

Beispiel 1: Knallgasreaktion $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

- a) Welcher Sauerstoffpartialdruck stellt sich ein, wenn reiner Wasserstoff, der bei Raumtemperatur durch Wasser geleitet wurde (also den Sättigungsdampfdruck von H_2O bei Raumtemperatur hat, Wert s. pdf) auf 1000 K erhitzt wird (Gesamtdruck $p = p_0 = 1$ bar)?
- b) Wie ändert sich der Wert für 800 K und 1200 K?
- c) Wie ändert sich der Wert, wenn nur ca. 0.01 mbar H_2O vorhanden ist („trockener Wasserstoff“)?
- d) Angenommen Sie wollen den p_{O_2} -Wert von bei Raumtemperatur gesättigtem H_2 (s. a) bei 1900 K berechnen, allerdings ist nur die Massenwirkungskonstante bei 1000 K bekannt.

Wie gut funktioniert dies mit der Näherung $\frac{K(T_h)}{K(T_t)} \approx \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_t}\right)\right)$?

Thermodynamische Daten siehe pdf (Handbook of Physics and Chemistry bzw. Barim)

Lösung:

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = e^{\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)}$$

Hier p statt $x = p/p_0$ geschrieben, d.h. p einheitslos verwendet (\rightarrow Drücke in bar verwenden!)

Gesucht: p_{O_2} unter reduzierenden Bedingungen (hier $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ -Mischung)
 p_{O_2} ist gemäß MWG fixiert, falls p_{H_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ gegeben:

$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot K}\right)^2$$

a) 1000 K:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0 = -192.60 \text{ kJ/mol} \Rightarrow K = 1.15 \cdot 10^{10}$$

$p_{\text{ges}} := 1$; Wasserstoff durch Wasserbad bei RT blubbern lassen $\Rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}}$ mit Sättigungsdampfdruck bei $25^\circ\text{C} = 0.03169$ (bar)

$$p_{\text{O}_2} \ll 1 \Rightarrow p_{\text{H}_2} = 1 - p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.96831 \text{ (bar)}$$

$$\text{einsetzen} \Rightarrow p_{\text{O}_2} = 8.1 \cdot 10^{-24} \text{ (bar)}$$

b) Weitere T:

analog mit Tabellenwerten f. $\Delta_r G^0$

$$- 800 \text{ K: } p_{\text{O}_2} = 2.8 \cdot 10^{-30}$$

$$- 1200 \text{ K: } p_{\text{O}_2} = 1.7 \cdot 10^{-19}$$

- p_{O_2} sinkt mit sinkender T (Le Chatelier, van't Hoff)

c) Trockener Wasserstoff:

p_{O_2} sinkt mit sinkendem $p_{\text{H}_2\text{O}}$, z.B. bei 1000 K und 0.01 mbar H_2O (999.99 mbar H_2) $\Rightarrow 7.6 \cdot 10^{-31}$ (bar)

d) Extrapolation mit K(T)-Formel möglich?

Vergleichswert: Exaktes K_2 bei 1900 K (aus Tabellenwerk, $\Delta_r G^0$ Barim = -141.557 kJ/mol):
=> $1.76 \cdot 10^{-11}$ bar O_2

Näherung:

$$\frac{K(T_h)}{K(T_t)} \stackrel{\substack{\text{Vernachlässigung der T-Abh. von } \Delta_r H^0 \\ \text{und damit auch von } \Delta_r S^0}}{\approx} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_t}\right)\right)$$

für $T_t = 1000$ K: $\Delta_r H^0 = -247.82$ kJ/mol, $\Delta_r G^0 = -192.60$ kJ/mol

K_2 bei 1900 K aus K_2 bei 1000 K berechnen:

$$\frac{K(T_h)}{K(T_t)} \approx 7.39 \times 10^{-7} \quad K_{T(h)} = 8.49 \cdot 10^3 \Rightarrow 1.48 \cdot 10^{-11} \text{ bar } O_2$$

Tendenz: ΔH nimmt zu mit hoher T

→ $K_{T(h)}$ kleiner → $p(O_2)$ größer → Fehler geht in die zu erwartende Richtung.

Beispiel 2: Siedepunktserhöhung und Schmelzpunktserniedrigung

Vergleichen Sie die Schmelzpunktserniedrigungen beim Lösen von 50 g Glucose bzw. 50g Kochsalz in 1 kg Wasser. (Vor der Rechnung: Qualitative Abschätzung: wann ist der Effekt größer?) Wie ändert sich der Wert für 30 g Glucose in 1 kg Ethanol?

Lösung:

$$\Delta T_{\text{melt}} = b_B \cdot K_K$$

$$50 \text{ g Kochsalz in Wasser: } \Rightarrow b_2 = \frac{n_2}{m_L} = 2 \frac{m_2 / M_2}{m_L} = 2 \frac{50 \text{ g} / 58.44 \text{ g/mol}}{1 \text{ kg}} = 1.71 \text{ mol/kg}$$

mit $K_k = 1.86 \frac{\text{kgK}}{\text{mol}}$ aus Tabelle

Für 50g NaCl: $\Delta T_{\text{melt}} = 3.18^\circ\text{C}$

50 g Glukose in Wasser: analog, Glukose löst sich als 1 Teilchen(!) NaCl als 2

$$b_2 = \frac{n_2}{m_L} = \frac{m_2 / M_2}{m_L} = \frac{50 \text{ g} / 180.16 \text{ g/mol}}{1 \text{ kg}} = 0.278 \text{ mol/kg}$$

$M_2 = 180.16 \text{ g/mol} \Rightarrow b_2 = 0.278 \text{ mol/kg} \Rightarrow$ Für 50g Glucose: $\Delta T_{\text{melt}} = 0.52^\circ\text{C}$

30 g Glukose in Ethanol: $b_2 = 0.167 \text{ mol/kg}$

$$K_k(\text{f. Ethanol}) = \frac{R \cdot T_{\text{melt,L}}^2 \cdot M_L}{\Delta_{\text{melt}} H_L^0} = \frac{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot (159 \text{ K})^2 \cdot 46.07 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{4,931 \cdot 10^3 \text{ J/mol}} = 1,96 \frac{\text{kgK}}{\text{mol}}$$

Für 30 g Glukose in Ethanol: $\Delta T_{\text{melt}} = 0.33^\circ\text{C}$

Beispiel 3: Kinetische Gastheorie:

a) Bei 500°C und 932 mbar ist die Dichte von Schwefeldampf 3.71 g/L. Wie lautet die chemische Formel des Schwefelmoleküls bei diesen Bedingungen? ($M_S=32,066$ g/mol)

b) Wie viele Stöße führt ein einzelnes Argonatom bei 500 °C in 1 s aus, wenn der Gasdruck 1 bar beträgt? Gaskinetischer Stoßquerschnitt $\sigma_{Ar} \approx 0.36$ nm².

c) Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit von Atomen des Isotops ³He bei 298 K? Bei welcher Temperatur würden ⁴⁰Ar-Atome die gleiche mittlere Geschwindigkeit erreichen? (M ³He = 3,016 g/mol, M ⁴⁰Ar = 39.962 g/mol)

Lösungen:

a)

$$pV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{n}{m} \frac{m}{V} = \frac{1}{M(S_x)} \frac{m}{V} \quad \text{gesucht ist die Molmasse } M \text{ des Schwefelmoleküls } S_x. \text{ Vielfache der}$$

Masse des Schwefels (x) ergeben die chemische Formel des Schwefelmoleküls. $M(S)=32.066$ g/mol

$$p = \frac{1}{M(S_x)} \frac{m}{V} RT$$

$$M(S_x) = \frac{\frac{m}{V} RT}{p} \quad \text{Werte einsetzen:}$$

$$M(S_x) = \frac{3,71[\text{kg}/\text{m}^3] \cdot 8,314[\text{J}/\text{molK}] \cdot 773,15[\text{K}]}{93200[\text{Pa} = \text{J}/\text{m}^3]} = 0,2559 \text{ kg/mol} = 0,032066 \cdot 8$$

→ gesuchte Formel ist S₈

b)

$$Z = \sqrt{2} \sigma \bar{v} \frac{N}{V}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \rightarrow 639,7 \text{ m/s}$$

$$pV = NkT$$

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \rightarrow 9,368 \times 10^{24} \text{ Teilchen / m}^3$$

Stoßzahl $Z = 3,05 \times 10^9$ Stöße / s

c)

$$\bar{v}_{3He} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \rightarrow 1446,3 \text{ m/s}$$

Entweder obige Formel umformen auf $T = \dots$ oder Abkürzung:

$$\frac{T1}{M1} = \frac{T2}{M2} \rightarrow T2 = 3948,5 \text{ K}$$