weist eine Anomalie auf: Die Koexistenzkurve der festen und flüssigen Phase hat eine negative Steigung. Bei CO_2 hat diese Koexistenzkurve wie gewöhnlich eine positive Steigung. Diese Anomalie ist dadurch bedingt, dass das Molvolumen im Festkörper für Wasser größer ist als das Molvolumen in der Flüssigkeit.

Aufgabe 2

- a) Geben Sie eine Gleichung für das chemische Potenzial μ eines idealen Reinstoffes und seine Druck- und Temperaturabhängigkeit an.
- b) Welchen Zusammenhang gibt es zwischen μ und der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts?
- c) Verwenden Sie die Definition $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$, und berechnen Sie $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$.
- d) Wie ändert sich μ bei einem Phasenübergang? Zeichnen Sie ein μ - T -Diagramm für einen Stoff, aus dem das Verhalten bei Phasenübergängen ersichtlich ist.
- e) Zeichnen Sie die zugehörigen H - T -, S - T - und c_p - T -Diagramme unter der Näherung dass c_p innerhalb einer Phase konstant bleibt. Verwenden Sie die in Teilaufg. c) gezeigten Zusammenhänge und die Definition der Wärmekapazität.
- f) Wie ändert sich μ , wenn ich aus dem Reinstoff eine Mischung mache (z.B. ein Salz im Lösungsmittel löse)? Zeichnen Sie in ihr μ - T -Diagramm ein.

Lösung:

a) $\mu^*(p, T) = \mu^*(p^\ominus) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$, d.h. $\mu \propto T$ und $\mu \propto \ln p$

b) μ ist als $\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T}$ definiert, das bedeutet bei konstanten p, T wird wie G auch μ minimal.

c) Da

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} = G_m$$

und

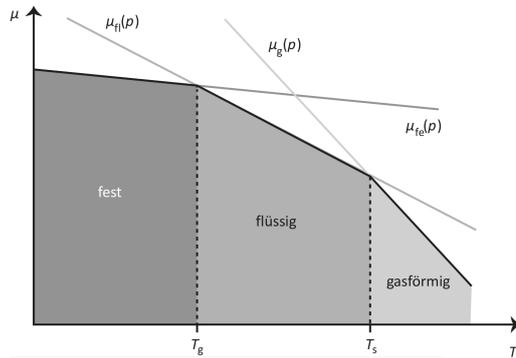
$$dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

gilt:

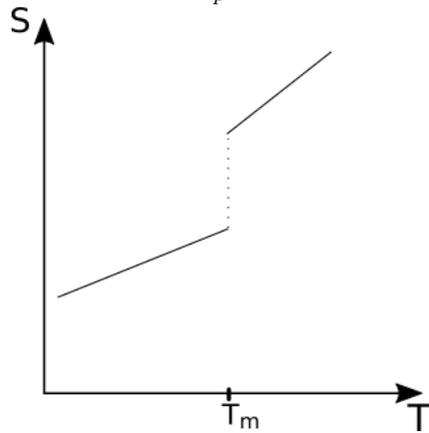
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$

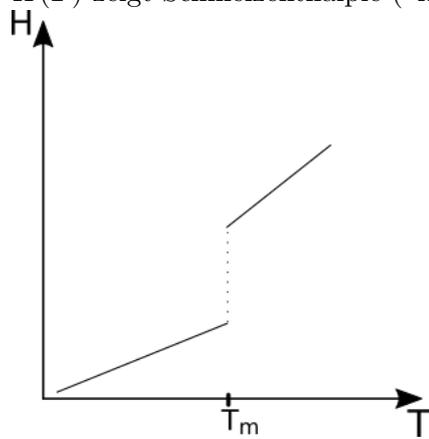
d) Da $\mu \propto T$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m$ bildet $\mu(T)$ für jede Phase eine Gerade mit der Steigung $-S_m$ der Phase. Durch $S_m^s < S_m^l < S_m^g$ ergeben sich die folgenden Geraden:



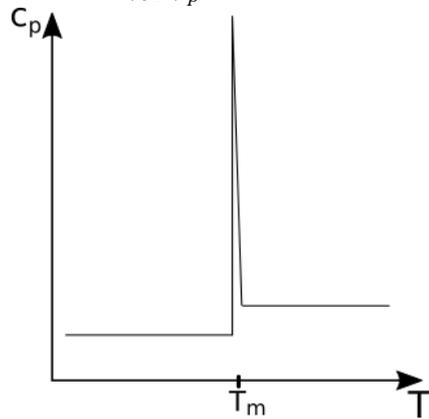
e) $S(T) = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$, Entropiezunahme proportional zu c_p :



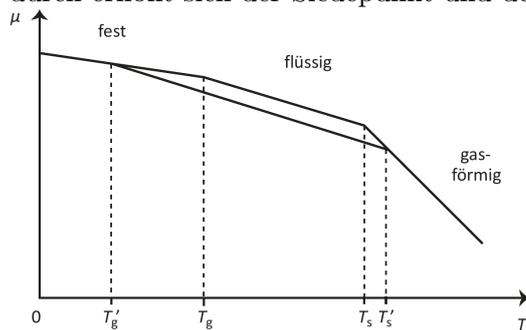
$H(T)$ zeigt Schmelzenthalpie ("latente Wärme"):



$c_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ geht kurzzeitig gegen ∞ , da H bzw S diskontinuierlich sind:



- f) Das chem. Potenzial der Lösung liegt unter dem des reinen Lösungsmittels. Dadurch erhöht sich der Siedepunkt und der Schmelzpunkt sinkt:



Aufgabe 3

Bei einer Destillation nutzt man die unterschiedlichen Siedetemperaturen der Komponenten im Gemisch aus, um sie voneinander zu trennen. In Systemen mit mehreren Komponenten ist das Phasenübergangsverhalten stark davon abhängig, wie ideal die Mischung ist.

- Was muss erfüllt sein, damit eine Mischung ideal ist? Wie äußert sich nicht-ideales Verhalten?
- Eine Destillation kann die Komponenten nicht immer vollständig trennen. Wie erklären Sie sich dieses Verhalten?

Lösung:

- In einer idealen Mischung sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Mischung sehr ähnlich. Nicht-ideales Verhalten zeigt sich an einer Veränderung des Siedepunkts während der Destillation. Wenn die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der flüchtigeren Komponente und denen des Gemischs (bzw. denen der einen anderen Komponente) stärker sind, als die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen mit ihresgleichen, erhöht sich der Siedepunkt. Im umgekehrten Fall, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Sorte am größten sind, beobachtet man eine Siedepunktserniedrigung.
- Wenn ein Gemisch aus zwei Komponenten besteht, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen, ist es mit einer Destillation nur bis zu einem gewissen Grad trennbar. Im T-Z-Diagramm findet man einen Extrempunkt, in dem sich die Kondensations- und Siedekurve berühren. Dieser Punkt wird azeotroper Punkt genannt. Dort verhält sich die Mischung wie ein Reinstoff und kann nicht mehr destillativ getrennt werden.

Aufgabe 4

Der Gefrierpunkt von Benzol beträgt bei Standarddruck 5.5°C . Während des Erstarrens verkleinert sich das molare Volumen von Benzol von $V_m(fl) = 88.74\text{ cm}^3$ auf $V_m(fe) = 87.54\text{ cm}^3$. Die molare Schmelzenthalpie beträgt $\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}H_m = 10.59\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Bei welcher Temperatur liegt der Gefrierpunkt, wenn der Druck auf $p = 100\text{ bar}$ bzw. 1000 bar erhöht wird?

Lösung:

Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}H_m}{T_{\alpha\rightarrow\beta}\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}V_m}$$

$$\frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}V_m}{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}H_m} dp = \frac{1}{T} dT$$

Integrieren:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}V_m}{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}H_m} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT$$

$$\frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}V_m}{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}H_m} (p_2 - p_1) = \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$T_2 = T_1 \cdot \exp\left[\frac{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}V_m}{\Delta_{\alpha\rightarrow\beta}H_m} (p_2 - p_1)\right]$$

Einsetzen (mit richtigen Einheiten):

100 bar:

$$\begin{aligned} T_2 &= 278.65\text{ K} \cdot \exp\left[\frac{88.74 \times 10^{-6}\text{ m}^3 - 87.54 \times 10^{-6}\text{ m}^3}{10\,590\frac{\text{J}}{\text{mol}}}(100 - 1) \cdot \frac{1 \cdot 10^5\text{ Pa}}{\text{bar}}\right] \\ &= 278.93\text{ K} \end{aligned}$$

1000 bar:

$$\begin{aligned} T_2 &= 278.65\text{ K} \cdot \exp\left[\frac{88.74 \times 10^{-6}\text{ m}^3 - 87.54 \times 10^{-6}\text{ m}^3}{10\,590\frac{\text{J}}{\text{mol}}}(1000 - 1) \cdot \frac{1 \cdot 10^5\text{ Pa}}{\text{bar}}\right] \\ &= 281.72\text{ K} \end{aligned}$$