

Übung 4

Abgabe: Freitag, 7. Mai 2004

Aufgabe 1

Ein Teil des durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehenden Schwefeldioxids liegt in gelöster Form in Regentropfen vor. Das chemische Potential von SO_2 in der Luft hängt folgendermaßen von dessen Partialdruck p_{SO_2} ab:

$$\mu_{\text{SO}_2(g)}(p_{\text{SO}_2}, T) = \mu_{\text{SO}_2(g)}^*(T) + RT \ln(p_{\text{SO}_2}/\text{atm}).$$

Das chemische Potential von SO_2 in wässriger Lösung bei einer Konzentration von c_{SO_2} ist gegeben durch:

$$\mu_{\text{SO}_2(aq)}(c_{\text{SO}_2}, T) = \mu_{\text{SO}_2(aq)}^*(T) + RT \ln(c_{\text{SO}_2}/M),$$

wobei M eine Abkürzung für $\text{mol } \ell^{-1}$ ist.

- 1.1** Ausgehend von den Prinzipien des stofflichen Gleichgewichts finde man einen Ausdruck für das Verhältnis

$$K := \frac{c_{\text{SO}_2}/M}{p_{\text{SO}_2}/\text{atm}}.$$

- 1.2** Wie groß ist die Konzentration c_{SO_2} im Regentropfen bei einer Temperatur von 10°C und einem SO_2 -Volumenanteil von 5 ppb in der Atmosphäre? Gegeben sind folgende Daten:

$$\mu_{\text{SO}_2(g)}^*(10^\circ\text{C}) = -300,194 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{SO}_2(aq)}^*(10^\circ\text{C}) = -300,676 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Aufgabe 2

Das Volumen V einer realen Mischung von Aceton und Chloroform ist in guter Näherung gegeben durch

$$V(n_A, n_C) = a \frac{n_A^2}{n_A + n_C} + b \frac{n_A n_C}{n_A + n_C} + c \frac{n_C^2}{n_A + n_C}, \quad (1)$$

wobei n_A und n_C die Stoffmengen (in Mol) von Aceton und Chloroform sind. Die Konstanten a , b und c betragen

$$a = 73,99 \text{ ml mol}^{-1}$$

$$b = 154,20 \text{ ml mol}^{-1}$$

$$c = 80,66 \text{ ml mol}^{-1}.$$

- 2.1** Man prüfe nach, ob die Funktion $V(n_A, n_C)$ homogen ist (vgl. Skript S. 24).

- 2.2** Für eine Mischung von $n_A = 6,11$ mol Aceton und $n_C = 5,40$ mol Chloroform berechne man **(a)** das Gesamtvolumen V der Lösung; **(b)** die partiellen Molvolumina v_A und v_C von Aceton und Chloroform.

- 2.3** Wie groß wäre das Volumen V^{id} dieser Lösung, wenn die Mischung ideal wäre? (*Hinweis:* Das Volumen ist bei idealen Mischungen additiv in den Volumina der Komponenten.)

Wie groß wären die partiellen Molvolumina v_A^{id} und v_C^{id} von Aceton und Chloroform bei einer idealen Mischung?

- 2.4** Welchen Wert hat b (in Funktion von a und c), damit sich eine durch Gleichung (1) beschriebene binäre Mischung ideal verhält? *Möglicher Lösungsweg:* Man multipliziere das Resultat von Aufgabe 2.3 mit dem Ausdruck $\frac{n_A + n_C}{n_A + n_C} = 1$.

- 2.5** Für welchen Wertebereich von b hat man **(a)** superadditives, **(b)** subadditives Verhalten des Mischungsvolumens? (Die Bedeutung dieser Begriffe wird in Abbildung 1 erklärt.) Welchen dieser beiden Fälle hat man für das Mischungssystem Aceton-Chloroform?

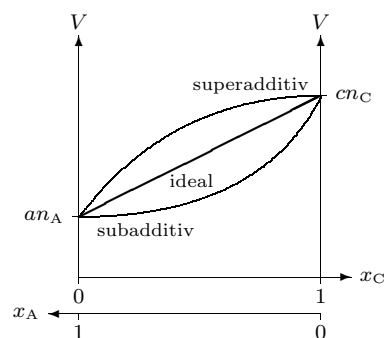


Abbildung 1: Abweichungen vom idealen Verhalten beim Volumen einer binären Mischung. x_A und x_C bezeichnen die Molenbrüche von Aceton und Chloroform.

2.6 Man bringe v_A und v_C in die Form

$$v_A = v_A^{\text{id}} + \text{Korrekturterm}$$

$$v_C = v_C^{\text{id}} + \text{Korrekturterm}$$

(*Hinweis:* Quadratische Ergänzung) und verifiziere die bekannte Beziehung

$$V = n_A v_A + n_C v_C.$$

Aufgabe 3

Die in der Vorlesung (Skript S. 26 oben) hergeleitete allgemeine Clausius–Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

ist die Koexistenzbedingung für verschiedene Phasen eines reinen Stoffs. Sie gilt also nicht nur für eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, sondern auch für einen Festkörper im

Gleichgewicht mit seiner Schmelze. In letzterem Fall bezeichnet ΔH die molare Schmelzenthalpie und T die Schmelztemperatur.

3.1 Man integriere diese Beziehung unter der Annahme, daß ΔH und ΔV temperaturunabhängig sind.

3.2 Wie groß ist der Druck, den eine 70 kg schwere Person (**a**) auf einem Paar Skiern (Fläche $0,35 \text{ m}^2$), (**b**) auf einem Schlittschuh (Fläche $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$) auf den Schnee bzw. das Eis ausübt (zusätzlich zum Atmosphärendruck)?

3.3 Wie hoch ist der Schmelzpunkt von Eis bei diesen beiden Drücken? Warum müssen Schlittschuhe im Gegensatz zu Skiern nicht gewachst werden?

Daten:

molare Schmelzenthalpie von Eis:

$$\Delta H_{\text{fus}, \text{H}_2\text{O}} = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Spezifisches Volumen von Eis: $1,1 \text{ l kg}^{-1}$

Spezifisches Volumen von Wasser: $1,0 \text{ l kg}^{-1}$