

Rechenübung 2a: Henry Gesetz

Es wird H_2 mit 1 bar in Wasser gepumpt. Wie hoch ist die Gleichgewichtskonzentration von gelöstem H_2 im flüssigen Wasser (H_2 Gas: 1bar, 25 °C) und wie stark ist dieser gelöste Wasserstoff H_2 verdünnt verglichen mit dem reinen Wasserstoffgas? (Relevant z.B. bei wässriger Brennstoffzelle, da nur das gelöste H_2 an den Elektroden umgesetzt werden kann => ggf. Limitierung des Umsatz, d.h. des Stroms.)

K_H aus Tabellen, s. pdf

Lösung:

gesucht : $c_{H_2 \text{ in } H_2O}$ und $c_{H_2 \text{ in } H_2O} / c_{H_2 \text{ in Gas}}$

$$x_{H_2 \text{ in } H_2O} = \frac{c_{H_2 \text{ in } H_2O}}{c_{\text{ges in } H_2O}} \approx \frac{c_{H_2 \text{ in } H_2O}}{c_{\text{reines } H_2O}} = \frac{p_{H_2}}{K_H} \quad \text{Henry-Gesetz, } K_H = 7.1 \cdot 10^4 \text{ bar (siehe Tabellen)}$$

$$c_{\text{reines } H_2O} = \frac{n}{V} = \frac{n \cdot m}{m \cdot V} = \frac{1}{M} \rho \quad \text{mit } M = \text{Molmasse} = 18 \text{ g/mol} \quad \text{und } \rho = 1 \text{ kg/l}$$

$$c_{\text{reines } H_2O} = \frac{1 \text{ kg/l}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}$$

$$\Rightarrow c_{H_2 \text{ in } H_2O} = c_{\text{reines } H_2O} \frac{p_B}{K_H} = \frac{1 \text{ bar} \cdot \text{mol}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 7.1 \cdot 10^4 \text{ bar}} = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

vgl. mit Gasphase:

$$c_{H_2 \text{ in Gas}} : \text{aus } pV = nRT \Rightarrow c_{H_2 \text{ in Gas}} = n/V = p/RT = \frac{10^5 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J/molK} \cdot 298 \text{ K}} = 40.4 \text{ mol/m}^3 = 4.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

d.h. 1 mol Gas bei 25°C und 1 bar hat $(40.4 \cdot 10^{-2})^{-1} \text{ l} = 24.8 \text{ l}$

$$\frac{c_{H_2 \text{ in } H_2O}}{c_{H_2 \text{ in Gas}}} = \frac{7.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{4.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}} = \frac{1}{52}$$

Rechenübung 2b Massenwirkungsgesetz



a) Luft (1 bar) mit 20 % O₂ und 396 ppm CO₂ wird auf 1500 K erhitzt. Wieviel ppm (oder ppb) CO sind im Gleichgewicht vorhanden? Thermodynamische Daten s. pdf (Handbook of Physics and Chemistry)

$$K_1 = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2 \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)^2}$$

Näherung: p_{O₂} bleibt praktisch bei 0.2 bar, da die Änderungen von p_{CO₂} und p_{CO} verglichen mit 0.2 bar sehr klein sind;
Δ_rG^{0,1500K} aus Tabellenwerten(pdf)... also Summe der Produkte minus Summe der Edukte

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{K_1}{p_{\text{O}_2}/p^0}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \text{ratio} = \sqrt{\frac{1}{0.2} \sqrt{\exp(-\Delta_r G^{0,1500K} / RT)}} = \sqrt{\frac{1}{0.2} \sqrt{\exp(-(-2 * 243.742 + 0 - (-2 * 396.264)) / (8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 1500))}} = 1.09 * 10^{-5}$$

=> fast alles bleibt undissoziiert, d.h. p_{CO₂} weiter ca. 396 * 10⁻⁶ p⁰ und p_{CO} damit = p_{CO₂} * ratio = 396 * 1.09 * 10⁻¹¹ bar = 4.32 * 10⁻⁹ bar also ca. 4 ppb

b) Reines CO₂ wird auf 1500 K erhitzt (p_{ges} = p⁰ = 1 bar). Welcher Anteil der CO₂-Moleküle ist im Gleichgewicht dissoziiert? Wie ändert sich dies bei Druckerhöhung auf p_{ges} = 20 p⁰ oder bei Temperaturerniedrigung auf 1000 K?

Für Partialdrücke p_i gilt:

$$K_1 = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2 \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)^2}$$

Im Gleichgewicht ist ein Bruchteil α von CO_2 dissoziiert, $1-\alpha$ ist undissoziiert. Nun alle Partialdrücke über α ausdrücken:

Anfangsmenge CO_2 : n_{init}

$$n_{\text{CO}_2} = (1 - \alpha)n_{\text{init}}$$

$$n_{\text{CO}} = \alpha n_{\text{init}}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2} n_{\text{init}}$$

$$n_{\text{ges}} = (1 - \alpha)n_{\text{init}} + \alpha n_{\text{init}} + \frac{\alpha}{2} n_{\text{init}} = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) n_{\text{init}}$$

Es gilt außerdem: $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} p_{\text{ges}}$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}} p_{\text{ges}}}{n_{\text{ges}} p^0}\right)^2 \cdot \frac{n_{\text{O}_2} p_{\text{ges}}}{n_{\text{ges}} p^0}}{\left(\frac{n_{\text{CO}_2} p_{\text{ges}}}{n_{\text{ges}} p^0}\right)^2} = \frac{n_{\text{CO}}^2 n_{\text{O}_2} p_{\text{ges}}}{n_{\text{CO}_2}^2 n_{\text{ges}} p^0} = \frac{(\alpha n_{\text{init}})^2 \frac{\alpha}{2} n_{\text{init}}}{((1 - \alpha)n_{\text{init}})^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) n_{\text{init}}} \frac{p_{\text{ges}}}{p^0}$$

$$= \frac{\frac{\alpha^3}{2}}{(1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \frac{p_{\text{ges}}}{p^0}$$

$$\Rightarrow K_1 \frac{p^0}{p_{\text{ges}}} = \frac{\alpha^3}{2(1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}$$

Lösung (z. B. Maple, ...):

$\alpha = 3.62 \cdot 10^{-4}$ bei 1500 K, $p_{\text{ges}} = 1$ bar (Le Chatelier: Vgl. zu a) Produkt (O_2) entfernt, Edukt erhöht)

$\alpha = 1.33 \cdot 10^{-4}$ bei 1500 K, $p_{\text{ges}} = 20$ bar (Le Chatelier: höherer Druck \rightarrow weniger Mol Gas, also hier Verschiebung in Richtung Edukte)

$\alpha = 1.95 \cdot 10^{-7}$ bei 1000 K, $p_{\text{ges}} = 1$ bar (Le Chatelier f. endotherme Reaktionen)

Rechenübung 2c: Säure, pH

Dissoziation einer schwachen Säure: Essigsäure in H₂O: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Welcher Dissoziationsgrad und welcher pH-Wert ergibt sich, wenn 10^{-2} mol/l Essigsäure in Wasser gelöst werden? Wie ändern sich die beiden Werte für 10^{-4} mol/l?

Bes. in wässrigen Lösungen wird MWG oft mit [] (entspricht c) statt x formuliert => K oft mit Einheit

Hier:

$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_S = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Hierbei Näherung: H₂O durch Solvens nicht verändert => $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ => in K_S
entspricht: Aktivität $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ (in $\mu = \mu^0 + RT \ln a$)

c_{ges} reine Essigsäure in H₂O gegeben

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{ges}}$$

$$\text{Ladungsneutralität (LN): } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

dabei vernachlässigt: OH^- aus $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ (Autoprotolyse) mit

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

Damit 3 Gleichungen und 3 Unbekannte

$$\text{Lsg: } [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 = K_S (c_{\text{ges}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]) \Rightarrow \text{quadrat. Gleichung}$$

Berechnen der Lösungen z.B. mit Lösungsformel → sinnvolle Lsg ist positiv!

Lösungen:

für $c_{\text{ges.}} := 10^{-2} \text{ mol/l}$

⇒ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ (4.2 % Dissoziationsgrad)

$$pH = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{mol/l}} = 3.4$$

(exakt wäre: $pH = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$)

für $c_{\text{ges.}} := 10^{-4} \text{ mol/l}$:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (34.4 % Dissoziationsgrad)

$pH = 4.5$