

KARL-HEINZ NÄSER

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE RECHENAUFGABEN

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

Physikalisch-chemische Rechenaufgaben

Von Studiendirektor Karl-Heinz Näser

7., überarbeitete Auflage

Mit 13 Bildern



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig

Als Lehrbuch für die Ausbildung an Ingenieur- und Fachschulen der DDR anerkannt.

Berlin, März 1978

Minister für Hoch- und Fachschulwesen

7., überarbeitete Auflage

Copyright by VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963

Überarbeitete Auflage: © VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig, 1979

VLN 152-915/36/79

LSV: 1213

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Fachbuchdruck Naumburg (Saale)

Redaktionschluß: 1. 10. 1977

Bestell-Nr.: 541 020 6

DDR 18,50

In den Studienplänen der Ingenieurschulen für Chemie zur Ausbildung von Ingenieuren der Fachrichtung Laboratoriumstechnik und Technologie der Chemie ist das Lehrfach Allgemeine und Physikalische Chemie enthalten. In den neu erarbeiteten Ausbildungsplänen hat dieses Fach wesentlich an Bedeutung und Umfang gewonnen. Gleiches gilt für die Ausbildung der Fachlehrer für Chemie an den Pädagogischen Instituten und Hochschulen. Zur Unterstützung und Verbesserung des Unterrichts wurden vom VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig bisher drei Lehrbücher vom gleichen Autor entwickelt. Es handelt sich um

»Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure«

14. Auflage 1976

»Physikalisch-chemische Meßmethoden«

2. Auflage 1976 und

»Physikalisch-chemische Rechenaufgaben«

7. Auflage 1979.

Die Erfahrungen, die bei der Benutzung des erstgenannten Werkes im Unterricht und Selbststudium gemacht wurden, führten zur Herausgabe des vorliegenden Lehrbuches. Für den Studierenden und vor allem für den Fernstudenten, der sich erstmalig mit Problemen der Physikalischen Chemie beschäftigt, liegen die Schwierigkeiten dieses Faches in den rechnerischen Anwendungen physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten. Die Anzahl der Beispiele, die im Lehrbuch »Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure« einschließlich des Lösungsweges angeführt sind, ist zu gering. Als Ergänzung und als Möglichkeit zur Übung wurde daher das vorliegende Lehrbuch geschrieben.

Das gesamte Stoffgebiet wird in 5 Abschnitte unterteilt. Es werden behandelt:

1. Stoffliche Zustände der Materie
2. Chemische Gleichgewichtslehre
3. Chemische Thermodynamik
4. Elektrochemie
5. Reaktionskinetik und Photochemie

Jeder Abschnitt beginnt mit einer Zusammenstellung der verwendeten Größen, ihrer Formelzeichen und ihrer Maßeinheiten. Darauf folgen die Gleichungen, die zur Lösung der Rechenaufgaben benötigt werden. Auf die Ableitungen wurde aus methodischen Gründen verzichtet, da diese in dem obengenannten Lehrbuch enthalten sind. Jeder Abschnitt schließt mit einigen weiteren Übungsaufgaben, deren Lösungen am Ende angegeben sind. Das Buch schließt mit einem Tabellenanhang, der zur Berechnung der Übungsaufgaben und zur Lösung ähnlicher Probleme in der Praxis dienen soll.

In der vorliegenden 7. Auflage wurden alle Größen auf das ab 1980 verbindliche »Internationale Einheitensystem (SI)« umgestellt. Damit liegt in der DDR erstmalig ein Lehrbuch über Physikalisch-chemische Rechenaufgaben auf der Basis der neuen SI-Einheiten vor. Für die chemischen Bezeichnungen wurde die c-Schreibweise durchgehend angewendet.

Alle Anregungen aus dem Leserkreis, die zur Verbesserung dienen können, werden von Verlag und Verfasser jederzeit dankbar entgegengenommen. Dies gilt vor allem für die Bereitstellung praxisbezogener Beispiele. Meinen besonderen Dank möchte ich den Herren Prof. Dr. BITTRICH von der Technischen Hochschule »Carl Schorlemmer« Leuna-Merseburg, Dipl.-Chem. GRUHL und Dipl.-Chem. GEIER aussprechen, die mich durch ihre Hinweise und Anregungen bei der Arbeit unterstützt haben.

Der Verfasser

Inhaltsverzeichnis

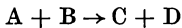
Einleitung	11
1. Stoffliche Zustände der Materie	19
1.1. Ideale Gase und Gasmischungen	19
1.1.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten . . .	19
1.1.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	19
1.1.3. Rechenaufgaben 1 bis 36	21
1.1.4. Übungsaufgaben 1 bis 40	52
1.2. Reale Gase	55
1.2.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten . . .	55
1.2.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	55
1.2.3. Rechenaufgaben 37 bis 47	58
1.2.4. Übungsaufgaben 41 bis 52	68
1.3. Flüssigkeiten, Lösungen und Mischungen	69
1.3.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten . . .	69
1.3.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	70
1.3.3. Rechenaufgaben 48 bis 80	73
1.3.4. Übungsaufgaben 53 bis 115	99
2. Chemische Gleichgewichtslehre	104
2.1. Gasgleichgewichte	104
2.1.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten . . .	104
2.1.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	104
2.1.3. Rechenaufgaben 81 bis 117	107
2.1.4. Übungsaufgaben 116 bis 158	146
2.2. Elektrolytgleichgewichte	149
2.2.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten . . .	149
2.2.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	150
2.2.3. Rechenaufgaben 118 bis 140	153
2.2.4. Übungsaufgaben 159 bis 200	172

3.	Chemische Thermodynamik	176
3.1.	Anwendungen des 1. Hauptsatzes	176
3.1.1.	Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten	176
3.1.2.	Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	176
3.1.3.	Rechenaufgaben 141 bis 167	180
3.1.4.	Übungsaufgaben 201 bis 230	202
3.2.	Anwendungen des 2. Hauptsatzes	205
3.2.1.	Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten	205
3.2.2.	Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	205
3.2.3.	Rechenaufgaben 168 bis 197	210
3.2.4.	Übungsaufgaben 231 bis 270	234
4.	Elektrochemie	240
4.1.	Elektromotorische Kräfte	240
4.1.1.	Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten	240
4.1.2.	Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	240
4.1.3.	Rechenaufgaben 198 bis 213	242
4.1.4.	Übungsaufgaben 271 bis 294	254
4.2.	Elektrolysen	257
4.2.1.	Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten	257
4.2.2.	Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	258
4.2.3.	Rechenaufgaben 214 bis 255	261
4.2.4.	Übungsaufgaben 295 bis 330	291
5.	Reaktionskinetik und Photochemie	295
5.1.	Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten	295
5.2.	Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen	295
5.3.	Rechenaufgaben 256 bis 270	299
5.4.	Übungsaufgaben 331 bis 370	313
6.	Lösungen der Übungsaufgaben	317
7.	Tabellen	335
	Atommassen in g mol^{-1}	335
	Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren	336

Alte Energiemaße und Umrechnungen	336
Konzentrationsumrechnungen	337
Kritische Daten und VAN-DER-WAALSSche Konstanten einiger Gase	338
Dampfdruck des Wassers	338
Ebullioskopische und kryoskopische Konstante	340
Dissoziationskonstanten	341
a) Anorganische Säuren	341
b) Anorganische Basen	341
c) Organische Säuren	341
d) Organische Basen	342
Löslichkeitsprodukte	343
Temperaturabhängigkeit der Molwärmen einiger Gase ($p = 101,3 \text{ kPa}$) . .	345
Molwärmen einiger Stoffe zwischen 300 K und 1200 K	346
Standardbildungsenthalpien und Standardentropien einiger Elemente bei 298 K und 101,3 kPa	347
Standardbildungsenthalpien und Standardentropien einiger anorganischer Verbindungen bei 298 K und 101,3 kPa	349
Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von Ionen bei 298 K und 101,3 kPa in ideal verdünnten wäßrigen Lösungen der Konzentration 1 mol l^{-1} ($f_a = 1$)	351
Standardbildungsenthalpien und Standardentropien einiger organischer Ver- bindungen bei 298 K und 101,3 kPa	352
Konventionelle chemische Konstanten	353
Standardpotentiale von Kationen bei 293 K, 101,3 kPa Druck in wäßrigen faktiven Lösungen	353
Standardpotentiale von Anionen bei 293 K, 101,3 kPa Druck, in wäßrigen faktiven Lösungen	354
Standardpotentiale von Ionenumladungen bei 293 K (gemessen mit Pt- Elektrode)	354
Standardpotentiale von Redoxsystemen bei 293 K	355
Ionenleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung bei 291 K	356
Literaturverzeichnis	357
Sachwörterverzeichnis	358

Einleitung

Bei der Betrachtung einer chemischen Reaktion interessieren wir uns zunächst für die Ausgangs- und Endstoffe, die in der chemischen Gleichung zusammengefaßt werden.



Es ist die Aufgabe der anorganischen und organischen Chemie, die chemischen Eigenschaften dieser Stoffe zu untersuchen und ihre Reaktionen durch die chemischen Gleichungen zu formulieren.

Die physikalische Chemie, als Bindeglied zwischen der Chemie und der Physik, hat vor allem folgende 6 Teilgebiete zu bearbeiten:

1. *Stoffliche Zustände der Materie*

Den Zustand eines Stoffes beschreiben wir durch Zustandsvariable (Druck, Volumen, Temperatur, Masse usw.), die meßbar sind oder die aus gemessenen Werten berechnet werden. Ihr Wert ist unabhängig vom Wege, auf dem der betreffende Zustand erreicht wurde. Die mathematische Verknüpfung der Zustandsvariablen liefert uns die thermische Zustandsgleichung des betrachteten Stoffes oder Systems. Beziehen wir die Energie als Zustandsvariable mit ein, so erhalten wir die thermodynamische Zustandsgleichung.

2. *Chemische Gleichgewichtslehre*

Es ist das Ziel jedes technologischen Prozesses, eine gegebene Ausgangsmenge möglichst restlos in das gewünschte Endprodukt umzusetzen. Die meisten Reaktionen führen aber zu einem Gleichgewichtszustand, dessen Lage von den äußeren Bedingungen abhängig ist. Durch Veränderungen dieser Faktoren besteht die Möglichkeit, die Mengenausbeute zu erhöhen und damit die Rentabilität des Verfahrens zu steigern.

3. *Chemische Thermodynamik*

Jede stoffliche Veränderung ist mit einer energetischen Veränderung verbunden. Wir teilen die chemischen Reaktionen deshalb in exotherme und endotherme ein, je nachdem, ob Energie frei oder verbraucht wird. Diese Energieänderungen sind entscheidend für den Verlauf eines chemischen und physikalischen Vorganges. Sie bestimmen auch die Möglichkeit und die Richtung einer Reaktion. Die Thermodynamik gestattet es, aus bestimmten Grundwerten die theoretische Mengenausbeute im voraus zu berechnen.

4. *Elektrochemie*

Aus der Physik wissen wir, daß man Energieformen ineinander umwandeln kann. Die Elektrochemie beschäftigt sich mit den Beziehungen zwischen elektrischer und

chemischer Energie. Bei einer exothermen Reaktion kann die frei werdende Energie als elektrische Energie auftreten (z. B. Akkumulator). Bei einer Elektrolyse erzwingen wir durch Einwirkung von elektrischer Energie auf eine Lösung oder eine Schmelze eine Reaktion, z. B. die Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff.

5. Reaktionskinetik

Neben dem stofflichen und energetischen Umsatz interessieren wir uns für den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion. Durch Verkürzung der Reaktionszeit, d. h. Erhöhung der Zeitausbeute, können alle zeitabhängigen Kosten, wie die Lohnkosten, gesenkt werden. Dies spielt vor allem bei den kontinuierlichen Prozessen eine entscheidende Rolle.

6. Photochemie

Die Aktivierungsenergie, die zur Auslösung einer chemischen Reaktion nötig ist, wird bei den photochemischen Vorgängen durch das Licht geliefert. Der erste Schritt ist dabei die Lichtabsorption, die auch durch Fremdstoffe (Sensibilisatoren) erfolgen kann, wobei diese die aufgenommene Energie an die Reaktionspartner weitergeben.

Neben diesen 6 Gebieten hat die physikalische Chemie noch eine Reihe weiterer, vor allem theoretischer Probleme zu lösen, mit denen wir uns aber im Rahmen dieses Lehrbuches nicht beschäftigen wollen. Die rechnerische Lösung der Aufgaben über die obigen 6 Fragenkomplexe wird in der gleichen Reihenfolge behandelt.

Die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten werden mathematisch durch die entsprechenden Gleichungen formuliert. So genügt der Druck eines idealen Gases der Gleichung

$$p = \frac{mRT}{Mv}$$

Die in der Gleichung enthaltenen Formelzeichen für die einzelnen Größen stehen stets für das Produkt aus einem Zahlenwert und einer Maßeinheit.

$$\text{Größe} = \text{Zahlenwert} \cdot \text{Maßeinheit}$$

Diese Gleichungen werden auch als Größengleichungen bezeichnet. Man muß also bei Berechnungen nicht nur den Zahlenwert, sondern auch die Maßeinheit einsetzen. An einem einfachen Beispiel soll dies gezeigt werden.

Beispiel:

12 g Stickstoff nehmen bei 22 °C ein Volumen von 10,5 l ein. Wie groß ist der Druck?

Lösung: Folgende Größen sind bekannt;

$$m = 12 \text{ g} \quad T = (273 + 22) \text{ K} = 295 \text{ K} \quad M = 28 \text{ g mol}^{-1} \quad v = 10,5 \text{ l}$$

Der Zahlenwert der allgemeinen Gaskonstanten R richtet sich nach den Maßeinheiten der übrigen Größen. Geben wir den Druck in kPa, das Volumen in l, die Masse in g und die Temperatur in K an, so ist $R = 8,315 \text{ kPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Wir setzen die gegebenen Werte in die obige Gleichung ein.

$$p = \frac{nRT}{Mv}$$

$$p = \frac{12 \text{ g} \cdot 8,315 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 295 \text{ K}}{28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 10,5 \text{ l}}$$

$$p = 100,12 \text{ kPa}$$

Der Druck beträgt 100,12 kPa.

In dem vorliegenden Lehrbuch wird von dieser Schreibweise aus folgenden Gründen Abstand genommen. Zunächst sind die Maßeinheiten aller Größen in dem obigen Beispiel durch den Zahlenwert der Gaskonstanten festgelegt. Ein Fehler kann beim Weglassen der Maßeinheiten, obwohl dies formal nicht richtig ist, nicht eintreten. Der Hauptgrund liegt aber in der Unübersichtlichkeit und großen Schreibarbeit bei komplizierten Gleichungen, wie sie z. B. bei der Berechnung des Volumens eines realen Gases auftreten. Zur Vereinfachung und Erleichterung wurden daher in allen Aufgaben die Maßeinheiten weggelassen und erst im Ergebnis angegeben. Zur Übung empfiehlt sich, einzelne Beispiele, wie die Übungsaufgaben, unter Mitschreiben aller Maßeinheiten zu lösen.

Gleichungen, in denen Logarithmen vorkommen, wie z. B. bei der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes, sind mathematisch nur dann sinnvoll, wenn es sich um den Logarithmus einer reinen Zahl handelt. Man muß also die vorkommende Größe stets durch die Maßeinheit teilen.

$$\lg p = \lg \frac{p}{1 \text{ kPa}} \quad (p \text{ in kPa})$$

In Gleichungen, in denen eine Kombination von Formelzeichen und numerischen Größen vorkommt, werden in der Regel zur Erhaltung der Übersichtlichkeit die Maßeinheiten der numerischen Größen weggelassen.

Beispiele:

$$T = 273,15 + t \quad (T \text{ in K, } t \text{ in } ^\circ\text{C}) \text{ und nicht}$$

$$T = 273,15 \text{ K} + t$$

$$C_p = (10,5 + 0,005 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ und nicht}$$

$$C_p = 10,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 0,005 T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

Grundlagen der Fehlerrechnung

Die Grundlage für die rechnerische Lösung einer physikalisch-chemischen Aufgabe sind Meßwerte, deren Zahlenwerte ungenau sind. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man eine Größe mehrmals mißt. Man wird feststellen, daß die Werte streuen. Die Ursachen für die Ungenauigkeiten sind sehr vielfältig. Es können *systematische Fehler* (Ungenauigkeit der Meßgeräte, mangelhafte Skaleneinteilung, schlechte Eichungen usw.) oder *zufällige Fehler* (Veränderungen der Umwelt, Ablesefehler, Schätzen von Zwischenwerten usw.) sein. Die Fehler der Meßwerte setzen sich bei der folgenden Berechnung fort und beeinflussen damit das Endergebnis. Man muß sich daher in der Praxis stets über die Genauigkeit eines Rechenergebnisses Gedanken machen. Die **Fehlerrechnung** und ihre Anwendung gehören zum Rüstzeug jedes Technikers, Ingenieurs und Ingenieurökonomen.

Ohne Ableitung (dies ist Aufgabe der Mathematik) soll hier die Rechenmethodik der Fehlerrechnung besprochen werden. Die Genauigkeit eines Meßwertes kann man aus der angegebenen Stellenzahl erkennen. Grundsätzlich ist die letzte angegebene Zahl unsicher. Bei dem obigen Beispiel ist das Volumen 10,5 l mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ l, denn das Volumen kann 10,54 l oder 10,45 l sein. Zwischen diesen Grenzen liegt der gemessene Wert. Bei einer Meßreihe ermittelt man zunächst das arithmetische Mittel (Summe der Einzelwerte/Zahl der Messungen)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

und die Fehler der Einzelmessungen (Differenz zwischen Meßwert und Mittelwert)

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}$$

Der mittlere Fehler der Einzelmessung oder die Standardabweichung bei n Messungen ergibt sich aus der Gleichung

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i^2}{n-1}}$$

Dieser Wert ist ein Kennzeichen für die Genauigkeit der Meßapparatur. Im Nenner steht nicht n , sondern $(n-1)$, da man aus einer Messung keinen Schluß auf die Genauigkeit des Meßinstrumentes ziehen kann.

Überwiegen bei einer Meßreihe die zufälligen Fehler gegenüber den systematischen Fehlern, so werden die Einzelwerte um den Mittelwert streuen. Damit ist aber der Mittelwert selbst ungenau. Den mittleren Fehler des Mittelwertes oder den Standardfehler berechnet man nach der Gleichung:

$$\bar{s}_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i^2}{n(n-1)}}$$

Dieser errechnete mittlere Fehler des Mittelwertes wird bei der Angabe des Meßwertes mit angeführt. Aus den beiden Gleichungen ergibt sich die wichtige ökonomische Frage, ob es billiger ist, mit einem kostspieligen Gerät wenige Messungen oder mit einem billigeren Gerät viele Messungen zu machen.

Eine weitere wichtige Größe der Fehlerrechnung ist der Vertrauensbereich des Mittelwertes. Man versteht darunter das Intervall, in dem der wahre Wert mit der gewählten statistischen Sicherheit P zu erwarten ist. In der Physik und in der Vermessungstechnik rechnet man allgemein mit der statistischen Sicherheit $P = 68,3\%$, in der Industrie mit 95% und in der Biologie mit $99,73\%$. Zur Berechnung des Vertrauensbereiches wird

der Standardfehler mit einem Faktor t multipliziert, wobei dieser von der Zahl der Messungen n und der geforderten statistischen Sicherheit abhängig ist.

t -Tabelle

n	$P = 68,3\%$	$P = 95\%$	$P = 99,73\%$
3	1,32	4,3	19,2
4	1,20	3,2	9,2
5	1,15	2,8	6,6
6	1,11	2,6	5,5
8	1,08	2,4	4,5
10	1,06	2,3	4,1
20	1,03	2,1	3,4
30	1,02	2,05	3,3

Der Vertrauensbereich des Mittelwertes beträgt

$$\bar{x} \pm t\bar{s}_x = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

Beispiel:

Bei der Messung des Gasvolumens mit einer Gasbürette erhielt man folgende Werte:

6,54 ml, 6,58 ml, 6,53 ml, 6,55 ml, 6,57 ml.

Wie lautet das Ergebnis der Messung?

Lösung: Wir berechnen zunächst das arithmetische Mittel der Meßwerte.

$$\bar{v} = \frac{6,54 + 6,58 + 6,53 + 6,55 + 6,57}{5} \text{ ml}$$

$$\bar{v} = 6,554 \text{ ml}$$

Wir legen uns eine Tabelle mit den Meßwerten, den Abweichungen vom Mittelwert (Meßwert minus Mittelwert) und den Quadraten dieser Abweichungen an:

Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt:

$$s = \pm \sqrt{\frac{0,00174}{4}} \text{ ml}$$

$$s = \pm 0,021 \text{ ml}$$

Der mittlere Fehler des Mittelwertes ist:

$$\bar{s}_x = \pm \frac{0,021}{\sqrt{5}} \text{ ml}$$

$$\bar{s}_x = \pm 0,009 \text{ ml}$$

v_i	Δv_i	Δv_i^2
6,54	-0,014	0,00020
6,58	+0,026	0,00068
6,53	-0,024	0,00058
6,55	-0,004	0,00002
6,57	+0,016	0,00026
		$\Sigma \Delta v_i^2 = 0,00174$

Das Ergebnis der Messung lautet: Das Volumen beträgt 6,55 ml $\pm$ 0,01 ml.

Das Verhältnis des absoluten Fehlers zum wirklichen Wert bzw. zum errechneten arithmetischen Mittel nennt man **relativen Fehler**. Er beträgt im obigen Beispiel:

$$\pm \frac{0,01}{6,55} = \pm 0,0015$$

Die Multiplikation mit 100 ergibt den prozentualen Fehler. Das Volumen wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,15 \%$ ermittelt.

Der Vertrauensbereich des Mittelwertes beträgt bei einer statistischen Sicherheit von 68,3 %

$$\begin{aligned} \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} &= (6,55 \pm 1,15 \cdot 0,01) \text{ ml} \\ &= (6,55 \pm 0,01) \text{ ml} \end{aligned}$$

Die physikalisch-chemischen Gesetze enthalten stets mehrere Meßgrößen, die nach den obigen Ausführungen mit Fehlern behaftet sind. Diese Fehler haben selbstverständlich einen Einfluß auf den Wert der zu berechnenden Größe. Man bezeichnet dies als **Fehlerfortpflanzung** und unterscheidet zwischen dem größten, dem mittleren, dem relativen und dem prozentualen Fehler.

Fehlerfortpflanzung für systematische Fehler

Zur Ermittlung des größten Fehlers einer aus mehreren Meßgrößen berechneten Größe wird die entsprechende Gleichung partiell nach den einzelnen fehlerhaften Größen differenziert und anschließend werden die Differentiale durch die Differenzen ersetzt. Für diese setzt man die absoluten Fehler der Messung ein und berechnet den größtmöglichen Fehler des Ergebnisses. Zur Vereinfachung empfiehlt es sich in vielen Fällen, die Ausgangsgleichung erst zu logarithmieren und diese dann partiell zu differenzieren. Auch hier ergibt das Verhältnis des größten Fehlers zum errechneten Wert den relativen Fehler bzw. nach Multiplikation mit 100 den prozentualen Fehler. Bei den Rechenaufgaben sind eine Reihe derartiger Berechnungen ausgeführt worden, die zur Erlernung der Rechenmethodik dienen sollen. Es wird besonders empfohlen, diese Aufgaben recht gründlich zu studieren und in der Praxis stets anzuwenden.

Liegt eine Funktion

$$z = f(x, y)$$

vor, so ergibt die partielle Differentiation

$$dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Für die Differentiale dx und dy setzen wir die absoluten Fehler der Meßwerte ein und erhalten so den größten Fehler:

$$\Delta z = \pm \left[\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \right]$$

Die Division mit dem errechneten Wert z ergibt den relativen Fehler:

$$\Delta z_{\text{rel}} = \pm \frac{\Delta z}{z}$$

Durch Multiplikation mit 100 erhalten wir den prozentualen Fehler.

Fehlerfortpflanzung für zufällige Fehler

Die Standardabweichung der Funktion $z = f(x, y)$, die man auch als den mittleren Fehler bezeichnet, ergibt sich aus dem GAUSS'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz. Betragen die Standardabweichungen s_x und s_y , so erhalten wir

$$s_z = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} s_x \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} s_y \right)^2}$$

Auch hier empfiehlt es sich oft, die Gleichung erst zu logarithmieren und dann die Differentiation auszuführen. Die einzelnen Glieder werden quadriert, addiert, und aus der Summe wird die Wurzel gezogen. Ein Beispiel soll den Rechengang bei den verschiedenen Fehlerarten veranschaulichen.

Beispiel:

Berechne im Anschluß an das erste Beispiel (Seite 12) den größten, den relativen, den prozentualen und den mittleren Fehler des Ergebnisses, wenn folgende Meßgenauigkeiten vorliegen:

$$\Delta m = \pm 0,1 \text{ g} \quad \Delta T = \pm 0,2 \text{ K} \quad \Delta v = \pm 0,05 \text{ l}$$

Lösung: Wir logarithmieren die allgemeine Zustandsgleichung:

$$\ln p = \ln m + \ln R + \ln T - \ln M - \ln v$$

Die partielle Differentiation nach m , T und v ergibt:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T} - \frac{dv}{v}$$

Die Differentiale werden durch die Differenzen ersetzt. Obwohl dies nicht exakt ist, wollen wir das Gleichheitszeichen beibehalten.

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta T}{T} - \frac{\Delta v}{v}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$\frac{\Delta p}{p} = \pm \frac{0,1}{12} \pm \frac{0,2}{295} \pm \frac{0,05}{10,5}$$

$$\frac{\Delta p}{p} = \pm (0,083 + 0,0006 + 0,0048)$$

$$\frac{\Delta p}{p} = \pm 0,088$$

Der relative Fehler des Druckes beträgt $\pm 0,088$ und der prozentuale Fehler $\pm 8,8\%$.

Zur Berechnung des größten Fehlers multiplizieren wir den relativen Fehler mit dem errechneten Wert.

$$\Delta p = \pm 0,088 \cdot 100,12 \text{ kPa}$$

$$\Delta p = \pm 8,81 \text{ kPa}$$

Der größte Fehler ist $\pm 8,81 \text{ kPa}$.

Bei der Berechnung des relativen Fehlers haben wir die Ausgangsgleichung logarithmiert und dann partiell nach den fehlerhaften Meßgrößen differenziert. Die Differentiale wurden durch die absoluten Fehler der Meßgrößen ersetzt. Zur Berechnung des mittleren Fehlers müssen wir die einzelnen Glieder quadrieren und aus der Summe die Wurzel ziehen:

$$\Delta p_M = \pm p \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2}$$

$$\Delta p_M = \pm 100,12 \sqrt{0,083^2 + 0,0006^2 + 0,0048^2} \text{ kPa}$$

$$\Delta p_M = \pm 100,12 \sqrt{6912,4 \cdot 10^{-6}} \text{ kPa}$$

$$\Delta p_M = \pm 8,29 \text{ kPa}$$

Der mittlere Fehler beträgt $\pm 8,29$ kPa.

Stets ist der mittlere Fehler kleiner als der größte Fehler. In unserem Beispiel ist der Unterschied zwischen beiden sehr gering, da der absolute Fehler der Masse bei weitem überwiegt und entscheidend für das Endergebnis ist.

Die konsequente Einführung und Anwendung der SI-Einheiten führt zu einer Reihe von Vereinfachungen, wie z. B. dem Wegfall der Umrechnungsfaktoren. Interessant ist die Tatsache, daß das mechanische Wärmeäquivalent, bzw. sein Zahlenwert (nicht der naturwissenschaftliche Inhalt), nicht mehr existiert.

Im Bereich der Chemischen Thermodynamik wurden alle Standardgrößen bisher auf den Standardzustand 1 atm und 25 °C bezogen. Der neue Standardzustand muß also jetzt 101,3 kPa und 298 K betragen. Die Abweichung von dem Zahlenwert 1 für den Druck führt im Bereich des 2. Hauptsatzes (Abschn. 3.2.) und der Elektrochemie (Abschn. 4.1.) zu besonderen Schwierigkeiten. Um diese Probleme zu lösen, wurde in diesen beiden Abschnitten (nicht in allen übrigen!) vorgeschlagen, die vorkommenden Partialdrücke mit dem konstanten Wert 101,3 kPa zu dividieren.

Eine generelle Lösung dieses Problems ist nur möglich, wenn ein neuer Standardzustand definiert wird und alle bisherigen Größen umgerechnet werden.

1. Stoffliche Zustände der Materie

1.1. Ideale Gase und Gasmischungen

1.1.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formel-	Maßeinheit
Druck	p	kPa
Volumen	v	l (oder ml), m ³
Molvolumen	V	l mol ⁻¹
Temperatur	t	°C
absolute Temperatur	T	K
Masse	m	g
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Molmasse ¹⁾	M	g mol ⁻¹
mittlere Molmasse	$\bar{M}$	g mol ⁻¹
Gaskonstante	R	kPa · l · mol ⁻¹ · K ⁻¹
Molenbruch	x	—
Dichte	ρ	g l ⁻¹ , kg m ⁻³
LOSCHMIDTSche Konstante	N	mol ⁻¹

1.1.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Zur Beschreibung des Zustandes eines Stoffes oder einer Mischung dienen die Zustandsvariablen. Es sind meßbare Größen, deren Wert unabhängig vom Wege ist, auf dem man den Zustand erreicht hat. Zur Beschreibung des Gaszustandes verwendet man die Zustandsvariablen Druck, Volumen, Temperatur und Masse. Die Temperatur wird stets in Kelvin (K) angegeben. Zur Umrechnung von Grad Celsius (t) in Kelvin (T) gilt die Gleichung

$$t = T - T_0 \quad \text{mit} \quad T_0 = 273,15 \text{ K} \quad (1)$$

Zur Berechnung der absoluten Temperatur verwenden wir den Wert 273, wenn die Temperatur ohne Dezimalstellen gemessen wurde. Bei Angabe von einer Dezimalstelle rechnen wir mit 273,2 und bei zwei Dezimalstellen mit 273,15.

Die mathematische Verknüpfung der obigen Zustandsvariablen lieferte die thermische Zustandsgleichung. Bei konstanter Masse erhält man:

$$\frac{pv}{T} = \frac{p_0 v_0}{T_0} \quad (2)$$

¹⁾ Die Molmasse ist zahlenmäßig gleich dem Molekulargewicht, besitzt aber die Maßeinheit g mol⁻¹m, während das Molekulargewicht als Vergleichszahl keine Maßeinheit hat. Das Molekulargewicht des Wassers beträgt 18, seine Molmasse ist 18 g mol⁻¹.

Der Index 0 soll den Zustand des Gases im Normzustand (i. N.) kennzeichnen.

$$p_0 = 101,325 \text{ kPa}$$

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$

$$v_0 = \text{Volumen i. N.}$$

Bei veränderlicher Masse lautet die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase:

$$pv = \frac{m}{M} RT \quad (3)$$

Das Verhältnis der Masse m des Gases zur Molmasse M ergibt die Molzahl (Stoff- oder Objektmenge) n .

$$n = \frac{m}{M} \quad (4)$$

Bei Einführung dieser Größe geht Gleichung (3) über in

$$pv = nRT \quad (5)$$

Das Molvolumen eines idealen Gases beträgt bei 101,325 kPa und 0°C

$$V_0 = \frac{v_0}{n} = 22,414 \text{ l mol}^{-1}$$

Die Stoff- bzw. Objektmenge eines Mols beträgt $6,023 \cdot 10^{23}$ elementare Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen usw.) Diese Anzahl nennt man nach ihrem Entdecker LOSCHMIDTSche Konstante.

Die in Gleichung (5) enthaltene universelle Gaskonstante R beträgt

$$R = 8,315 \text{ kPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Bei Anwendung der Gleichung (5) und dieses Zahlenwertes ist stets darauf zu achten, daß der Druck in kPa, das Volumen in l, die Temperatur in K und die Masse in g angegeben werden.

Zur Berechnung der Dichte (Masse je Volumeneinheit) dient die Gleichung

$$\varrho = \frac{m}{v} = \frac{M}{V} \quad (6)$$

Bei einer **idealen Gasmischung** ist das Gesamtvolumen gleich der Summe der Partialvolumina und der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke (Gesetz von J. DALTON):

$$v = v_1 + v_2 + \dots = \Sigma v_i$$

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \Sigma p_i$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots = \Sigma n_i$$

Die Zustandsgleichung für eine Gasmischung lautet:

$$pv = \sum n_i RT = \sum \frac{m_i}{\bar{M}_i} RT = \frac{m}{\bar{M}} RT \quad (7)$$

Darin bedeuten m die Gesamtmasse der Gasmischung und $\bar{M}$ die mittlere Molmasse.

$$\bar{M} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots \quad (8)$$

Für die Zusammensetzung einer Gasmischung kann man folgende Größen verwenden:

1. Volumenprozent: Anzahl Liter des Gases in 100 l Gasmischung
2. Massenprozent: Anzahl Gramm des Gases in 100 g Gasmischung.
3. Molprozent: Stoffmenge (Molzahl) des Gases in 100 mol Gasmischung. (Bei idealen Gasen ist die Angabe in Molprozent und Volumenprozent identisch.)
4. Molenbruch: Verhältnis der Stoffmenge (Molzahl) des Gases zur Summe der Stoffmengen (Molzahlen) der Gasmischung.

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum n_i} = \frac{p_1}{p} = \frac{v_1}{v} = \frac{\text{Vol. \%}}{100} = \frac{\text{Mol. \%}}{100} \quad (9)$$

Zur Umrechnung von Mol-% (c_M) in Massenprozent (c) und umgekehrt dienen die Gleichungen (s. Tab. 4 S. 355):

$$c_1 = \frac{c_{M,1} \bar{M}_1}{\sum c_{M,i} \bar{M}_i} \cdot 100 = \frac{x_1 \bar{M}_1}{\sum x_i \bar{M}_i} \cdot 100 = \frac{x_1 \bar{M}_1}{\bar{M}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$c_{M,1} = \frac{\frac{c_1}{\bar{M}_1}}{\sum \frac{c_i}{\bar{M}_i}} \cdot 100 = \frac{n_1}{\sum n_i} \cdot 100 = \frac{n_1 \bar{M}}{m} \cdot 100 \quad (11)$$

1.1.3. Rechenaufgaben

• 1. Aufgabe

Zur Verflüssigung von Ammoniak werden durch einen Kompressor $550 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Ammoniak von 50°C und 10^3 kPa geliefert. Wieviel m^3 flüssiges Ammoniak kann man daraus erhalten, wenn die Dichte $0,617 \text{ kg l}^{-1}$ beträgt?

Lösung: Es handelt sich hierbei um eine Zustandsänderung ohne Veränderung der Masse. Sie muß somit vor und nach der Verflüssigung gleich groß sein.

$$m_{\text{Gas}} = m_{\text{Fl.}}$$

Vor der Verflüssigung liegt Ammoniak gasförmig vor. Wir können die Masse mit Hilfe von Gleichung (3) berechnen.

$$m = \frac{pv\bar{M}}{RT}$$

Die Dichte ist gleich dem Verhältnis der Masse zum Volumen. Die Masse ist somit das Produkt aus Dichte und Volumen.

$$m_{\text{Fl.}} = \rho v_{\text{Fl.}}$$

Zur Unterscheidung der beiden Volumina im gasförmigen und flüssigen Zustand haben wir dem letzteren den Index »Fl.« gegeben. Zur Lösung der Aufgabe setzen wir die beiden Ausdrücke für die Masse gleich.

$$\frac{p v M}{R T} = \rho v_{\text{Fl.}}$$

$$\begin{aligned} \text{Zahlenwerte: } p &= 10^3 \text{ kPa} & v &= 550 \cdot 10^3 \text{ l} & M &= 17 \text{ g mol}^{-1} \\ T &= 323 \text{ K} & \rho &= 0,617 \cdot 10^3 \text{ g l}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{10^3 \cdot 550 \cdot 10^3 \cdot 17}{8,315 \cdot 323} = 0,617 \cdot 10^3 v_{\text{Fl.}}$$

$$v_{\text{Fl.}} = \frac{10^3 \cdot 550 \cdot 10^3 \cdot 17}{8,315 \cdot 323 \cdot 0,617 \cdot 10^3}$$

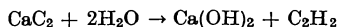
$$v_{\text{Fl.}} = 5\,642 \text{ l}$$

Das Volumen des flüssigen Ammoniaks beträgs 5,642 m³.

● 2. Aufgabe

Acetylen gewinnt man aus Calciumcarbid durch Umsetzung mit Wasser. Als Abrechnungsbasis dient ein Carbid, das 300 l kg⁻¹ Acetylen (i. N.) liefert. Berechne den Gehalt an Calciumcarbid!

Lösung: Bei chemischen Reaktionen wird man stets als erstes die chemische Gleichung formulieren.



Aus dieser Gleichung können wir entnehmen, daß aus 1 mol CaC₂ 1 mol C₂H₂ entsteht. Die Molzahlen der beiden Stoffe sind somit gleich.

$$n_{\text{CaC}_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

Die Molzahl kann man mit Gleichung (4) berechnen. Bei Gasen löst man Gleichung (5) nach n auf und erhält so die gesuchte Größe. Einfacher ist es, wenn das Volumen des Gases im Normzustand vorliegt. Das Molvolumen i. N. beträgt 22,4 l mol⁻¹. Die Molzahl ist somit das Verhältnis zwischen dem Volumen i. N. und 22,4 l mol⁻¹.

$$n = \frac{v_0}{V_0} = \frac{v_0}{22,4}$$

Beim Einsetzen der Werte erhalten wir:

$$\frac{m_{\text{CaC}_2}}{M_{\text{CaC}_2}} = \frac{v_0}{22,4}$$

$$\frac{m}{64,1} = \frac{300}{22,4}$$

$$m = \frac{300 \cdot 64,1}{22,4}$$

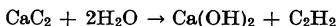
$$m = 858 \text{ g}$$

In 1 kg Carbid sind 858 g CaC_2 enthalten. Der Gehalt an Calciumcarbid beträgt 85,8%.

• 3. Aufgabe

Zur Erzeugung von 1 t 85 %igem Calciumcarbid benötigt man 3900 kWh. Berechne den Energieverbrauch für 1 m³ Acetylen i. N., wenn die Ausbeute 90 % beträgt!

Lösung: Die Reaktionsgleichung lautet wie bei der 2. Aufgabe:



Die Molzahlen der beiden Stoffe Calciumcarbid und Acetylen sind gleich groß.

$$n_{\text{CaC}_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

Es liegen 850 kg Calciumcarbid vor, von denen 90 % reagieren. Die umgesetzte Menge beträgt somit $850 \cdot 0,9$ kg.

$$\frac{m_{\text{CaC}_2}}{M_{\text{CaC}_2}} = \frac{v_0}{22,4}$$

Wenn wir die Masse in kg einsetzen, erhalten wir das Volumen in m³.

$$\frac{850 \cdot 0,9}{64,1} = \frac{v_0}{22,4}$$

$$v_0 = \frac{850 \cdot 0,9 \cdot 22,4}{64,1}$$

$$v_0 = 267,33 \text{ m}^3$$

Zur Erzeugung von 267,33 m³ Acetylen benötigt man 3900 kWh. Die Energiemenge für 1 m³ beträgt

$$W = \frac{3900}{267,33}$$

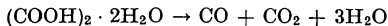
$$W = 14,58 \text{ kWh m}^{-3}$$

Für 1 m³ Acetylen i. N. benötigt man 14,58 kWh.

• 4. Aufgabe

Für Unterrichtsversuche sollen 5 l Kohlenmonoxid bei 20 °C und 99,98 kPa aus Oxalsäure dargestellt werden. Wieviel g krist. Oxalsäure $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind mindestens dazu erforderlich?

Lösung: Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser.



Aus der Reaktionsgleichung können wir erkennen, daß die Molzahlen der Oxalsäure und des Kohlenmonoxids gleich groß sein müssen.

$$n_{\text{Ox.}} = n_{\text{CO}}$$

Die Molzahl der Oxalsäure berechnen wir mit Gleichung (4) und die des Kohlenmonoxids mit Gleichung (5).

$$\frac{m_{\text{Ox.}}}{M_{\text{Ox.}}} = \frac{pv}{RT}$$

Es sind folgende Größen bekannt:

$$M_{\text{Ox.}} = 126 \text{ g mol}^{-1} \quad p = 99,98 \text{ kPa} \quad v = 5 \text{ l} \quad T = 293 \text{ K}$$

Gesucht ist die Masse der Oxalsäure. Wir setzen die bekannten Größen ein und lösen nach der Unbekannten $m_{\text{Ox.}}$ auf.

$$\frac{m_{\text{Ox.}}}{126} = \frac{99,98 \cdot 5}{8,315 \cdot 293}$$

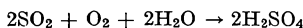
$$m_{\text{Ox.}} = 25,85 \text{ g}$$

Zur Darstellung des Kohlenmonoxids benötigt man 25,85 g krist. Oxalsäure.

• 5. Aufgabe

Wieviel Liter 5 N Schwefelsäure ($\rho = 1,15 \text{ g ml}^{-1}$) kann man aus 250 m³ eines Röstgases erhalten, das bei 275 °C und 200 kPa 5,5 Vol.-% Schwefeldioxid enthält? Die Verluste betragen 9,0 %.

Lösung: Die Reaktionsgleichung für die Darstellung von Schwefelsäure lautet:



Die vorkommenden Zwischenprodukte sind zur Lösung der Aufgabe ohne Interesse. Aus der Gleichung können wir entnehmen, daß die Molzahlen der Schwefelsäure und des Schwefeldioxids gleich groß sind.

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{SO}_2}$$

Zur Lösung dieser Gleichung dienen wiederum die Gleichungen (4) und (5).

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{pv}{RT}$$

1 l einer 5 N Schwefelsäure enthält $5 \cdot 49,05$ g Schwefelsäure, da die Äquivalentmasse $49,05 \text{ g val}^{-1}$ beträgt. In einem Volumen v (in l) sind somit $5 \cdot 49,05 \cdot v$ g enthalten.

Da die Verluste 9 % betragen, können nur 91 % der Schwefeldioxidmenge umgesetzt werden. Das Volumen Schwefeldioxid, das an der Reaktion teilgenommen hat, beträgt $250 \cdot 0,055 \cdot 0,91 \cdot 10^3$ l. In die Zustandsgleichung (5) muß das Volumen in l eingesetzt werden.

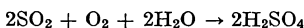
$$\begin{aligned} \frac{5 \cdot 49,05 v}{98,1} &= \frac{200 \cdot 250 \cdot 0,055 \cdot 0,91 \cdot 10^3}{8,315 \cdot 548} \\ v &= \frac{200 \cdot 250 \cdot 0,055 \cdot 0,91 \cdot 10^3 \cdot 98,1}{8,315 \cdot 548 \cdot 5 \cdot 49,05} \\ v &= 219,7 \text{ l} \end{aligned}$$

Es können 219,7 l 5 N Schwefelsäure erhalten werden.

• 6. Aufgabe

Zur Darstellung von Schwefelsäure wird ein Röstgas mit einem Gehalt von 6,25 Vol.-% Schwefeldioxid verwendet. Wieviel m^3 dieses Röstgases sind zur Darstellung von 200 l 96 %iger Schwefelsäure ($\rho = 1,84 \text{ g ml}^{-1}$) erforderlich? Die Temperatur des Röstgases beträgt 250°C , der Druck 111,5 kPa und die Ausbeute 90 %.

Lösung: Wir haben hier die gleiche Reaktion wie in Aufgabe 5 vor uns.



Daraus folgt wiederum:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{SO}_2}$$

Zunächst betrachten wir die Masse der Schwefelsäure. 1 l besitzt auf Grund der angegebenen Dichte die Masse 1840 g und enthält 96 % Schwefelsäure. Dies sind $1840 \cdot 0,96 \text{ g l}^{-1}$. Die 200 l enthalten somit $200 \cdot 1840 \cdot 0,96$ g Schwefelsäure.

$1 \text{ m}^3 (= 1000 \text{ l})$ des Röstgases enthält 62,5 l SO_2 , wovon 90 % reagieren. Bei einem Volumen v sind dies $62,5 \cdot 0,9 \cdot v \cdot 10^{-3}$ l Schwefeldioxid.

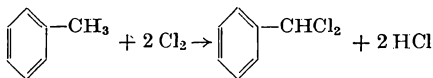
$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} &= \frac{pv}{RT} \\ \frac{200 \cdot 1840 \cdot 0,96}{98,1} &= \frac{111,5 \cdot 62,5 \cdot 0,9 v \cdot 10^{-3}}{8,315 \cdot 523} \\ v &= \frac{200 \cdot 1840 \cdot 0,96 \cdot 8,315 \cdot 523}{98,1 \cdot 111,5 \cdot 62,5 \cdot 0,9 \cdot 10^{-3}} \\ v &= 2,497 \cdot 10^6 \text{ l} \\ v &= 2497 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Die benötigte Menge Röstgas beträgt 2497 m^3 .

• 7. Aufgabe

Wieviel m³ Chlor 20 °C von und 100 kPa benötigt man zur Herstellung von 15 kg Benzalchlorid aus Toluol, wenn mit einem Überschuß von 60 % gearbeitet werden soll?

Lösung: Unter Einwirkung von Licht kann man Toluol mit Chlor in der Seitenkette zu Benzalchlorid chlorieren.



Die chemische Gleichung zeigt, daß die Molzahlen des Chlors und des Benzalchlorids sich wie 2 : 1 verhalten.

$$n_{\text{Cl}_2} : n_{\text{B}} = 2 : 1$$

oder

$$n_{\text{Cl}_2} = 2n_{\text{B}}$$

Wir wenden wiederum die Gleichung (4) und (5) an und berechnen zunächst das theoretische Volumen.

$$\begin{aligned} \frac{pv}{RT} &= \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{B}}} \cdot 2 \\ \frac{100 \, v}{8,315 \cdot 293} &= \frac{2 \cdot 15000}{161} \\ v &= \frac{2 \cdot 15000 \cdot 8,315 \cdot 293}{161 \cdot 100} \\ v &= 4539 \, \text{l} \end{aligned}$$

Da mit einem Überschuß von 60 % gearbeitet werden soll, sind noch 60 % dieses Volumens hinzugegeben, d. h., das Ergebnis ist mit 1,6 zu multiplizieren.

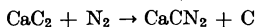
$$\begin{aligned} v &= 4539 \cdot 1,6 \\ v &= 7263 \, \text{l} \\ v &= \mathbf{7,263 \, m^3} \end{aligned}$$

Für die Chlorierung müssen 7,263 m³ Chlor eingesetzt werden.

• 8. Aufgabe

Aus 1 t Calciumcarbid mit 88,5 % CaC₂ soll durch Umsatz mit Stickstoff Calciumcyanamid dargestellt werden. Wieviel m³ Luft (mit 78,1 Vol.-% Stickstoff) sind theoretisch anzuwenden, wenn die Lufttemperatur 22 °C und der Druck 106,4 kPa betragen?

Lösung: Im VEB Düngemittelkombinat Piesteritz stellt man nach diesem Verfahren Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) her, das Ausgangsmaterial für wichtige Düngemittel und Plaste ist.



Die Molzahlen des Calciumcarbids und des Stickstoffs sind nach der Gleichung gleich groß.

$$n_{N_2} = n_{CaC_2}$$

Wenn wir die Masse des Calciumcarbids in kg einsetzen, erhalten wir das Volumen des Stickstoffs in m³. Die Umrechnungsfaktoren dieser beiden Maßeinheiten in g bzw. l kürzen sich heraus.

1 m³ Luft enthält 0,781 m³ Stickstoff. Bei einem Volumen v (in m³) sind dies $v \cdot 0,781$ m³ Stickstoff.

$$\frac{p v_{N_2}}{RT} = \frac{m_{CaC_2}}{M_{CaC_2}}$$

$$\frac{106,4 \cdot 0,781 v}{8,315 \cdot 295} = \frac{885}{64,1}$$

$$v = \frac{885 \cdot 8,315 \cdot 295}{64,1 \cdot 106,4 \cdot 0,781}$$

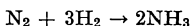
$$v = 407,5 \text{ m}^3$$

Es sind 407,5 m³ Luft für die Reaktion erforderlich.

● 9. Aufgabe

Wieviel m³ Luft (mit 78,1 Vol.-% Stickstoff) von 20 °C und 121,6 kPa sind zur Darstellung von 150 t Ammoniak erforderlich, wenn mit einem Überschuß von 6 % Stickstoff gearbeitet wird?

Lösung: Ammoniak gewinnt man im VEB Leuna Werke »Walter Ulbricht« nach dem HABER-BOSCH-Verfahren aus Stickstoff und Wasserstoff.



Die Molzahlen des Stickstoffs und Ammoniaks verhalten sich wie 1 : 2.

$$n_{N_2} : n_{NH_3} = 1 : 2$$

oder

$$2 n_{N_2} = n_{NH_3}$$

Wir setzen die Masse des Ammoniaks in kg ein und erhalten dann das Stickstoffvolumen in m³.

$$2 \frac{p v_{N_2}}{RT} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}$$

$$\frac{2 \cdot 121,6 v_{N_2}}{8,315 \cdot 293} = \frac{150 \cdot 10^3}{17}$$

$$v_{N_2} = \frac{150 \cdot 10^3 \cdot 8,315 \cdot 293}{17 \cdot 2 \cdot 121,6}$$

Da mit einem Überschuß von 6 % gearbeitet wird, muß dieses Volumen mit 1,06 multipliziert werden. Wir erhalten so das Volumen des Stickstoffs. Dieses müssen wir auf Luftvolumen umrechnen. Luft enthält 78,1 Vol.-% Stickstoff. Durch Multiplikation mit 100/78,1 erhalten wir das gesuchte Volumen.

$$v_{\text{Luft}} = \frac{150 \cdot 10^3 \cdot 8,315 \cdot 293 \cdot 1,06}{17 \cdot 2 \cdot 121,6} \cdot \frac{100}{78,1}$$

$$v_{\text{Luft}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ m}^3$$

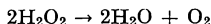
Zur Darstellung von 150 t Ammoniak werden $1,2 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ Luft benötigt.

• 10. Aufgabe

25 ml einer Wasserstoffperoxidlösung lieferten bei der Zersetzung mit Platin 125 ml Sauerstoff von 15 °C und 102,7 kPa.

Wieviel g Wasserstoffperoxid waren in 1 l der Lösung enthalten?

Lösung: Wasserstoffperoxid zersetzt sich unter dem katalytischen Einfluß von Platin in Sauerstoff und Wasser.



Die Molzahl des Wasserstoffperoxids verhält sich zu der des Sauerstoffs wie 2 : 1.

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1$$

Oder

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2n_{\text{O}_2}$$

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} = 2 \frac{pV}{RT}$$

Bei Anwendung von 1 l Lösung würden wir die 40fache Menge Sauerstoff erhalten, d. h. $40 \cdot 125 \text{ ml}$. Wir setzen dieses Volumen in die obige Gleichung ein.

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{34} = \frac{2 \cdot 102,7 \cdot 40 \cdot 125 \cdot 10^{-3}}{8,315 \cdot 288}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2 \cdot 102,7 \cdot 40 \cdot 125 \cdot 10^{-3} \cdot 34}{8,315 \cdot 288}$$

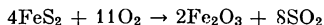
$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 14,6 \text{ g}$$

1 l der Lösung enthält 14,6 g Wasserstoffperoxid.

• 11. Aufgabe

Berechne die Ausbeute in %, wenn bei der Darstellung von Schwefeldioxid aus 10 t Pyrit mit 80 % FeS_2 bei 200 °C und 152 kPa 3030 m^3 Schwefeldioxid erhalten werden!

Lösung: Beim Rösten von Pyrit mit Luft oder Sauerstoff erhält man Schwefeldioxid, das zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird.



Für die Lösung der Aufgabe ist es gleichgültig, ob dabei Eisen(II)-oxid oder Eisen(III)-oxid entsteht. Für die Molzahlen erhält man die Proportion:

$$n_{\text{FeS}_2} : n_{\text{SO}_2} = 4 : 8$$

oder

$$2n_{\text{FeS}_2} = n_{\text{SO}_2}$$

Wir berechnen das Volumen des Schwefeldioxids, das man bei 100%iger Ausbeute erhalten würde, und vergleichen diesen Wert mit dem tatsächlichen Volumen. Man kann auch die Menge FeS_2 berechnen, die zur Darstellung von 3030 m^3 Schwefeldioxid benötigt wird. Das Ergebnis ist in beiden Fällen gleich.

$$2 \frac{m_{\text{FeS}_2}}{M_{\text{FeS}_2}} = \frac{pv}{RT}$$

$$\frac{2 \cdot 10000 \cdot 0,8}{120,0} = \frac{152 v}{8,315 \cdot 473}$$

$$v = \frac{2 \cdot 10000 \cdot 0,8 \cdot 8,315 \cdot 473}{152 \cdot 120,0}$$

$$v = 3450 \text{ m}^3$$

Die Ausbeute beträgt somit:

$$\eta = \frac{3030}{3450} \cdot 100$$

$$\eta = 87,8 \%$$

Die Ausbeute an Schwefeldioxid beträgt 87,8%.

• 12. Aufgabe

Durch Brombenzol leitet man bei 30°C so lange Luft hindurch, bis ein Gasometer von 20 l Inhalt mit dem Gasgemisch gefüllt ist. Dabei nimmt die Masse des Brombenzols um $0,95 \text{ g}$ ab. Berechne den Partialdruck des Brombenzoldampfes in kPa !

Lösung: Beim Durchleiten von Luft durch Brombenzol wird ein Teil mitgerissen und verbleibt als Dampf in der Luft. Diese Brombenzolköle verursachen durch ihre Stöße auf die Wandung einen Druck, den man Partialdruck nennt. Er ist gleich dem Druck, der sich einstellen würde, wenn diese Moleküle in dem betreffenden Volumen allein vorliegen würden. Unter der Annahme, daß die Brombenzolköle sich wie ein ideales Gas verhalten, können wir die Zustandsgleichung anwenden.

$$pv = \frac{m}{M} RT$$

$$p = \frac{mRT}{Mv}$$

Es ist bekannt:

$$\begin{aligned} m &= 0,95 \text{ g} & T &= 303 \text{ K} \\ M &= 157,0 \text{ g mol}^{-1} & v &= 20 \text{ l} \end{aligned}$$

Wir setzen diese Größen und die Gaskonstante ein:

$$p = \frac{0,95 \cdot 8,315 \cdot 303}{157,0 \cdot 20}$$

$$p = 0,762 \text{ kPa}$$

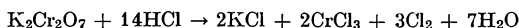
Der Partialdruck des Brombenzoldampfes beträgt 0,762 kPa.

• 13. Aufgabe

Für chemische Versuche soll in einem Laboratorium Chlor aus $x\%$ iger Chlorwasserstoffsäure mit Kaliumdichromat bei der Temperatur t und dem Druck p dargestellt werden. Wieviel g der Chlorwasserstoffsäure sind bei einer Ausbeute von $y\%$ anzuwenden?

$$\text{Beispiel: } x = 35\% \quad y = 80\% \quad v = 10 \text{ l Chlor} \quad p = 100 \text{ kPa} \quad t = 20^\circ\text{C}$$

Lösung: Kaliumdichromat ist ein starkes Oxydationsmittel und oxydiert Chlorwasserstoff zu Chlor und Wasser.



In dieser Gleichung interessiert uns nur das Verhältnis des Chlorwasserstoffs zum Chlor.

$$n_{\text{HCl}} : n_{\text{Cl}_2} = 14 : 3$$

oder

$$3 n_{\text{HCl}} = 14 n_{\text{Cl}_2}$$

$$3 \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = 14 \frac{pv}{RT}$$

Beträgt die Masse der $x\%$ igen Chlorwasserstoffsäure m , so enthält diese $0,01 xm$ Chlorwasserstoff. In obige Gleichung ist diese Masse des Chlorwasserstoffs einzusetzen.

$$3 \frac{0,01 xm}{M_{\text{HCl}}} = 14 \frac{pv}{RT}$$

$$m = \frac{14}{3 \cdot 0,01} \cdot \frac{pvM_{\text{HCl}}}{RTx}$$

Dies wäre die benötigte Menge bei einer 100% igen Ausbeute. Da die Ausbeute nur $y\%$ beträgt, ist das Ergebnis noch mit $0,01 y$ zu dividieren.

$$m = \frac{14}{3 \cdot 0,01^2} \cdot \frac{pvM_{\text{HCl}}}{RTxy}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein und erhalten:

$$m = \frac{14 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 36,5}{3 \cdot 0,01^2 \cdot 8,315 \cdot 293 \cdot 35 \cdot 80}$$

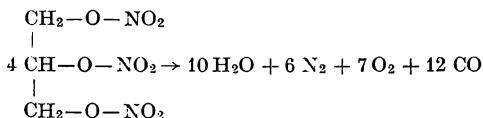
$$m = 249 \text{ g}$$

Zur Darstellung von 10 l Chlor sind 249 g 35% ige Chlorwasserstoffsäure erforderlich.

• 14. Aufgabe

Welchen Druck erzeugt Glycerintrinitrat bei der Explosion, wenn die Temperatur auf 2600°C ansteigt? Die Dichte beträgt $1,596\text{ g ml}^{-1}$. Bei der Explosion entstehen Kohlenmonoxid, Stickstoff, Wasser und Sauerstoff.

Lösung: Die Gleichung für den Zerfall lautet:



Die 4 entstehenden Gase verhalten sich gleich, so daß wir sie als Summe betrachten können. Aus 4 mol Glycerintrinitrat entstehen somit 35 mol Gase.

$$n_{\text{G1}} : n_{\text{Gase}} = 4 : 35$$

oder

$$35 n_{\text{G1}} = 4 n_{\text{Gase}}$$

$$35 \frac{m_{\text{G1}}}{M_{\text{G1}}} = 4 \frac{p v}{R T}$$

Als Ausgangsmenge wählen wir 1 l. Dies sind auf Grund der Dichte 1596 g Glycerintrinitrat. Da die Explosion in einem geschlossenen Raum erfolgt, ist das Volumen der Gase 1 l.

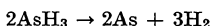
$$\begin{aligned} \frac{35 \cdot 1596}{227} &= \frac{4 p \cdot 1}{8,315 \cdot 2873} \\ p &= \frac{35 \cdot 1596 \cdot 8,315 \cdot 2873}{4 \cdot 227} \\ p &= 1,47 \cdot 10^6 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Die Gase erzeugen einen Druck von $1,47 \cdot 10^6\text{ kPa}$. Dabei wurde die thermische Dissoziation der entstehenden Gase nicht berücksichtigt. Außerdem gelten bei diesen sehr hohen Drücken die Gleichungen für ideale Gase nicht mehr. Auf diesem außerordentlich hohen Druck beruht die zerstörende Wirkung dieses Sprengstoffes.

• 15. Aufgabe

Arsin AsH_3 zerfällt beim Erhitzen in Arsen und Wasserstoff. Wieviel l Arsin von 18°C und 100 kPa sind nötig, um 10 l Wasserstoff von 40°C und $101,3\text{ kPa}$ zu erhalten?

Lösung: Die chemische Gleichung für diese thermische Dissoziation lautet:



Das Verhältnis der Molzahlen beträgt:

$$n_{\text{AsH}_3} : n_{\text{H}_2} = 2 : 3$$

oder

$$3n_{\text{AsH}_3} = 2n_{\text{H}_2}$$

Wir haben hier zwei Gase vor uns, für die wir die Zustandsgleichung anwenden können. Zur Unterscheidung wollen wir den beiden Zuständen den Index 1 bzw. 2 geben.

$$3 \frac{p_1 v_1}{R T_1} = 2 \frac{p_2 v_2}{R T_2}$$

Die gegebenen Zahlenwerte werden in diese Gleichung eingesetzt.

$$\frac{3 \cdot 100 \cdot v_1}{8,315 \cdot 291} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10}{8,315 \cdot 313}$$

$$v_1 = \frac{2 \cdot 10 \cdot 291}{313 \cdot 3 \cdot 100}$$

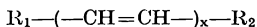
$$v_1 = 6,20 \text{ l}$$

Es sind 6,20 l Arsin erforderlich.

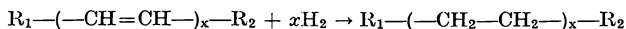
● 16. Aufgabe

Eine ungesättigte organische Verbindung mit der Molmasse 148 g mol^{-1} wird katalytisch hydriert. Wieviel Doppelbindungen enthielt das Molekül, wenn für 0,345 g der Verbindung 224 ml Wasserstoff von 20°C und $101,3 \text{ kPa}$ verbraucht wurden?

Lösung: Durch Hydrierung und Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffes kann man die Zahl der Doppelbindungen ermitteln. Wir wollen der unbekannten Verbindung die Formel



geben, wobei x die Zahl der Doppelbindungen darstellt. Selbstverständlich muß es sich nicht um konjugierte Doppelbindungen handeln. Die Gleichung für die Hydrierung lautet:



Die Anzahl der Wasserstoffmoleküle ist somit gleich der Anzahl der Doppelbindungen. Das Verhältnis der Molzahlen beträgt:

$$n_{\text{Olef.}} : n_{\text{H}_2} = 1 : x$$

oder

$$x n_{\text{Olef.}} = n_{\text{H}_2}$$

$$x \frac{m_{\text{Olef.}}}{M_{\text{Olef.}}} = \frac{p v}{R T}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein und lösen nach x auf.

$$\frac{x \cdot 0,345}{148} = \frac{101,3 \cdot 0,224}{8,315 \cdot 293}$$

$$x = \frac{101,3 \cdot 0,224 \cdot 148}{8,315 \cdot 293 \cdot 0,345}$$

$$x = 4$$

Die Verbindung enthält 4 Doppelbindungen. Die nächste Aufgabe wäre es, die Lage der Doppelbindungen im Molekül zu erforschen und so die Strukturformel aufzustellen.

Betrachten wir zusammenfassend die ersten 16 Beispiele, so können wir zur Lösung derartiger Aufgaben folgenden allgemeinen Weg festhalten.

1. Formulierung der chemischen Gleichung.
2. Berechnung des Molzahlverhältnisses der beiden Stoffe. Die Molzahlen verhalten sich stets wie die Koeffizienten der chemischen Gleichung.
3. Berechnung der Molzahlen mit Hilfe der Gleichungen (4) und (5). Dabei ist stets auf die richtigen Maßeinheiten zu achten (Druck in kPa, Masse in g, Volumen in l und Temperatur in K). Wird die Masse in kg angegeben, so erhalten wir das Volumen in m³.
4. Berücksichtigung der Ausbeute bzw. des Überschusses.
5. Auflösung der Gleichung nach der gesuchten Größe.

● 17. Aufgabe

Zur Bestimmung der Molmasse einer organischen Flüssigkeit wird ein Glaskolben mit Luft, mit Wasser und mit der verdampften Substanz gewogen. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

Glaskolben mit Luft	$m_1 = 25,795 \text{ g}$
Glaskolben mit Substanz	$m_2 = 26,243 \text{ g}$
Glaskolben mit Wasser	$m_3 = 125,8 \text{ g}$

Barometerstand 101,3 kPa, Lufttemperatur 20 °C, Badtemperatur 100 °C, Dichte der Luft bei 0 °C und 101,3 kPa 1,293 g l⁻¹.

Berechne die Molmasse der Flüssigkeit!

Lösung: Zur Berechnung der Molmasse benötigen wir neben Druck und Temperatur die Masse und das Volumen. Das Volumen ergibt sich aus der Differenz zwischen der ersten und dritten Wägung:

$$m_3 - m_1 = (m_K + m_W) - (m_K + m_L) = 125,8 \text{ g} - 25,795 \text{ g} = 100,005 \text{ g} = m_W - m_L$$

Die Masse der Luft kann man gegenüber dem Wasser vernachlässigen. Da die Dichte des Wassers 1 g ml⁻¹ beträgt, erhalten wir so das Volumen des Glaskolbens.

$$v = 0,100 \text{ l}$$

Zur Berechnung der Masse der Substanz müssen wir die Masse des Glaskolbens kennen. 1 l hat i. N. die Masse 1,293 g. Das Volumen i. N. beträgt:

$$v_0 = \frac{p_1 v_1 T_0}{p_0 T_1} = \frac{101,3 \cdot 0,1 \cdot 273}{101,3 \cdot 293} \text{ l} = 0,093 \text{ l}$$

Die Masse der Luft ist somit:

$$m_L = v_0 \rho = 0,093 \cdot 1,293 \text{ g} = 0,120 \text{ g}$$

Für die Masse des Kolbens erhält man:

$$m_K = m_1 - m_L = 25,795 \text{ g} - 0,120 \text{ g} = 25,675 \text{ g}$$

und für die Masse der Substanz:

$$m_S = m_2 - m_K = 26,243 \text{ g} - 25,675 \text{ g} = 0,568 \text{ g}$$

Damit haben wir alle benötigten Angaben.

$$p = 101,3 \text{ kPa} \quad v = 0,1 \text{ l} \quad T = 373 \text{ K} \quad m_S = 0,568 \text{ g}$$

Wir lösen Gleichung (3) nach M auf und setzen die obigen Werte ein.

$$M = \frac{mRT}{pv}$$

$$M = \frac{0,568 \cdot 8,315 \cdot 373}{101,3 \cdot 0,1}$$

$$M = 173,9 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Molmasse der Flüssigkeit beträgt 174 g mol^{-1} .

Das in dieser Aufgabe behandelte Verfahren zur Bestimmung der Molmasse stammt von DUMAS und dient für leicht verdampfbare Flüssigkeiten. Nähere Einzelheiten über die Durchführung siehe Lehrbuch „Physikalisch-chemische Meßmethoden“, Abschn. 1.1.1.

● 18. Aufgabe

Zur Bestimmung der Dichte von Kohlendioxid wird ein Glasballon, mit Kohlendioxid, mit Wasser und mit Luft gefüllt, gewogen. Es ergaben sich bei 20°C und 100 kPa folgende Werte:

Glasballon mit Luft	$m = 72,4553 \text{ g}$
Glasballon mit Kohlendioxid	$m_2 = 72,6591 \text{ g}$
Glasballon mit Wasser	$m_3 = 397,5 \text{ g}$

Die Dichte der Luft beträgt i. N. $1,293 \text{ g l}^{-1}$. Berechne die Dichte von Kohlendioxid bei 0°C und $101,3 \text{ kPa}$!

Lösung: Das Volumen des Glasballons erhalten wir aus der Differenz zwischen der 3. und der 1. Wägung:

$$m_3 - m_1 = 397,5 \text{ g} - 72,4553 \text{ g} = 325,0447 \text{ g}$$

Da die Dichte des Wassers 1 g ml^{-1} beträgt und die Masse der Luft gegenüber der des Wassers vernachlässigt werden kann, beträgt das Volumen $0,325 \text{ l}$.

Dies sind im Normzustand:

$$v_0 = \frac{p_1 v_1 T_0}{p_0 T_1} = \frac{100 \cdot 0,325 \cdot 273}{101,3 \cdot 293} \text{ l}$$

$$v_0 = 0,299 \text{ l}$$

Die Masse der Luft beträgt somit:

$$m_L = v_0 \varrho = 0,299 \cdot 1,293 \text{ g} = 0,3864 \text{ g}$$

und die Masse des Glasballons:

$$m_G = m_1 - m_L = 72,4553 \text{ g} - 0,3864 \text{ g} = 72,0689 \text{ g}$$

Für die Substanz erhält man:

$$m_{\text{CO}_2} = m_2 - m_G = 72,6591 \text{ g} - 72,0689 \text{ g} = 0,5902 \text{ g}$$

Die Dichte ist das Verhältnis der Masse zum Volumen.

$$\varrho = \frac{m}{v_0} = \frac{0,5902}{0,299} \text{ g l}^{-1}$$

$$\varrho = 1,974 \text{ g l}^{-1}$$

Die Dichte des Kohlendioxids beträgt i. N. $1,974 \text{ g l}^{-1}$.

• 19. Aufgabe

Ein Behälter von 10 m^3 Inhalt enthält Wasserstoff bei 22°C und 100 kPa . Bei konstantem Druck wird erhitzt, wobei 140 l Wasserstoff über Wasser von 22°C (Dampfdruck des Wassers $2,64 \text{ kPa}$) aufgefangen werden. Wie hoch ist die Endtemperatur im Behälter?

Lösung: Wenn man ein Gas bei konstantem Druck erwärmt, muß sich das Volumen vergrößern. Das überschüssige Volumen Wasserstoff wurde in einem 2. Behälter über Wasser aufgefangen. Da ohne Verluste gearbeitet wurde, muß die Molzahl des Wasserstoffes am Anfang und am Ende gleich geblieben sein. Am Ende verteilt sich der Wasserstoff auf zwei Behälter

$$n = n_1 + n_2$$

oder

$$\frac{p v}{R T} = \frac{p_1 v_1}{R T_1} + \frac{p_2 v_2}{R T_2}$$

In dieser Gleichung können wir die Gaskonstante R auf beiden Seiten kürzen.

Ausgangszustand: $10 \text{ m}^3, 100 \text{ kPa}, 295 \text{ K}$

Gefäß 1: $10 \text{ m}^3, 100 \text{ kPa}, T \text{ in K}$

Gefäß 2: $0,14 \text{ m}^3, (100 - 2,64) \text{ kPa}, 295 \text{ K}$

Da auf beiden Seiten der Gleichung die gleichen Größen stehen, können wir gleich mit m^3 rechnen.

$$\frac{100 \cdot 10}{295} = \frac{100 \cdot 10}{T} + \frac{97,3 \cdot 0,14}{295}$$

Wir multiplizieren die Gleichung mit dem Hauptnenner $295 T$:

$$100 \cdot 10 \cdot T = 100 \cdot 10 \cdot 295 + 97,36 \cdot 0,14 \cdot T$$

$$T = \frac{100 \cdot 10 \cdot 295}{100 \cdot 10 - 97,36 \cdot 0,14}$$

$$T = 299 \text{ K}$$

Der Wasserstoff wurde auf 299 K bzw. 26 °C erwärmt.

● 20. Aufgabe

Luft enthält 78,08 Vol.-% Stickstoff, 20,95 Vol.-% Sauerstoff, 0,94 Vol.-% Argon und 0,03 Vol.-% Kohlendioxid.

Berechne die Zusammensetzung in Massenprozent!

Lösung: Bei idealen Gasen ist Vol.-% = Mol.-%. Zur Umrechnung der Konzentrationsangaben benutzen wir Gleichung (10):

$$c_1 = \frac{x_1 M_1}{\sum x_i M_i} \cdot 100$$

Es sind somit jeweils die Produkte Molenbruch mal Molmasse zu berechnen und anschließend zu addieren. Das Verhältnis der Einzelergebnisse zur Summe multipliziert mit 100 ergibt die Massenprozente.

Stickstoff:	0,7808 · 28	=	21,8624
Sauerstoff:	0,2095 · 32	=	6,7040
Argon:	0,0094 · 39,9	=	0,3751
Kohlendioxid:	0,0003 · 44	=	0,0132
			Σ $x_i M_i$ = 28,9547

Die Massenprozente betragen:

$$c_{N_2} = \frac{21,8624}{28,9547} \cdot 100 = 75,505 \%$$

$$c_{O_2} = \frac{6,7040}{28,9547} \cdot 100 = 23,153 \%$$

$$c_{Ar} = \frac{0,3751}{28,9547} \cdot 100 = 1,296 \%$$

$$c_{CO_2} = \frac{0,0132}{28,9547} \cdot 100 = 0,046 \%$$

Luft besteht aus 75,51 % Stickstoff, 23,15 % Sauerstoff, 1,30 % Argon und 0,05 % Kohlendioxid.

Die Werte verändern sich gegenüber den Vol.-% etwas zugunsten der Bestandteile mit der größeren Molmasse.

● 21. Aufgabe

Beim Rösten von Pyrit mit Luft im Überschuß erhielt man ein Röstgas folgender Zusammensetzung:

25,2 kg Schwefeldioxid, 15,6 kg Sauerstoff, 100,4 kg Stickstoff und 1,5 kg Wasser.

Berechne die Zusammensetzung in Vol.-%!

Lösung: Wir setzen voraus, daß sich die Gasmischung wie eine ideale verhält. Dann ist Vol.-% gleich Mol.-%. Nach Gleichung (11) gilt:

$$c_{M,1} = \frac{n_1}{\sum n_i} \cdot 100 \quad \text{mit} \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

Für die Molzahlen erhalten wir:

$$\begin{aligned}n_{\text{SO}_2} &= \frac{25200}{64,1} = 393,14 \\n_{\text{O}_2} &= \frac{15600}{32} = 487,50 \\n_{\text{N}_2} &= \frac{100400}{28} = 3585,71 \\n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{1500}{18} = 83,33 \\ \hline \sum n_i &= 4549,68\end{aligned}$$

Die Volumenprocente der vier Bestandteile betragen:

$$\begin{aligned}c_{\text{M,SO}_2} &= \frac{393,14}{4549,68} \cdot 100 = 8,64 \text{ Vol.-%} \\c_{\text{M,O}_2} &= \frac{487,50}{4549,68} \cdot 100 = 10,72 \text{ Vol.-%} \\c_{\text{M,N}_2} &= \frac{3585,71}{4549,68} \cdot 100 = 78,81 \text{ Vol.-%} \\c_{\text{M,H}_2\text{O}} &= \frac{83,33}{4549,68} \cdot 100 = 1,83 \text{ Vol.-%}\end{aligned}$$

Das Röstgas besteht aus 8,64 Vol.-% Schwefeldioxid, 10,72 Vol.-% Sauerstoff, 78,81 Vol.-% Stickstoff und 1,83 Vol.-% Wasser.

• 22. Aufgabe

Ein Generatorgas hat die Zusammensetzung 25,6 Vol.-% Kohlenmonoxid, 12,1 Vol.-% Wasserstoff, 2,5 Vol.-% Methan, 0,3 Vol.-% Äthylen, 0,6 Vol.-% Schwefelwasserstoff, 6,7 Vol.-% Kohlendioxid und 52,2 Vol.-% Stickstoff.

Berechne die mittlere Molmasse!

Lösung: Die mittlere Molmasse können wir mit Gleichung (8) aus den Molenbrüchen und den Molmassen der einzelnen Bestandteile berechnen.

$$\bar{M} = \sum x_i M_i = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots$$

Die Molenbrüche sind bei idealen Gasen gleich dem 100sten Teil der Vol.-% nach Gleichung (9).

$$x_1 = \frac{\text{Vol.-%}}{100}$$

Die mittlere Molmasse beträgt somit:

$$\begin{aligned}\bar{M} &= 0,256 \cdot 28 + 0,121 \cdot 2 + 0,025 \cdot 16 + 0,003 \cdot 28 + 0,006 \cdot 34,1 + \\ &\quad + 0,067 \cdot 44 + 0,522 \cdot 28 \\ \bar{M} &= 7,168 + 0,242 + 0,4 + 0,084 + 0,205 + 2,948 + 14,616 \\ \bar{M} &= 25,663 \text{ g mol}^{-1} \\ \bar{M} &\approx 25,7 \text{ g mol}^{-1}\end{aligned}$$

Da die Einzelmolmassen nur auf eine Stelle nach dem Komma angegeben werden, gilt dies natürlich auch für die mittlere Molmasse.

Die mittlere Molmasse des Generatorgases beträgt $25,7 \text{ g mol}^{-1}$.

● 23. Aufgabe

Der Wassergehalt eines Präparates soll von $8,5\%$ auf $1,2\%$ herabgesetzt werden. Welches Volumen Luft von 60°C und $101,3 \text{ kPa}$ ist hierzu erforderlich, wenn sich die Luft mit Wasserdampf sättigt und $12,5 \text{ kg}$ zu trocknen sind?

Dampfdruck des Wassers bei 60°C $19,92 \text{ kPa}$.

Lösung: Wir müssen zunächst die Menge Wasser berechnen, die durch die Trocknung aus dem Präparat entfernt werden muß.

Am Anfang enthält das Präparat $8,5\%$ Wasser. Dies sind in Gramm

$$12500 \cdot 0,085 \text{ g} = 1062,5 \text{ g}$$

Die trockene Substanz hat somit eine Masse von

$$12500 \text{ g} - 1062,5 \text{ g} = 11437,5 \text{ g}$$

Diese Menge verändert sich bei der Trocknung nicht, sie beträgt am Ende $98,8\%$ der Gesamtmasse. Die restlichen $1,2\%$ sind Wasser. Es sind dies in Gramm

$$\frac{11437,5 \cdot 1,2}{98,8} \text{ g} = 138,9 \text{ g}$$

Verdampft werden somit:

$$1062,5 \text{ g} - 138,9 \text{ g} = 923,6 \text{ g}$$

Diese Wassermenge liegt am Ende als Wasserdampf in der Luft vor. Zur Berechnung des Gesamtvolumens benutzen wir die allgemeine Zustandsgleichung (3).

$$p = 19,92 \text{ kPa} \quad m = 923,6 \text{ g} \quad T = 333 \text{ K} \quad M = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

$$v = \frac{mRT}{Mp} = \frac{923,6 \cdot 8,315 \cdot 333}{18 \cdot 19,92} \text{ l}$$

$$v = 7132 \text{ l}$$

Das Gesamtvolumen beträgt 7132 l . Es setzt sich aus dem Volumen der Luft und dem Volumen des Wasserdampfes zusammen. Für das Luftvolumen erhalten wir:

$$\frac{v_{\text{Luft}}}{v} = \frac{p_{\text{Luft}}}{p}$$

$$v_{\text{Luft}} = \frac{101,3 - 19,92}{101,3} \cdot 7132 \text{ l}$$

$$v_{\text{Luft}} = 5729 \text{ l}$$

Zur Trocknung des Präparates sind 5729 l trockene Luft erforderlich.

• 24. Aufgabe

Zur Rückgewinnung von Benzol wird ein mit Benzol gesättigter Luftstrom bei 20 °C und 101,3 kPa komprimiert und wieder auf 20 °C abgekühlt. Welchen Druck muß man anwenden, um eine Ausbeute von 75 % zu erreichen?

Dampfdruck von Benzol bei 20 °C ist 4,67 kPa.

Lösung: Durch die Kompression tritt eine Erwärmung ein. Es ist deshalb nötig, die Gasmischung wieder abzukühlen, um die Ausgangstemperatur zu erhalten. Da die Temperatur am Anfang und am Ende gleich groß ist, muß auch der Dampfdruck des Benzols gleich geblieben sein.

Nach dem Gesetz von DALTON ist der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke. Der Partialdruck der Luft ist somit die Differenz zwischen dem Gesamtdruck und dem Partialdruck des Benzols.

$$\text{Am Anfang: } p_B = 4,67 \text{ kPa} \quad p_L = 96,63 \text{ kPa}$$

$$\text{Am Ende: } p_B = 4,67 \text{ kPa} \quad p_L = p - 4,67 \text{ kPa}$$

Nach Gleichung (9) verhalten sich die Partialdrücke zweier Gase wie die Molzahlen. Für den Ausgangszustand erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{n_B}{n_L} = \frac{4,67}{96,63}$$

Am Ende soll die Molzahl des Benzols um 75 % abgenommen haben, sie beträgt dann nur noch 0,25 n_B .

Wir erhalten damit die zweite Gleichung:

$$\frac{0,25 n_B}{n_L} = \frac{4,67}{p - 4,67}$$

Die beiden Gleichungen werden dividiert:

$$0,25 = \frac{4,67 \cdot 96,63}{4,67 (p - 4,67)}$$

$$p - 4,67 = \frac{96,63}{0,25}$$

$$p = 391 \text{ kPa}$$

Die mit Benzol gesättigte Luft ist auf 391 kPa zu komprimieren.

• 25. Aufgabe

Welche Ausbeute würde man bei der Kondensation der mit Benzol gesättigten Luft erhalten, wenn man von 20 °C und 101,3 kPa auf -12,5 °C bei 101,3 kPa abkühlt?

Der Dampfdruck des Benzols bei -12,5 °C ist 1,33 kPa.

Wieviel g Benzol könnte man aus 50 m³ Gasmischung von 20 °C und 101,3 kPa gewinnen?

Lösung: Die Partialdrücke der beiden Komponenten betragen

$$\begin{array}{ll} \text{am Anfang: } p_B = 4,67 \text{ kPa} & p_L = 96,63 \text{ kPa} \\ \text{am Ende: } p_B = 1,33 \text{ kPa} & p_L = 99,97 \text{ kPa} \end{array}$$

Die Summe muß immer 101,3 kPa ergeben. Wie bei der 24. Aufgabe können wir für das Verhältnis der Molzahlen zwei Gleichungen aufstellen.

$$\frac{n_{B,\text{Anf.}}}{n_{\text{Luft}}} = \frac{4,67}{96,63} \qquad \frac{n_{B,\text{Ende}}}{n_{\text{Luft}}} = \frac{1,33}{99,97}$$

Wir dividieren die beiden Gleichungen:

$$\frac{n_{B,\text{Ende}}}{n_{B,\text{Anf.}}} = \frac{1,33 \cdot 96,63}{99,97 \cdot 4,67}$$

$$n_{B,\text{Ende}} = 0,276 n_{B,\text{Anf.}}$$

Am Ende sind noch 27,6% der Ausgangsmenge vorhanden, die Ausbeute beträgt 72,4%.

Zur Berechnung der Benzolmenge wenden wir die Zustandsgleichung an.

$$p = 4,67 \text{ kPa} \qquad v = 50000 \text{ l} \qquad T = 293 \text{ K} \qquad M = 78,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = \frac{pvM}{RT} = \frac{4,67 \cdot 50000 \cdot 78,1}{8,315 \cdot 293} = 7478 \text{ g}$$

Davon werden 72,4% kondensiert: Dies sind:

$$m = 7478 \cdot 0,724$$

$$m = 5414 \text{ g}$$

Aus 50 m³ Gasmischung können 5,414 kg Benzol gewonnen werden.

• 26. Aufgabe

Bei 25 °C und 100 kPa wird ein Kolben von 2 l Inhalt mit Sauerstoff gefüllt. In dem Kolben befinden sich 5 g festes Iod. Es wird nach dem Verschließen auf 450 °C erhitzt, wobei alles Iod verdampft. Berechne den Enddruck im Kolben!

Lösung: Nach dem Erhitzen haben wir eine Gasmischung vor uns. Die Gesamtmolzahl ergibt sich aus der Molzahl des Sauerstoffs und der Molzahl des Iods.

$$\sum n = n_{O_2} + n_{I_2}$$

Wir berechnen die Molzahlen und setzen diese in obige Gleichung ein. Für die Gesamtmolzahl dient Gleichung (7), für die Molzahl des Sauerstoffs Gleichung (5) und für die Molzahl des Jods Gleichung (4).

$$\sum n = \frac{p_2 v}{RT_2} = \frac{p_2 \cdot 2}{8,315 \cdot 723}$$

$$n_{O_2} = \frac{p_1 v}{RT_1} = \frac{100 \cdot 2}{8,315 \cdot 298}$$

$$n_{I_2} = \frac{m}{M} = \frac{5}{253,8}$$

Einsetzen dieser Gleichungen:

$$\frac{p_2 \cdot 2}{8,315 \cdot 723} = \frac{100 \cdot 2}{8,315 \cdot 298} + \frac{5}{253,8}$$

Auflösen nach dem gesuchten Enddruck:

$$p_2 = \frac{8,315 \cdot 723}{2} \left(\frac{100 \cdot 2}{8,315 \cdot 298} + \frac{5}{253,8} \right)$$

$$p_2 = 301,8 \text{ kPa}$$

Der Enddruck nach dem Erhitzen auf 450 °C beträgt 301,8 kPa.

• 27. Aufgabe

In ein mit Luft gefülltes Einschmelzrohr von 150 ml Inhalt wird Aceton bei 20 °C und 101,3 kPa eingefüllt. Das Rohr wird verschlossen und auf 350 °C erhitzt. Wieviel g Aceton darf man einfüllen, wenn der Druck höchstens 5065 kPa betragen darf?

Lösung: Nach dem Gesetz von DALTON ist der Gesamtdruck einer Gasmischung gleich der Summe der Partialdrücke.

$$p = p_{\text{Luft}} + p_{\text{Aceton}}$$

Den Partialdruck der Luft berechnen wir mit Gleichung (2):

$$p_{\text{Luft}} = \frac{p_1 T_2}{T_1}$$

wobei der Index 1 für den Ausgangszustand und der Index 2 für den Endzustand gilt.

Wir erhalten somit:

$$5065 = \frac{p_1 T_2}{T_1} + \frac{mRT}{Mv}$$

$$5065 = \frac{101,3 \cdot 623}{293} + \frac{m \cdot 8,315 \cdot 623}{58 \cdot 0,15}$$

$$m = \frac{58 \cdot 0,15}{8,315 \cdot 623} \left(5065 - \frac{623 \cdot 101,3}{293} \right)$$

$$m = 8,14 \text{ g}$$

Das Einschmelzrohr darf höchstens mit 8,14 g Aceton gefüllt werden.

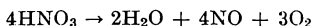
Diese Berechnung muß man bei allen derartigen Versuchen vorher durchführen, damit beim Erhitzen keine Explosion eintritt. Dabei muß berücksichtigt werden, ob die gebildeten Gase thermisch beständig sind oder ob eine Dissoziation eintritt. Bei ein tretendem Zerfall erhöht sich die Molzahl und dadurch auch der Druck. In der obigen Berechnung wurde das Volumen des flüssigen Acetons vernachlässigt. Es handelt sich somit um eine Näherungslösung.

• 28. Aufgabe

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes einer organischen Verbindung füllt man ein Einschmelzrohr (Volumen 100 ml) mit reiner Salpetersäure (Dichte 1,5 g ml⁻¹). Die

enthaltene Luft hat bei 22 °C einen Druck von 101,3 kPa. Das Rohr wird nach dem Zuschmelzen auf 300 °C erhitzt. Wieviel ml Salpetersäure darf man höchstens einfüllen, wenn der Druck 5065 kPa nicht übersteigen darf? Die Salpetersäure soll in Wasser, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff dissoziieren.

Lösung: Für die thermische Dissoziation der Salpetersäure erhalten wir die Gleichung:



Aus 4 mol Salpetersäure entstehen somit 9 mol Gase. Die Molzahlen verhalten sich wie 4 : 9.

$$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{Gase}}} = \frac{4}{9} \quad n_{\text{Gase}} = \frac{9}{4} n_{\text{HNO}_3}$$

Der Gesamtdruck muß gleich der Summe der Partialdrücke sein.

$$p = p_{\text{Luft}} + p_{\text{Gase}}$$

$$5065 = \frac{p_1 T_2}{T_1} + \frac{nRT}{v} \quad \text{mit } n_{\text{Gase}} = \frac{9}{4} n_{\text{HNO}_3} = \frac{9}{4} \frac{m}{M}$$

$$5065 = \frac{101,3 \cdot 573}{295} + \frac{9m \cdot 8,315 \cdot 573}{4 \cdot 0,1 \cdot 63}$$

$$m = \frac{4 \cdot 0,1 \cdot 63}{9 \cdot 8,315 \cdot 573} \left(5065 - \frac{573}{295} \cdot 101,3 \right)$$

$$m = 2,861 \text{ g}$$

Das Volumen der Salpetersäure ergibt sich aus dem Verhältnis der Masse zur Dichte.

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{2,861}{1,5}$$

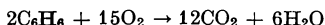
$$v = 1,91 \text{ ml}$$

Man darf höchstens 1,91 ml Salpetersäure einfüllen.

● 29. Aufgabe

In einem geschlossenen Gefäß mit 4 l Sauerstoff wird 1 g Benzol vollständig verbrannt. Berechne den Enddruck bei 300 °C, wenn am Anfang der Druck 126,6 kPa und die Temperatur 0 °C betragen!

Lösung: Bei der Verbrennung von Benzol entsteht Kohlendioxid und Wasser.



Aus der Gleichung können wir entnehmen, daß bei der Verbrennung aus 2 mol Benzol 18 mol Gase entstehen. Da sich alle Gase gleich verhalten, braucht man keinen Unterschied zwischen den Gasarten zu machen.

$$\frac{n_{\text{Benzol}}}{n_{\text{Gase}}} = \frac{2}{18} \quad n_{\text{Gase}} = 9n_{\text{Benzol}}$$

Die Molzahl des Sauerstoffs ergibt sich aus der Differenz zwischen der Ausgangsmenge und dem Verbrauch.

$$n_{\text{Ant.}} = \frac{v_0}{22,4} \quad v_0 = \frac{pv}{p_0} = \frac{126,6 \cdot 4}{101,3} = 5$$

Verbrauch an Sauerstoff:

$$\frac{n_{\text{Verbr.}}}{n_{\text{Benzol}}} = \frac{15}{2} \quad n_{\text{Verbr.}} = 7,5 n_{\text{Benzol}}$$

Sowohl für den Verbrauch an Sauerstoff als auch für die Molzahl der entstandenen Gase benötigt man die Molzahl des Benzols:

$$n_{\text{Benzol}} = \frac{m}{M} = \frac{1}{78,1}$$

Wir erhalten für den Enddruck:

$$p = \frac{RT}{v} (n_{\text{O}_2} + n_{\text{Gase}}) = \frac{8,315 \cdot 573}{4} \left(\frac{5}{22,4} - \frac{7,5}{78,1} + \frac{9}{78,1} \right)$$

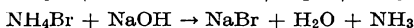
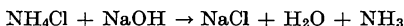
$$p = 289 \text{ kPa}$$

Nach der Verbrennung herrscht in dem Gefäß ein Druck von 289 kPa.

• 30. Aufgabe

8 g eines Gemisches von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid lieferten beim Erhitzen mit Natronlauge 2,8 l Ammoniak von 101,3 kPa und 20 °C. Berechne die Zusammensetzung des Gemisches in Massenprozent!

Lösung: Natronlauge ist eine wesentlich stärkere Base als Ammoniak, so daß letztere beim Erhitzen aus ihren Salzen ausgetrieben wird.



Ein Teil des gebildeten Ammoniaks stammt aus dem Ammoniumchlorid und der Rest aus dem Ammoniumbromid. Da jedes Molekül der beiden Salze ein Molekül Ammoniak liefert, muß die Gesamt molzahl des Ammoniaks gleich der Summe der Molzahlen der beiden Ausgangsstoffe sein.

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}} + n_{\text{NH}_4\text{Br}}$$

Beträgt die Masse des Ammoniumchlorids m , so verbleiben für das Ammoniumbromid $(8 \text{ g} - m)$, da die Summe der beiden 8 g beträgt. Die Molzahl des Ammoniaks berechnen wir mit der allgemeinen Zustandsgleichung.

$$\frac{pv}{RT} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} + \frac{m_{\text{NH}_4\text{Br}}}{M_{\text{NH}_4\text{Br}}}$$

$$\frac{101,3 \cdot 2,8}{8,315 \cdot 293} = \frac{m}{53,5} + \frac{8 - m}{97,9}$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit $53,5 \cdot 97,9$:

$$\frac{53,5 \cdot 97,9 \cdot 2,8 \cdot 101,3}{8,315 \cdot 293} = 97,9 \, m + 428 - 53,5 \, m$$

$$609,8 = 44,4 \, m + 428$$

$$m = 4,09 \, g$$

Umrechnung in Massenprozent:

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{4,09}{8} \cdot 100$$

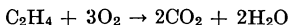
$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 51,1 \, \%$$

Die Mischung besteht aus 51,1 % Ammoniumchlorid und 48,9 % Ammoniumbromid.

• 31. Aufgabe

Eine Gasmischung von Äthylen und Luft ($\frac{1}{5}$ Sauerstoff und $\frac{4}{5}$ Stickstoff) wird bei 20°C zur Explosion gebracht. Berechne die Zusammensetzung der Ausgangsmischung in Massenprozent vor der Explosion, wenn nach der Abkühlung auf 20°C der Druck von 101,3 kPa auf 97,0 kPa gesunken ist! (Der Dampfdruck des Wassers bei 20°C ist 2,3 kPa).

Lösung: Bei der Verbrennung von Äthylen entstehen Kohlendioxid und Wasser.



Aus der chemischen Gleichung können wir entnehmen, daß bei einem Formelumsatz aus 4 mol (Äthylen und Sauerstoff) 2 mol Kohlendioxid entstehen. Das entstandene Wasser brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da es flüssig ist und damit keinen Einfluß auf den Gesamtdruck hat. Bei einem Formelumsatz nimmt somit die Molzahl um 2 ab. Dieser Abnahme steht eine Abnahme des Druckes von 101,3 kPa auf 94,7 kPa ($97,0 \, \text{kPa} - 2,3 \, \text{kPa}$) gegenüber.

$$\Delta n = 2 \, \text{mol} \quad \Delta p = 6,6 \, \text{kPa}$$

Aus der Gleichung können wir weiterhin entnehmen, daß die Molzahl des Äthylens halb so groß ist wie die Abnahme der Molzahl. Beträgt die Molzahl des Äthylens n , so verbrauchen diese $3n$ Sauerstoff und bilden $2n$ Kohlendioxid. Die Abnahme der Molzahl beträgt somit

$$n + 3n - 2n = 2n$$

d. h., sie ist doppelt so groß wie die Molzahl des Äthylens, die n betrug.

Wir wissen andererseits, daß der Partialdruck eines Gases proportional der Molzahl ist. Wenn die Molzahl des Äthylens halb so groß wie die Abnahme der Molzahl ist, muß der Partialdruck des Äthylens halb so groß wie die Druckabnahme sein.

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\Delta p}{\Delta n} n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{6,6}{2} \cdot 1 = 3,3$$

Zur Berechnung der Molprozente benutzen wir Gleichung (9):

$$c_{M, C_2H_4} = \frac{p_{C_2H_4}}{p} \cdot 100 = \frac{3,3}{101,3} \cdot 100 = 3,3 \text{ Mol-}\%$$

Die restlichen 96,7 Mol-% verteilen sich auf Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 1 : 4.

Die Mischung besteht somit aus 3,3 Mol-% Äthylen, 77,4 Mol-% Stickstoff und 19,3 Mol-% Sauerstoff.

Zur Umrechnung in Massenprozent müssen nach Gleichung (10) diese Werte mit der Molmasse multipliziert werden.

$$\begin{array}{lcl} \text{Äthylen:} & 3,3 \cdot 28 = & 92,4 \\ \text{Stickstoff:} & 77,4 \cdot 28 = & 2167,2 \\ \text{Sauerstoff:} & 19,3 \cdot 32 = & 617,6 \\ \hline \Sigma c_{M,i} M_i = & & 2877,2 \end{array}$$

Für die Massenprozente der drei Bestandteile erhalten wir die Gleichungen:

$$c_{C_2H_4} = \frac{92,4}{2877,2} \cdot 100 = 3,2 \%$$

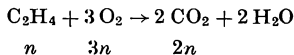
$$c_{N_2} = \frac{2167,2}{2877,2} \cdot 100 = 75,3 \%$$

$$c_{O_2} = \frac{617,6}{2877,2} \cdot 100 = 21,5 \%$$

Die Gasmischung besteht aus 3,2 % Äthylen, 75,3 % Stickstoff und 21,5 % Sauerstoff.

Zur Lösung derartiger Aufgaben können wir auch einen anderen Weg einschlagen. Die Molzahl der Gasmischung soll vor der Reaktion n_0 betragen und die des Äthylens n .

Durch die chemische Reaktion nimmt die Molzahl des Sauerstoffs um $3n$ ab und die des Kohlendioxids um $2n$ zu.



Die Gesamtmolzahl nach der Reaktion beträgt somit:

$$n_0 - n_{C_2H_4} - n_{O_2} + n_{CO_2} = n_0 - n - 3n + 2n = n_0 - 2n$$

Der Anfangsdruck verhält sich zum Enddruck wie die Molzahl zu diesen beiden Zeitpunkten.

$$\frac{101,3}{94,7} = \frac{n_0}{n_0 - 2n}$$

Nach Gleichung (9) gilt:

$$c_{M, C_2H_4} = \frac{n}{n_0} \cdot 100$$

Das Verhältnis der beiden Molzahlen n und n_0 beträgt:

$$\frac{101,3}{94,7} = \frac{n_0}{n_0 - 2n}$$

$$101,3 n_0 - 202,6 n = 94,7 n_0$$

$$6,6 n_0 = 202,6 n$$

$$\frac{n}{n_0} = \frac{6,6}{202,6}$$

Für die Molprozent Äthylen erhalten wir somit:

$$c_{M, C_2H_4} = \frac{6,6}{202,6} \cdot 100$$

$$c_{M, C_2H_4} = 3,3 \text{ Mol-\%}$$

Der weitere Rechengang erfolgt wie bereits oben beschrieben.

• 32. Aufgabe

In einem geschlossenen Gefäß mit angeschlossenem Manometer wurde Ammoniak einer elektrischen Entladung unterworfen. Nach der Abkühlung auf die Ausgangstemperatur zeigte sich eine Druckzunahme von 750 kPa auf 880 kPa. Berechne die Zusammensetzung der Gasmischung nach der Entladung in Volumenprozent und die Partialdrücke der drei Gase!

Lösung: Bei diesem Vorgang zersetzt sich Ammoniak zum Teil in Wasserstoff und Stickstoff.



Bei einem Formelumsatz nimmt die Molzahl um 2 zu. Dieser Zunahme ist eine Druck-erhöhung von 130 kPa äquivalent. Die gebildete Menge Stickstoff ist nur halb so groß wie die Zunahme der Molzahl. Der Partialdruck muß daher 65 kPa betragen. Es bildet sich bei dem Zerfall dreimal so viel Wasserstoff wie Stickstoff. Der Partialdruck des Wasserstoffs muß daher $3 \cdot 65 \text{ kPa} = 195 \text{ kPa}$ betragen.

$$p_{H_2} = \frac{\Delta p}{\Delta n} n_{H_2} = \frac{130}{2} \cdot 3 = 195$$

Wir berechnen zunächst die Volumenprozent (= Mol-%) der drei Gase mit Gleichung (9):

$$c_{M, N_2} = \frac{65}{880} \cdot 100 = 7,4 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{M, H_2} = \frac{195}{880} \cdot 100 = 22,2 \text{ Vol.-%}$$

Als Gesamtdruck muß hier selbstverständlich der Enddruck eingesetzt werden, da wir die Zusammensetzung nach der Reaktion ermitteln wollen.

Die Volumenprozent Ammoniak ergeben sich aus der Differenz zwischen 100 und den obigen Werten:

$$c_{M, NH_3} = 100 - (7,4 + 22,2) = 70,4 \text{ Vol.-%}$$

Die Partialdrücke des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben wir bereits ermittelt. Für Ammoniak verbleibt:

$$p_{\text{NH}_3} = 880 - (65 + 195) = 620 \text{ kPa}$$

Die Gasmischung besteht nach der Entladung aus 7,4 Vol.-% Stickstoff, 22,2 Vol.-% Wasserstoff und 70,4 Vol.-% Ammoniak. Stickstoff hat einen Partialdruck von 65 kPa, Wasserstoff von 195 kPa und Ammoniak von 620 kPa.

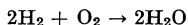
● 33. Aufgabe

Ein Leuchtgas mit der Zusammensetzung 45 Vol.-% Wasserstoff, 30 Vol.-% Methan, 4,5 Vol.-% Äthylen, 4 Vol.-% Kohlenmonoxid, 2,5 Vol.-% Kohlendioxid und 14 Vol.-% Stickstoff soll verbrannt werden. Berechne:

- Wieviel m³ Luft (mit 21 Vol.-% Sauerstoff) i. N. sind für 10 m³ des Gases erforderlich?
- Welche Zusammensetzung in Volumenprozent haben die Rauchgase bei 120 °C?

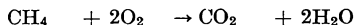
Lösung: Bis auf Kohlendioxid und Stickstoff sind alle Bestandteile der Gasmischung brennbar. Wir beantworten zunächst die Frage a).

Zu a) Die Volumina zweier Gase, die miteinander reagieren, verhalten sich stets wie die Koeffizienten der entsprechenden Gleichung. Für die Verbrennung des Wasserstoffs erhalten wir die Gleichung:

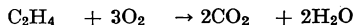


10 m³ des Leuchtgases enthalten 4,5 m³ Wasserstoff. Das dazu nötige Volumen Sauerstoff ist nach der chemischen Gleichung halb so groß, d. h. 2,25 m³. Es entsteht bei der Verbrennung Wasser, dessen Volumen i. N. 4,5 m³ betragen würde, wenn es dann noch dampfförmig wäre.

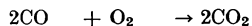
Zur Vereinfachung schreiben wir bei den übrigen Bestandteilen unter die Formeln die verbrauchten bzw. entstandenen Volumina.



$$3 \text{ m}^3 \quad 6 \text{ m}^3 \quad 3 \text{ m}^3 \quad 6 \text{ m}^3$$



$$0,45 \text{ m}^3 \quad 1,35 \text{ m}^3 \quad 0,9 \text{ m}^3 \quad 0,9 \text{ m}^3$$



$$0,4 \text{ m}^3 \quad 0,2 \text{ m}^3 \quad 0,4 \text{ m}^3$$

Der Gesamtverbrauch an Sauerstoff beträgt somit:

für Wasserstoff:	2,25 m ³
für Methan:	6,00 m ³
für Äthylen:	1,35 m ³
für Kohlenmonoxid:	0,20 m ³
Gesamtverbrauch:	<u>9,80 m³</u>

Dieses Sauerstoffvolumen müssen wir auf Luftvolumen umrechnen.

$$v_{\text{Luft}} = \frac{9,8 \cdot 100}{21} = 46,67 \text{ m}^3$$

Zur Verbrennung von 10 m³ des Leuchtgases werden 46,67 m³ Luft i. N. benötigt.

Zu b) Bei 120 °C sind alle Verbrennungsprodukte gasförmig. Die Temperatur hat keinen Einfluß auf die Zusammensetzung, so daß wir sie nicht zu berücksichtigen brauchen. Die Rauchgase bestehen aus den Gasen Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser.

Stickstoff ist sowohl in der verbrauchten Luft als auch im Leuchtgas enthalten. Sein Volumen beträgt:

$$v_{\text{N}_2} = 1,4 + (46,67 - 9,80) = 38,27$$

Kohlendioxid entsteht bei der Verbrennung von Methan, Äthylen und Kohlenmonoxid.

$$v_{\text{CO}_2} = 3,0 + 0,9 + 0,4 + 0,25 = 4,55$$

Wasser bildet sich bei der Verbrennung von Wasserstoff, Methan und Äthylen.

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 4,5 + 6,0 + 0,9 = 11,4$$

Gesamtvolumen der Rauchgase:

$$\begin{array}{r} 38,27 \text{ m}^3 \text{N}_2 \\ 4,55 \text{ m}^3 \text{CO}_2 \\ 11,40 \text{ m}^3 \text{H}_2\text{O} \\ \hline = 54,22 \text{ m}^3 \end{array}$$

Zusammensetzung der Rauchgase:

$$c_{\text{M,N}_2} = \frac{38,27}{54,22} \cdot 100 = 70,6 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{\text{M,CO}_2} = \frac{4,55}{54,22} \cdot 100 = 8,4 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{\text{M,H}_2\text{O}} = \frac{11,40}{54,22} \cdot 100 = 21,0 \text{ Vol.-%}$$

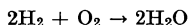
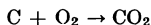
Die bei der Verbrennung des Leuchtgases entstandenen Rauchgase bestehen aus 70,6 Vol.-% Stickstoff, 8,4 Vol.-% Kohlendioxid und 21,0 Vol.-% Wasser.

● 34. Aufgabe

In einer Feuerung werden in der Stunde 100 kg Anthrazit mit der Zusammensetzung 92,5% Kohlenstoff, 4,2% Wasserstoff und 3,3% Sauerstoff verbrannt. Berechne:

- das theoretische Luftvolumen bei 20 °C und 101,3 kPa, das zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist, und
- die Zusammensetzung der Rauchgase bei 150 °C in Vol.-%!

Lösung: 100 kg Anthrazit enthalten 92,5 kg Kohlenstoff, 4,2 kg Wasserstoff und 3,3 kg Sauerstoff. Die Gleichungen für die Verbrennung lauten:



Zu a) Die Molzahl des verbrauchten Sauerstoffs ergibt sich aus den beiden Gleichungen. Davon ist die Sauerstoffmenge in Abzug zu bringen, die im Anthrazit bereits enthalten ist.

Für die Verbrennung des Kohlenstoffs benötigt man:

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} = \frac{92500}{12} = 7708$$

und für den Wasserstoff

$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{2 M_{\text{H}_2}} = \frac{4200}{2 \cdot 2} = 1050$$

Im Anthrazit sind enthalten:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{3300}{32} = 103$$

Die Gesamtmolzahl beträgt:

$$\sum n_{\text{O}_2} = 7708 + 1050 - 103 = 8655$$

Mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung berechnen wird das Sauerstoffvolumen.

$$v = \frac{nRT}{p} = \frac{8655 \cdot 8,315 \cdot 293}{101,3}$$

$$v = 208 \cdot 10^3 \text{ l}$$

$$v = 208 \text{ m}^3$$

Für das Luftvolumen erhalten wir:

$$v_{\text{Luft}} = \frac{208 \cdot 100}{21}$$

$$v_{\text{Luft}} = 990 \text{ m}^3$$

Zur Verbrennung von 100 kg Anthrazit werden 990 m³ Luft von 20 °C und 101,3 kPa benötigt.

Zu b) Die Rauchgase bestehen aus Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser. Wir berechnen die Molzahlen der drei Gase.

Die Molzahl des Kohlendioxids ist nach der chemischen Gleichung gleich der Molzahl des Kohlenstoffs. Sie beträgt 7708 mol.

Die Molzahl des Wassers muß gleich der Molzahl des Wasserstoffs sein, da aus 1 mol Wasserstoff 1 mol Wasser entsteht. Wir erhalten dafür 2100 mol.

Für die Verbrennung wurden 990 m^3 Luft verwendet, die aus 208 m^3 Sauerstoff und 782 m^3 Stickstoff besteht. Dies sind:

$$n_{N_2} = \frac{pv}{RT} = \frac{101,3 \cdot 782 \cdot 10^3}{8,315 \cdot 293} = 32550$$

Die Rauchgase bestehen somit aus

2100	mol Wasser
7708	mol Kohlendioxid und
32550	mol Stickstoff
Σn = 42358 mol	

Die Zusammensetzung ist

$$c_{M, H_2O} = \frac{2100}{42358} \cdot 100 = 5,0 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{M, CO_2} = \frac{7708}{42358} \cdot 100 = 18,2 \text{ Vol.-%}$$

$$c_{M, N_2} = \frac{32550}{42358} \cdot 100 = 76,8 \text{ Vol.-%}$$

Die bei der Verbrennung von Anthrazit entstehenden Rauchgase bestehen aus 5,0 Vol.-% Wasser, 18,2 Vol.-% Kohlendioxid und 76,8 Vol.-% Stickstoff.

• 35. Aufgabe

In Heizungsanlagen wird man stets zur besseren Ausnutzung der Brennstoffe mit einem Luftüberschuß arbeiten. Bei der gleichen Kohlensorte wie in der 34. Aufgabe soll die Verbrennung mit einfachem Luftüberschuß, d. h. dem Doppelten des theoretischen Luftvolumens, durchgeführt werden.

- a) Wie groß ist das Volumen der Rauchgase bei 150°C und $101,3 \text{ kPa}$?
- b) Welchen Querschnitt muß der Schornstein besitzen, damit die Rauchgase bei dieser Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 1 m s^{-1} strömen können?

Lösung:

Zu a) Die Rauchgase bestehen bei Anwendung eines Luftüberschusses aus Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff und Sauerstoff. Zur Lösung benutzen wir die in der 34. Aufgabe bereits ermittelten Ergebnisse. Die Gesamt molzahl der drei Gase Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff beträgt 42358 mol.

Hinzu kommen noch von dem überschüssigen Luftvolumen 8655 mol Sauerstoff und 32550 mol Stickstoff. Die Gesamt molzahl ist

$$\Sigma n = 42358 + 32550 + 8655 = 83563$$

Das Gesamtvolumen der Rauchgase beträgt:

$$v = \frac{\Sigma nRT}{p} = \frac{83563 \cdot 8,315 \cdot 423}{101,3}$$

$$v = 2,90 \cdot 10^6 \text{ l}$$

Das Volumen der Rauchgase beträgt bei 150°C und $101,3 \text{ kPa}$ 2900 m^3 .

Zu b) In 1 Stunde sollen 2900 m^3 Gase durch den Schornstein abziehen. Dies sind in 1 Sekunde:

$$\frac{2900}{3600} = 0,806 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

Der Querschnitt des Schornsteins ergibt sich aus dem Verhältnis des Volumens zur Geschwindigkeit der Gase. Da die Geschwindigkeit 1 m s^{-1} betragen soll, muß der Querschnitt des Schornsteins $0,806 \text{ m}^2$ betragen.

• 36. Aufgabe

In einem geschlossenen Gefäß von $2,50 \text{ l}$ Inhalt befindet sich Stickstoff bei 22°C und 100 kPa . Berechne die Masse des Stickstoffs!

Wie groß ist der größte und der mittlere Fehler, wenn die Meßgenauigkeiten für das Volumen $\pm 0,01 \text{ l}$, für die Temperatur $\pm 0,1 \text{ K}$ und für den Druck $\pm 1 \text{ kPa}$ betragen?

Lösung: Die Masse des Stickstoffs erhalten wir aus Gleichung (3):

$$m = \frac{pvM}{RT}$$

$$m = \frac{100 \cdot 2,5 \cdot 28}{8,315 \cdot 295}$$

$$m = 2,86 \text{ g}$$

Die Masse des Stickstoffs beträgt $2,86 \text{ g}$.

Zur Berechnung des Fehlers müssen wir die obige Gleichung logarithmieren und partiell nach den fehlerhaften Größen differenzieren

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} - \frac{dT}{T}$$

Die Differentiale ersetzen wir durch die Differenzen, die gleich den Meßfehlern sind:

$$\Delta m = \pm 2,86 \left(\frac{1}{100} + \frac{0,01}{2,5} + \frac{0,1}{295} \right)$$

$$\Delta m = \pm 2,86 (0,01 + 0,004 + 0,0003)$$

$$\Delta m = \pm 0,04 \text{ g}$$

Der mittlere Fehler beträgt:

$$\Delta m_M = \pm 2,86 \cdot \sqrt{0,01^2 + 0,004^2 + 0,0003^2}$$

$$\Delta m_M = \pm 2,86 \cdot \sqrt{1,16 \cdot 10^{-4}}$$

$$\Delta m_M = \pm 0,03 \text{ g}$$

Der größte Fehler beträgt $\pm 0,04 \text{ g}$ und der mittlere Fehler $\pm 0,03 \text{ g}$.

Es ist somit unsinnig, mehr als 2 Stellen nach dem Komma anzugeben. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Glaskonstante nur für ideale Gase gültig ist, vergrößert sich der Fehler noch weiter. Derartige Fehlerbetrachtungen sind bei allen praktischen Messungen und Berechnungen nötig, um die Genauigkeit des Ergebnisses angeben zu können.

11.4. Übungsaufgaben

1. Berechne die Masse des Sauerstoffs, dessen Volumen bei -6°C und 99,3 kPa 610 ml beträgt!
2. Ein technisches Carbid lieferte 332 l Acetylen je kg bei 18°C und 98,7 kPa. Berechne den Gehalt des Carbids an CaC_2 !
3. Aus Calciumphosphid sollen 25 l Phosphorwasserstoff bei 18°C und 102,7 kPa entwickelt werden. Wieviel Gramm Calciumphosphid sind anzuwenden, wenn die Ausbeute 70 % beträgt?
4. Wieviel Liter Kohlendioxid von 20°C und 106,4 kPa erhält man bei der Behandlung von Natriumcarbonat mit 50 ml 2 N Schwefelsäure?
5. Wieviel Liter 1 N Schwefelsäure können höchstens aus 60 l Schwefeldioxid und 45 l Sauerstoff erhalten werden, wenn die beiden Gase bei 45°C und 102,7 kPa vorliegen?
6. 3 g Eisen werden mit 10 l Chlor im Normzustand in einer geschlossenen Flasche zu Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Welcher Druck stellt sich ein, wenn am Ende die Temperatur 20°C beträgt?
7. Berechne den Gehalt an Zink, wenn 0,3 g einer Kupfer-Zink-Legierung mit Chlorwasserstoffsäure 82 ml Wasserstoff bei 18°C und 100,7 kPa ergeben!
8. In einem Generator werden $600\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ Wasserstoff bei 40°C und 111,5 kPa erzeugt. Wieviel Kilogramm Ammoniak kann man bei einer Ausbeute von 17 % gewinnen?
9. Wieviel m^3 Schwefeldioxid erhält man beim Rösten von 6,25 t Pyrit mit 90,2 % FeS_2 bei 30°C und 125,6 kPa, wenn die Ausbeute 87,5 % beträgt?
10. 500 m^3 Schwefeldioxid sollen verflüssigt werden. Wieviel m^3 flüssiges Schwefeldioxid erhält man, wenn die Dichte $1,46\text{ kg l}^{-1}$ beträgt und das Gas bei 15°C und 116,5 kPa vorliegt?
11. 4,6 g einer Legierung von Lithium und einem anderen Alkalimetall bilden bei der Zersetzung des Wassers 2,24 l Wasserstoff i. N. Um welches andere Alkalimetall handelt es sich? Berechne die Zusammensetzung der Legierung in Massenprozent!
12. Es sollen 10 l Chlor bei 22°C und 98,7 kPa aus einer 30 %igen Chlorwasserstoffsäure dargestellt werden. Wieviel g Kaliumpermanganat sind dazu erforderlich, wenn mit 10 % Verlust gerechnet wird?
13. Zur Darstellung von Schwefeltrioxid liegt folgendes Ausgangsgas vor: 83 Vol.-% N_2 , 7 Vol.-% SO_2 , 10 Vol.-% O_2 . Gesamtvolumen 10000 m^3 bei 101,3 kPa und 300°C . Nach der Synthese erhielt man:
 - a) bei 1000 K und 101,3 kPa: 84 Vol.-% N_2 , 8,8 Vol.-% O_2 , 4,5 Vol.-% SO_2 und 2,7 Vol.-% SO_3 .
 - b) bei 873 K und 202,6 kPa: 85,0 Vol.-% N_2 , 8,1 Vol.-% O_2 , 2,9 Vol.-% SO_2 und 4,3 Vol.-% SO_3 .Wieviel kg Schwefeltrioxid erhält man in beiden Fällen?
14. 0,531 g Iod werden nach dem Verfahren von V. MEYER bei 450°C verdampft. Sie verdrängen dabei 50,8 ml Luft bei 19°C . Barometerstand: 99,6 kPa. Dampfdruck des Wassers: 2,2 kPa. Wieviel Atome enthält bei der Versuchstemperatur das Iodmolekül?

15. Berechne die Molmasse, wenn das Verfahren von DUMAS folgende Daten lieferte:
- | | |
|-------------------|----------|
| Kolben + Luft | 42,826 g |
| Kolben + Substanz | 42,879 g |
| Kolben + Wasser | 365,9 g |
- Barometerstand: 100,7 kPa, Lufttemperatur: 18 °C, Badtemperatur: 101 °C.
16. Die Molmasse eines Stoffes soll nach der Methode von V. MEYER aus folgenden Größen berechnet werden:
- Einwaage: 146 mg, Volumen der verdrängten Luft: 55,4 ml, Barometerstand: 102 kPa, Lufttemperatur: 19 °C, Dampfdruck des Wassers: 2,2 kPa.
17. 2 l einer gasförmigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung haben bei 20 °C und 100,7 kPa eine Masse von 3,63 g. Wie lautet die Formel der Verbindung?
18. Berechne die mittlere Molmasse eines flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches, wenn 0,195 g bei dem Verfahren von V. MEYER 46,2 ml Luft verdrängen!
- Barometerstand: 100,7 kPa, Lufttemperatur: 20 °C, Dampfdruck des Wassers: 2,3 kPa.
19. Die Molmassebestimmung eines aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffs nach DUMAS lieferte folgende Werte:
- | | |
|-----------------------|-----------|
| Glaskolben + Luft | 38,4962 g |
| Glaskolben + Substanz | 38,7724 g |
| Glaskolben + Wasser | 145,6 g |
- Lufttemperatur: 20 °C, Badtemperatur: 180 °C, Barometerstand: 100,7 kPa. Berechne die Molmasse und die Summenformel!
20. Ein Gas besitzt im Normzustand die Dichte $2,05 \text{ g l}^{-1}$. Beim Verbrennen von 23 g erhält man 44 g Kohlendioxid und 27 g Wasser. Berechne die Summenformel der gasförmigen Verbindung!
21. In einem Gefäß von 50 m^3 Inhalt befinden sich 0,14 t Kohlenmonoxid und 0,02 t Wasserstoff bei 27 °C. Berechne die Partialdrücke der beiden Gase und den Gesamtdruck!
22. 2 g Diäthyläther werden mit 10 l Sauerstoff i. N. vollständig verbrannt. Berechne das Gesamtvolumen der am Ende vorliegenden Gasmischung bei 300 °C und 101,3 kPa!
23. Ein Gemisch von Wasserstoff und Luft (78,1 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff und 0,9 Vol.-% Argon) explodiert bei 20 °C. Der Druck sank von 101,3 kPa auf 70,3 kPa. Dampfdruck des Wassers 2,3 kPa. Berechne die Zusammensetzung der Ausgangsmischung in Vol.-%!
24. Wieviel g Wasser sind in 1 m^3 Luft enthalten, wenn bei 22 °C der Dampfdruck 2,6 kPa beträgt?
25. Berechne die Zusammensetzung des Generatorgases (25,6 Vol.-% Kohlenmonoxid, 12,1 Vol.-% Wasserstoff, 2,5 Vol.-% Methan, 0,3 Vol.-% Äthylen, 0,6 Vol.-% Schwefelwasserstoff, 6,7 Vol.-% Kohlendioxid und 52,2 Vol.-% Stickstoff) in Massenprozent und die mittlere Molmasse!
26. Berechne im Anschluß an Aufgabe 25 den Luftbedarf (mit 21 Vol.-% Sauerstoff) i. N. für die Verbrennung von 1 m^3 Generatorgas und die Zusammensetzung der Rauchgase in Vol.-% bei 120 °C!
27. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes einer organischen Verbindung lieferten

- 0,231 g Substanz 12,4 ml Stickstoff bei 22 °C und 100 kPa. Dampfdruck des Wassers als Sperrflüssigkeit: 2,6 kPa. Wieviel % Stickstoff enthält die Verbindung?
28. 20 g einer Mischung von je 50 % Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat werden mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht. Welches Volumen Kohlendioxid erhält man bei 20 °C und 100 kPa?
29. Zur Bestimmung des Kohlenmonoxids wurde ein Gemisch von Kohlenmonoxid und Sauerstoff zur Explosion gebracht. Nach der Abkühlung zeigte sich eine Druckabnahme von 101,3 kPa auf 86 kPa. Wieviel Vol.-% Kohlenmonoxid enthielt die Mischung?
30. 1 g Heptan wird in einem geschlossenen Gefäß mit 6 l Sauerstoff vollständig verbrannt, wobei die Temperatur auf 320 °C anstieg. Berechne den Enddruck, wenn vorher der Druck 101,3 kPa bei 0 °C betragen hat!
31. In einem geschlossenen luftleeren Gefäß von 1 l Inhalt wurde Natriumhydrogencarbonat auf 120 °C erhitzt, wobei sich Kohlendioxid und Wasser entwickelten. Der Druck stieg auf 102 kPa. Wieviel g Natriumcarbonat wurden dabei gebildet?
32. In einem abgeschlossenen Gefäß mit Sauerstoff sank nach einer elektrischen Entladung der Druck von 102,7 kPa auf 101,1 kPa. Wieviel Vol.-% Ozon enthielt die Mischung nach der Entladung?
33. Wie groß ist das Volumen bei 220 °C und 102 kPa der Gasmischung, die man beim Erhitzen von 10 g Ammoniumcarbonat erhält?
34. In einem geschlossenen Gefäß mit 5 l Sauerstoff wurden 0,9 g Äthylalkohol vollständig verbrannt. Berechne den Enddruck, wenn am Anfang der Druck 101,3 kPa betrug und die Temperatur von 20 °C auf 350 °C angestiegen ist!
35. In einer Heizungsanlage werden 500 kg Steinkohlen je Stunde mit der Zusammensetzung 75 % Kohlenstoff, 4 % Wasserstoff, 3,5 % Sauerstoff, 1 % Schwefel, 0,8 % Stickstoff, 3,5 % Wasser und 12,2 % Asche verbrannt. Berechne den theoretischen Luftbedarf (mit 21 Vol.-% Sauerstoff), wenn die Temperatur der Luft 20 °C und der Barometerstand 100 kPa betragen!
36. Wieviel m³ Luft (mit 78,1 Vol.-% Stickstoff) sind zum Umsatz von 100 kg Calciumcarbid zur Darstellung von Calciumcyanamid notwendig, wenn das Ausgangsmaterial 94 % CaC₂ enthält? Die Temperatur der Luft beträgt 20 °C und der Druck 100 kPa.
37. 2 l eines Rauchgases bei 25 °C und 100,7 kPa ergeben beim Einleiten in eine Lösung von Bariumhydroxid einen Niederschlag von 0,8216 g. In einem zweiten Versuch wird das Gas vollständig verbrannt und unter gleichen Bedingungen ein Niederschlag von 1,1624 g gefunden. Wieviel Vol.-% Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthielt das Gas?
38. 0,1 l Sauerstoff bei 15 °C und 98,7 kPa und 0,15 l Kohlendioxid bei 25 °C und 103,3 kPa wurden in eine Flasche von 0,25 l Inhalt gebracht. Es wurde ein Gesamtdruck von 102 kPa gemessen. Welche Temperatur hat die Gasmischung? Wie groß sind die Partialdrücke der beiden Gase bei dieser Temperatur?
39. Zwei Gasflaschen A und B, die mit einem Hahn verbunden sind, sind mit Sauerstoff und Stickstoff bei 25 °C gefüllt!
- Flasche A: Sauerstoff 0,5 l 91,2 kPa
- Flasche B: Stickstoff 1,4 l 81,1 kPa

Nach Öffnen des Hahnes und der Durchmischung sind zu berechnen: a) der Gesamtdruck, b) die Partialdrücke der beiden Gase und c) der Molenbruch des Sauerstoffs.

40. Ein mit Tetrachlorkohlenstoff (Partialdruck 12,1 kPa) gesättigter Luftstrom wird bei 20°C und einem Anfangsdruck von 101,3 kPa komprimiert. Welcher Enddruck muß vorliegen, wenn 90 % des Tetrachlorkohlenstoffs verflüssigt werden sollen?

Wieviel kg erhält man bei einem Ausgangsvolumen von 10 m³?

1.2. Reale Gase

1.2.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Druck	p	kPa
Volumen	v	l
Molvolumen	V	l mol ⁻¹
absolute Temperatur	T	K
Temperatur	t	°C
Masse	m	g
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Molmasse	M	g mol ⁻¹
Gaskonstante	R	kPa l mol ⁻¹ K ⁻¹
VAN DER WAALSSche Konstante	a	kPa l ² mol ⁻²
VAN DER WAALSSche Konstante	b	l mol ⁻¹
kritischer Druck	p_K	kPa
kritisches Molvolumen	V_K	l mol ⁻¹
kritische Temperatur	T_K	K
kritische Dichte	ϱ_K	g l ⁻¹
thermischer Ausdehnungskoeffizient	β	K ⁻¹

1.2.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Bei der Aufstellung der Zustandsgleichung der realen Gase muß man die Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen berücksichtigen. Dies erfolgt nach VAN DER WAALS durch die beiden Stoffkonstanten a und b . Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 5 (Anhang) für die wichtigsten Gase zusammengestellt.

Die VAN-DER-WAALSSche Zustandsgleichung lautet:

$$\text{für 1 mol} \quad \left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (12)$$

$$\text{für } n \text{ mol} \quad \left(p + \frac{a n^2}{v^2}\right) (v - nb) = nRT \quad (13)$$

Die Auflösung der Gleichung (13) nach p ergibt:

$$p = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{a n^2}{v^2} \quad (14)$$

Für das Volumen erhält man die Gleichungen:

$$\text{für 1 mol } V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (15)$$

$$\text{für } n \text{ mol } v^3 - \left(nb + \frac{nRT}{p}\right) v^2 + \frac{an^2}{p} v - \frac{abn^3}{p} = 0 \quad (16)$$

Zur Berechnung der Masse muß man Gleichung (13) nach n auflösen und das Ergebnis mit der Molmasse multiplizieren.

$$n^3 - \frac{v}{b} n^2 + \left(\frac{pv^2}{a} + \frac{RTv^2}{ab}\right) n - \frac{pv^3}{ab} = 0 \quad (17)$$

Oberhalb des kritischen Punktes kann man ein Gas durch Druckerhöhung nicht verflüssigen. Dieser Punkt ist die obere Existenzgrenze einer Flüssigkeit. Die kritischen Daten kann man mit Hilfe der VAN-DEER-WAALSSchen Konstanten berechnen.

$$\text{Kritischer Druck:} \quad p_K = \frac{a}{27b^2} \quad (18)$$

$$\text{Kritische Temperatur:} \quad T_K = \frac{8a}{27bR} \quad (19)$$

$$\text{Kritisches Molvolumen:} \quad V_M = 3b \quad (20)$$

Die Zusammenfassung dieser drei Gleichungen ergibt:

$$\frac{p_K V_K}{T_K} = \frac{3}{8} R$$

Die kritische Dichte ist gleich dem Verhältnis zwischen der Molmasse und dem kritischen Molvolumen:

$$\rho_K = \frac{M}{V_K}$$

Mit Hilfe der kritischen Daten kann man die VAN-DEER-WAALSSchen Konstanten berechnen.

$$a = 3p_K V_K^2 = \frac{27R^2 T_K^2}{64p_K} \quad (21)$$

$$b = \frac{V_K}{3} = \frac{RT_K}{8p_K} \quad (22)$$

In der Tabelle 5 (Anhang) sind auch die kritische Temperatur und der kritische Druck einiger Gase aufgeführt.

Die Berechnung des Volumens oder der Masse eines realen Gases führt zu Gleichungen 3. Grades, für deren Lösungen es verschiedene Möglichkeiten gibt. Wir wollen uns im folgenden mit dem NEWTONSchen Näherungsverfahren beschäftigen.

Eine Gleichung 3. Grades kann man stets in die Form

$$f(x) = x^3 + ax^2 + bx + c = 0$$

bringen. Die Ableitung dieser Gleichung ergibt:

$$f'(x) = 3x^2 + 2ax + b$$

Wir bestimmen zunächst einen Näherungswert x_1 , den wir im Falle der realen Gase z. B. durch Anwendung der Zustandsgleichung für ideale Gase erhalten können. Setzen wir den Wert x_1 in die Gleichung für x ein, so werden wir nicht Null erhalten, sondern einen davon etwas abweichenden Wert $f(x_1)$.

$$f(x_1) \neq 0$$

Wir müssen somit an der Näherungslösung x_1 eine kleine Korrektur Δ_1 anbringen. Zur Berechnung dieser Größe wenden wir die TAYLORSche Formel (Nähere Einzelheiten siehe Lehrbücher der Mathematik) an:

$$f(x) = f(x_1) + \Delta_1 f'(x_1) + \dots = 0$$

Wenn wir bei der ersten Ableitung abbrechen, erhalten wir für das Korrekturglied:

$$f(x_1) + \Delta_1 f'(x_1) = 0$$

$$\Delta_1 = -\frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

Der mit dieser Gleichung errechnete Wert

$$x_2 = x_1 + \Delta_1$$

ist eine bessere Näherungslösung als x_1 . Durch mehrfache Wiederholung dieser Rechenoperation erhält man das gesuchte Ergebnis mit genügender Genauigkeit. An einem einfachen Beispiel soll dieser Rechenweg nochmals erläutert werden.

Berechne eine Wurzel der Gleichung

$$f(x) = x^3 - 2,6 x^2 + 4,2 x - 3,1 = 0$$

Lösung: Wir differenzieren diese Funktion:

$$f'(x) = 3 x^2 - 5,2 x + 4,2$$

Als 1. Näherungswert wählen wir $x_1 = 1$. Dieser Wert wird in beide Gleichungen eingesetzt:

$$f'(1) = 1 - 2,6 + 4,2 - 3,1 = -0,5$$

$$f(1) = 3 - 5,2 + 4,2 = 2,0$$

Die erste Korrektur beträgt somit:

$$\Delta_1 = -\frac{-0,5}{2,0} = +0,25$$

Damit ist $x_2 = 1 + 0,25 = 1,25$ ein besserer Näherungswert als x_1 . Mit diesem neuen Wert wird die Rechenoperation wiederholt.

$$f(1,25) = 1,953 - 4,063 + 5,25 - 3,1 = +0,040$$

$$f'(1,25) = 4,688 - 6,5 + 4,2 = 2,388$$

Die zweite Korrektur ist

$$\Delta_2 = -\frac{0,040}{2,388} = -0,017$$

Als Lösung der Gleichung erhalten wir:

$$x_3 = 1,25 - 0,017$$

$$x_3 = 1,233$$

Eine genauere Berechnung ist unangebracht, da die Konstanten der Gleichung nur auf eine Stelle nach dem Komma angegeben wurden. Für die Lösung der Gleichung ist also bereits die 2. Stelle nach dem Komma mit Fehlern behaftet. Man erhält somit

$$x_3 = 1,23$$

Das NEWTONsche Näherungsverfahren wird um so schneller zum Ziele führen, je besser der erste Näherungswert gewählt wird. Zur Veranschaulichung dieses Verfahrens betrachten wir Bild 1. Die Funktion $f(x)$ wurde graphisch dargestellt. Gesucht ist der Schnittpunkt mit der Abszisse. Wir legen im Punkte x_1 (1. Näherungswert) die Tangente an die Kurve. x_2 ist der Schnittpunkt mit der Abszisse. Wiederholen wir dies, so nähern wir uns immer mehr dem gesuchten Wert.

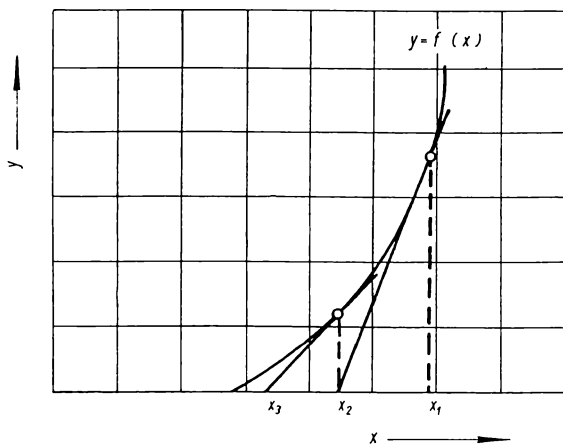


Bild 1. NEWTONsches Näherungsverfahren

1.2.3. Rechenaufgaben

• 37. Aufgabe

Bei einem realen Gas besitzt die p, V -Isotherme für die kritische Temperatur T_K einen Wendepunkt mit waagerechter Wendetangente. Die Koordinaten dieses Wendepunktes sind der kritische Druck und das kritische Molvolumen. Auf Grund dieser Tatsache sind die kritischen Daten aus der VAN-DER-WAALSSchen Gleichung zu berechnen!

Lösung: Die p, V -Isotherme ist in Bild 2 wiedergegeben.

Am Wendepunkt einer Kurve mit waagrecht Wendetangente sind die erste und zweite Ableitung der Funktion gleich Null. Die Auflösung der VAN-DEER-WAALSSchen Gleichung (12) nach p liefert:

$$p = \frac{RT_K}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Als Temperatur wurde gleich die kritische Temperatur eingesetzt. Diese Gleichung müssen wir zweimal differenzieren und diese Ableitungen gleich Null setzen ($V = V_K$)

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT_K}{(V_K-b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT_K}{(V_K-b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0$$

Aus der ersten Gleichung folgt:

$$\frac{2a}{V_K^3} = \frac{RT_K}{(V_K-b)^2}$$

Wir erweitern mit $3/V_K$:

$$\frac{6a}{V_K^4} = \frac{3RT_K}{V_K(V_K-b)^2}$$

Diesen Wert setzen wir in die zweite Ableitung ein:

$$\frac{2RT_K}{(V_K-b)^3} = \frac{3RT_K}{V_K(V_K-b)^2}$$

oder

$$\frac{2}{V_K-b} = \frac{3}{V_K}$$

$$2V_K = 3V_K - 3b$$

$$V_K = 3b$$

Das kritische Molvolumen eines realen Gases beträgt

$$V_K = 3b$$

Wir setzen diesen Wert in die erste Ableitung für V_K ein und lösen die Gleichung nach der kritischen Temperatur T_K auf.

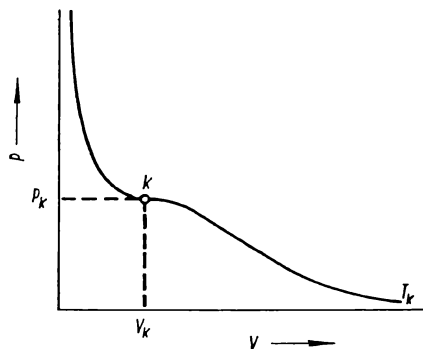


Bild 2. p, V -Isotherme für die kritische Temperatur

$$-\frac{RT_K}{(3b-b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0$$

$$\frac{2a}{27b^3} = \frac{RT_K}{4b^2}$$

$$T_K = \frac{2a \cdot 4b^2}{27b^3 R}$$

Die kritische Temperatur beträgt:

$$T_K = \frac{8a}{27bR}$$

Es verbleibt noch der kritische Druck p_K . Zu seiner Berechnung setzen wir das kritische Molvolumen und die kritische Temperatur in die VAN-DER-WAALSSche Gleichung ein.

$$p_K = \frac{RT_K}{V_K - b} - \frac{a}{V_K^2} = \frac{R \cdot 8a}{27bR \cdot 2b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$p_K = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$p_K = \frac{a}{27b^2}$$

Die drei Werte für den Wendepunkt der p, V -Isotherme stimmen mit den Gleichungen (18), (19) und (20) überein. Sie gestatten, aus den VAN-DER-WAALSSchen Konstanten die kritischen Daten zu berechnen.

• 38. Aufgabe

In einem geschlossenen Gefäß von 1 l Inhalt befindet sich 1 mol Chlor. In welchem Temperaturbereich ist die Abweichung des Druckes von der Zustandsgleichung idealer Gase kleiner als 1 %?

Lösung: Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten für Chlor betragen:

$$a = 656,6 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad b = 0,0561 \text{ l mol}^{-1}$$

Der Druck von 1 mol eines idealen Gases beträgt

$$p_{id} = \frac{RT}{V}$$

und eines realen Gases

$$p_{real} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Wir berechnen die Temperaturen, bei denen die Abweichungen 1 % betragen.

$$\frac{p_{id} - p_{real}}{p_{id}} = \pm 0,01$$

$$p_{id} - p_{real} = 0,01 p_{id}$$

$$p_{id} - p_{real} = -0,01 p_{id}$$

$$0,99 p_{id} = p_{real}$$

$$1,01 p_{id} = p_{real}$$

Wir setzen die beiden Zustandsgleichungen ein.

$$\begin{aligned}
 0,99 \frac{RT}{V} &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} & 1,01 \frac{RT}{V} &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \\
 0,99 \cdot 8,315 T &= \frac{8,315 T}{1-0,0561} - 656,6 & 1,01 \cdot 8,315 T &= \frac{8,315 T}{1-0,0561} - 656,6 \\
 T &= 1139 \text{ K} & T &= 1600 \text{ K} \\
 t &= 866^\circ\text{C} & t &= 1327^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

Zwischen 866°C und 1327°C ist die Abweichung kleiner als 1 %.

• 39. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 38. Aufgabe die Abweichung vom idealen Gaszustand bei 300 K!

Lösung: Je tiefer die Temperatur ist, um so größer muß die Abweichung sein. Ein Gas nähert sich dem Verhalten des idealen Gases um so mehr, je höher die Temperatur und je niedriger der Druck ist.

$$\frac{p_{\text{id}} - p_{\text{real}}}{p_{\text{id}}} = x$$

oder

$$x = 1 - \frac{p_{\text{real}}}{p_{\text{id}}}$$

Wir setzen die Zustandsgleichungen für ideale und reale Gase ein.

$$\begin{aligned}
 x &= 1 - \frac{\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}}{\frac{RT}{V}} \\
 x &= 1 - \frac{V}{V-b} + \frac{a}{VRT} \\
 x &= 1 - \frac{1}{1-0,0561} + \frac{656,6}{1 \cdot 8,315 \cdot 300} \\
 x &= 1 - 1,0594 + 0,2632 \\
 x &= 0,2038
 \end{aligned}$$

Die Abweichung vom idealen Gaszustand hinsichtlich des Druckes beträgt 20,4 %.

• 40. Aufgabe

1 mol Ammoniak wurde bei 323 K komprimiert. Die Druck- und Volumenmessungen ergaben folgende Werte:

p in kPa	120	505	970	1 590
V in l mol ⁻¹	22,13	5,11	2,55	1,456

Berechne den Druck a) mit der VAN-DER-WAALSSchen Gleichung und b) mit der Zustandsgleichung idealer Gase und ermittle die Abweichungen gegenüber den Meßwerten!

Lösung: Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten betragen

$$a = 423,54 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad b = 0,0373 \text{ l mol}^{-1}$$

Wir setzen diese Werte in Gleichung (14) ein und erhalten:

$$p = \frac{8,315 \cdot 323}{V - 0,0373} - \frac{423,54}{V^2}$$

Unter der Annahme, daß Ammoniak bei diesen Bedingungen ein ideales Gas ist, erhalten wir:

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{8,315 \cdot 323}{V}$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt

V	$p_{\text{gem.}}$	p_{real}	Abweichung in %	p_{ideal}	Abweichung in %
22,13	120	121	0,8	121	0,8
5,11	505	513	1,6	526	4,2
2,55	970	1004	3,5	1053	8,6
1,456	1590	1695	6,6	1845	16,0

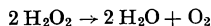
Der Vergleich zeigt, daß die VAN-DER-WAALSSche Gleichung auch keine genauen Werte liefert. Die Abweichungen sind aber kleiner als bei der Zustandsgleichung idealer Gase.

• 41. Aufgabe

Wieviel Liter Sauerstoff bei 20 °C und 101,3 kPa erhält man bei der Zersetzung von 1 l reinem Wasserstoffperoxid (Dichte 1,447 g ml⁻¹)?

Auf welchen Druck müßte man Sauerstoff bei 20 °C komprimieren, damit die gleiche Menge ein Volumen von 1 l einnimmt?

Lösung: Den ersten Teil der Aufgabe können wir mit der Zustandsgleichung für ideale Gase berechnen, da sich Sauerstoff bei 20 °C und 101,3 kPa wie ein ideales Gas verhält.



Das Verhältnis der Molzahlen beträgt:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1$$

oder

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2n_{\text{O}_2}$$

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} = 2 \frac{pv}{RT}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$\begin{aligned}\frac{1447}{34} &= 2 \frac{101,3 \cdot v}{8,315 \cdot 293} \\ v &= \frac{1447 \cdot 8,315 \cdot 293}{34 \cdot 2 \cdot 101,3} \\ v &= 511,8 \text{ l}\end{aligned}$$

Die Molzahl des Sauerstoffs beträgt:

$$\begin{aligned}n_{\text{O}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \\ n_{\text{O}_2} &= \frac{1447}{2 \cdot 34} \\ n_{\text{O}_2} &= 21,28 \text{ mol}\end{aligned}$$

Bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxids erhält man 511,8 l Sauerstoff. Dies sind 21,28 mol.

Den zweiten Teil der Aufgabe lösen wir mit Gleichung (14):

$$p = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{an^2}{v^2}$$

Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten für Sauerstoff betragen:

$$\begin{aligned}a &= 136,8 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} & b &= 0,0318 \text{ l mol}^{-1} \\ p &= \frac{21,28 \cdot 8,315 \cdot 293}{1 - 21,28 \cdot 0,0318} - 136,8 \text{ kPa} \cdot 21,28^2 \\ p &= 98300 \text{ kPa}\end{aligned}$$

Sauerstoff muß auf einen Druck von 98300 kPa komprimiert werden.

Aus dem Ergebnis dieser Aufgabe können wir eine Schlußfolgerung ziehen. Der berechnete Druck für den komprimierten Sauerstoff ist in normalen Druckflaschen nicht zu realisieren. Es ist deshalb oftmals günstiger, reines Wasserstoffperoxid einzusetzen, da diese Verbindung den Sauerstoff volumengünstiger bevorratet.

● 42. Aufgabe

Der kritische Druck des Chlorwasserstoffs beträgt 8410 kPa und die kritische Temperatur 324 K. Berechne

- die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten,
- das kritische Molvolumen und
- die kritische Dichte!

Lösung: Zu a) Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten können wir mit den Gleichungen (21) und (22) berechnen.

$$a = \frac{27 R^2 T_K^2}{64 p_K} = \frac{27 \cdot 8,315 \cdot 324^2}{64 \cdot 8410}$$

$$a = 364 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = \frac{R T_K}{8 p_K} = \frac{8,315 \cdot 324}{8 \cdot 8410}$$

$$b = 0,040 \text{ l mol}^{-1}$$

Zu b) Das kritische Molvolumen ist das Dreifache der Konstanten b .

$$V_K = 3b = 3 \cdot 0,04 = 0,12 \text{ l mol}^{-1}$$

Zu c) Die kritische Dichte ist das Verhältnis der Molmasse zum kritischen Molvolumen.

$$\rho_K = \frac{M}{V_K} = \frac{36,5}{120} = 0,304 \text{ g ml}^{-1}$$

Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten für Chlorwasserstoff betragen $364 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2}$ und $0,040 \text{ l mol}^{-1}$. Das kritische Molvolumen ist $0,12 \text{ l mol}^{-1}$ und die kritische Dichte $0,304 \text{ g ml}^{-1}$.

Nach der Tabelle 5 (Anhang) weicht der Wert für a geringfügig von dem obigen Ergebnis ab.

• 43. Aufgabe

Der kritische Druck des Phosgens beträgt $5674,2 \text{ kPa}$ und die kritische Temperatur 183°C . Berechne die VAN-DER-WAALSSche Zustandsgleichung für Phosgen!

Lösung: In der VAN-DER-WAALSSchen Zustandsgleichung erscheinen die beiden Konstanten a und b die zunächst ermittelt werden müssen.,

$$a = \frac{27 R^2 T_K^2}{64 p_K} = \frac{27 \cdot 8,315 \cdot 456^2}{64 \cdot 5674,2}$$

$$a = 1069 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = \frac{R T_K}{8 p_K} = \frac{8,315 \cdot 456}{8 \cdot 5674,2}$$

$$b = 0,0835 \text{ l mol}^{-1}$$

Die gewonnenen Werte setzen wir in die Gleichung (13) ein und erhalten so die VAN-DER-WAALSSche Zustandsgleichung für Phosgen:

$$\left(p + \frac{1069 n^2}{v^2}\right)(v - 0,0835 n) = n R T$$

• 44. Aufgabe

In einer Stahlflasche befinden sich $8,0 \text{ kg}$ Sauerstoff bei einem Volumen von 20 l . Bis zu welcher Temperatur darf man erwärmen, wenn der Druck nicht über 35460 kPa ansteigen darf?

Lösung: Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten für Sauerstoff betragen:

$$a = 136,79 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad b = 0,0318 \text{ l mol}^{-1}$$

Wir lösen Gleichung (13) nach der Temperatur auf:

$$T = \frac{1}{nR} \left(p + \frac{an^2}{v^2} \right) (v - nb)$$

und setzen die gegebenen Größen ein.

$$T = \frac{32}{8000 \cdot 8,315} \left(35460 + \frac{136,79 \cdot 8000^2}{32^2 \cdot 20^2} \right) \left(20 - \frac{8000}{32} \cdot 0,0318 \right)$$

$$T = 330 \text{ K}$$

$$t = 57^\circ\text{C}$$

Die Stahlflasche darf nicht über 57°C erwärmt werden.

• 45. Aufgabe

Berechne den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Propan bei 300 K und 101,3 kPa unter Benutzung der Gleichung:

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) p$$

Um wieviel % weicht dieser Wert von dem Ausdehnungskoeffizienten der idealen Gase ab?

Lösung: Die in der Aufgabe angegebene Gleichung wurde im Lehrbuch Abschn. 2.22.2. abgeleitet. Für das Volumen erhalten wir:

$$V = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

Unter dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten versteht man die relative Volumenänderung bei Änderung der Temperatur um 1 K, bezogen auf das Volumen bei 0°C .

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)$$

Zur Lösung differenzieren wir die Gleichung für das Volumen nach der Temperatur.

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

Das Volumen bei 0°C beträgt:

$$V_0 = \frac{RT_0}{p} + \left(b - \frac{a}{RT_0} \right)$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$a = 880,5 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad b = 0,0844 \text{ l mol}^{-1}$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{8,315}{101,3} + \frac{880,5}{8,315 \cdot 300^2}$$

$$\frac{dV}{dT} = 0,082 + 0,00118$$

$$\frac{dV}{dT} = 0,08318$$

Für das Volumen bei 0 °C erhalten wir:

$$V_0 = \frac{8,315 \cdot 273,15}{101,3} + 0,0844 - \frac{880,5}{8,315 \cdot 273,15}$$

$$V_0 = 22,0947$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)$$

$$\beta = \frac{0,08318}{22,0947}$$

$$\beta = \frac{1}{265,63} \text{ K}^{-1}$$

Der entsprechende Wert für ideale Gase beträgt $\frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}$.

Die Abweichung der beiden Werte ergibt somit:

$$\frac{\frac{1}{265,63} - \frac{1}{273,15}}{\frac{1}{273,15}} \cdot 100 = 2,8 \%$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Propans beträgt bei 300 K $\frac{1}{265,63} \text{ K}^{-1}$. Die Abweichung gegenüber den idealen Gasen ist 2,8 %.

• 46. Aufgabe

112 kg Stickstoff werden bei 20 °C auf 30400 kPa komprimiert. Berechne das Endvolumen bei gleicher Temperatur!

Lösung: Aus der Tabelle 5 entnehmen wir die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten.

$$a = 136,79 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad b = 0,0385 \text{ l mol}^{-1}$$

Die Molzahl des Stickstoffs beträgt:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{112000}{28} = 4000$$

Als ideales Gas hätte Stickstoff ein Volumen von

$$v = \frac{nRT}{p} = \frac{4000 \cdot 8,315 \cdot 293}{30400}$$

$$v = 320 \text{ l}$$

Zur Berechnung des tatsächlichen Volumens benutzen wir Gleichung (16):

$$v^3 - \left(nb + \frac{nRT}{p} \right) v^2 + \frac{an^2}{p} v - \frac{abn^3}{p} = 0$$

Für die Molzahl setzen wir den 1 000. Teil ein und erhalten so das Volumen in m³.

$$v^3 - \left(4 \cdot 0,0385 + \frac{4 \cdot 8,315 \cdot 293}{30400} \right) v^2 + \frac{136,79 \cdot 4^2}{30400} v - \frac{136,79 \cdot 0,0385 \cdot 4^3}{30400} = 0$$

$$v^3 - 0,474 v^2 + 0,072 v - 0,011 = 0$$

Zur Lösung dieser Gleichung wird sie zunächst differenziert.

$$f'(v) = 3v^2 - 0,948v + 0,072$$

Als 1. Näherungswert benutzen wir das bereits berechnete Volumen für ideale Gase.

$$f(0,32) = 0,32^3 - 0,474 \cdot 0,32^2 + 0,072 \cdot 0,32 - 0,011$$

$$f(0,32) = 0,0328 - 0,0485 + 0,023 - 0,011$$

$$f(0,32) = -0,0037$$

Für die erste Ableitung erhält man:

$$f'(0,32) = 3 \cdot 0,32^2 - 0,948 \cdot 0,32 + 0,072$$

$$f'(0,32) = 0,3072 - 0,3034 + 0,072$$

$$f'(0,32) = 0,0758$$

Die erste Korrektur beträgt

$$\Delta_1 = -\frac{f(0,32)}{f'(0,32)} = -\frac{-0,0037}{0,0758}$$

$$\Delta_1 = +0,04$$

Der zweite Näherungswert ist:

$$v_2 = 0,32 + 0,04$$

$$v_2 = \mathbf{0,36 \text{ m}^3}$$

Das Volumen des Stickstoffs beträgt bei 20 °C und 30400 kPa 0,36 m³.

• 47. Aufgabe

Zur Hydrierung wird Benzol in einen Autoklaven von 100 l Inhalt eingefüllt. Der Partialdruck soll bei 700 K 5066 kPa nicht übersteigen. Wieviel kg Benzol darf man einfüllen?

Lösung: Die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten des Benzols sind:

$$a = 1828,9 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad b = 0,1154 \text{ l mol}^{-1}$$

Zur Berechnung der Masse benutzen wir die Gleichung (17):

$$n^3 - \frac{v}{b} n^2 + \left(\frac{pv^2}{a} + \frac{RTv^2}{ab} \right) n - \frac{pv^3}{ab} = 0$$

$$n^3 - \frac{100}{0,1154} n^2 + \left(\frac{5066 \cdot 100^2}{1828,9} + \frac{8,315 \cdot 700 \cdot 100^2}{1828,9 \cdot 0,1154} \right) n - \frac{5066 \cdot 100^3}{1828,9 \cdot 0,1154} = 0$$

$$n^3 - 8,665 \cdot 10^2 n^2 + 3,033 \cdot 10^5 n - 2,4 \cdot 10^7 = 0$$

Die erste Ableitung dieser Gleichung ergibt:

$$f'(n) = 3n^2 - 1733n + 3,033 \cdot 10^5$$

Als ersten Näherungswert benutzen wir $n = 100$.

$$f(100) = 10^6 - 8,665 \cdot 10^6 + 3,033 \cdot 10^7 - 2,4 \cdot 10^7 = -1,335 \cdot 10^6$$

$$f'(100) = 3 \cdot 10^4 - 1,733 \cdot 10^5 + 3,033 \cdot 10^5 = +1,6 \cdot 10^5$$

Die erste Korrektur beträgt:

$$\Delta_1 = -\frac{f(100)}{f'(100)} = -\frac{-1,335 \cdot 10^6}{1,6 \cdot 10^5} = +8,3$$

Der zweite Näherungswert ist

$$n_2 = 100 + 8,3 = 108,3$$

$$f(108,3) = 1,27 \cdot 10^6 - 10,163 \cdot 10^6 + 32,847 \cdot 10^6 - 24 \cdot 10^6 = -0,046 \cdot 10^6$$

$$f'(108,3) = 3,519 \cdot 10^4 - 18,768 \cdot 10^4 + 30,33 \cdot 10^4 = 15,081 \cdot 10^4$$

Die zweite Korrektur ist:

$$\Delta_2 = -\frac{-0,046 \cdot 10^6}{15,081 \cdot 10^4} = +0,3$$

Es dürfen somit 108,6 mol Benzol eingefüllt werden. Dies sind

$$m = nM = 108,6 \cdot 78,1$$

$$m = 8482 \text{ g}$$

Damit der Druck 5066 kPa nicht übersteigt, dürfen höchstens 8,482 kg Benzol eingefüllt werden.

1.2.4. Übungsaufgaben

41. Der kritische Druck des Methylfluorids beträgt 6282 kPa und die kritische Temperatur 44,9 °C. Berechne die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten!
42. Das Molvolumen eines idealen Gases beträgt i. N. 22,414 l mol⁻¹. Berechne das Molvolumen des Schwefeldioxids i. N.!
43. Die Dichte von Propylen beträgt i. N. 1,915 g l⁻¹. Bis zu welchem Druck muß man Propylen komprimieren, damit die Dichte 10 g l⁻¹ bei 0 °C erreicht?
44. Bis zu welcher Temperatur darf man eine mit 5,0 kg Kohlendioxid gefüllte Stahlflasche von 10,0 l Inhalt erwärmen, wenn in ihr kein höherer Druck als 15200 kPa auftreten darf?
45. Wieviel mol Chlor sind i. N. in 22,414 l enthalten? Wie groß ist somit die Abweichung gegenüber den idealen Gasen?
46. Berechne den Druck von 4 l Äthylen bei 27 °C, die eine Masse von 210 g haben!
47. In einer Gasflasche von 25 l Inhalt befindet sich bei 20 °C Sauerstoff bei einem Druck von 2026 kPa. Berechne die Masse des Sauerstoffs!
48. In einem abgeschlossenen, mit Luft gefüllten Gefäß werden 100 g Wasser von 0 °C auf 350 °C erhitzt. Berechne den Druck, der sich nach dem Erhitzen einstellt, wenn er zu Beginn 101,3 kPa betrug und das Gefäß ein Volumen von 10 l besitzt! (Hinweis: Der Gesamtdruck setzt sich aus dem Partialdruck des Wassers und den der Luft zusammen.)

49. Aceton soll in einem Autoklaven von 5 l Inhalt hydriert werden. Der Partialdruck des Acetons soll bei 350 °C 3040 kPa nicht übersteigen. Wieviel g Aceton darf man einfüllen?
50. In einem Autoklaven befinden sich 50 g Acetylen bei 85 °C. Das Volumen beträgt 10 l. Berechne den Druck unter der Annahme, daß Acetylen bei diesen Bedingungen
- ein ideales Gas und
 - ein reales Gas ist!
51. Auf welche Temperatur muß man Schwefeldioxid erwärmen, damit 1 mol bei einem Druck von 2533 kPa ein Volumen von 0,5 l einnimmt?
52. Berechne den kritischen Druck, die kritische Temperatur, das kritische Molvolumen und die kritische Dichte von Methylamin, wenn die VAN-DEER-WAALSSchen Konstanten $a = 722 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0599 \text{ l mol}^{-1}$ betragen!

1.3. Flüssigkeiten, Lösungen und Mischungen

1.3.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Dampfdruck	p	kPa
Dampfdruckerniedrigung	Δp	kPa
absolute Temperatur	T	K
Siedepunkt	T_s	K
Siedepunktserhöhung	ΔT_s	K
Gefrierpunkt	T_G	K
Gefrierpunktserniedrigung	ΔT_G	K
ebullioskopische Konstante	E_s	K kg mol ⁻¹
kryoskopische Konstante	E_G	K kg mol ⁻¹
molare Verdampfungswärme	ΔH_v	J mol ⁻¹
molare Lösungswärme	ΔH_L	J mol ⁻¹
spez. Verdampfungswärme		
oder Schmelzwärme	l	J g ⁻¹
Masse	m	g
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Molmasse	M	g mol ⁻¹
Molenbruch	x	—
osmotischer Druck	π	kPa
Volumen	v	l
Gaskonstante	R	kPa l mol ⁻¹ K ⁻¹ (oder J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Dichte	ρ	g cm ⁻³
Verteilungskoeffizient	C	—
Absorptionskoeffizient	A	—
Aktivität	a	mol l ⁻¹
Aktivitätskoeffizient	f_a	—
Molprozent	c_M	—
spez. Oberflächenspannung	σ	N m ⁻¹

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
molare Oberflächenspannung	σ_M	J mol ^{-2/3}
Eötvössche Konstante	k_δ	J K ⁻¹ mol ^{-2/3}
Molvolumen	V	cm ³ mol ⁻¹
Kapillarradius	r	cm
Erdbeschleunigung	g	cm s ⁻²
Steighöhe (Eintauchtiefe)	h	cm
adsorbierte Menge	a	
Sättigungsmenge	a_∞	

Bei den Lösungen erhalten die Formelzeichen zur Unterscheidung folgende Indizes:

o reines Lösungsmittel 1 Lösungsmittel
L Lösung 2 gelöster Stoff

1.3.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Unter einer Mischphase versteht man eine homogene Verteilung von zwei oder mehreren Stoffen. Dabei kann diese gasförmig, flüssig oder fest vorliegen. Flüssige Mischphasen können als Lösungen oder Mischungen auftreten. Bei einer Lösung ist nur das Lösungsmittel verdampfbar, der Dampfdruck des gelösten Stoffes ist praktisch Null. Bei einer Mischung haben alle Komponenten einen bestimmten, meßbaren Dampfdruck.

Die folgenden Gesetzmäßigkeiten gelten nur für ideal verdünnte Lösungen, bei denen sich die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der beiden Bestandteile und zwischen den Molekülen der reinen Stoffe praktisch nicht unterscheiden. Es treten bei der Herstellung einer derartigen Lösung keine Volumenänderungen ein.

Die Gesetze für Mischungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß sich die beiden Partner unbegrenzt mischen. Es darf keine Mischungslücke auftreten.

Der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit ist eine Funktion der Temperatur. Für kleine Temperaturintervalle, in denen die Verdampfungswärme als konstant angesehen werden kann, gilt die integrierte Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON (Ableitung siehe Abschn. 3.2.2.):

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_v}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H_v \text{ in J mol}^{-1}, T \text{ in K}) \quad (23)$$

p_1 ist der Dampfdruck bei der Temperatur T_1 , p_2 bei der Temperatur T_2 .

Die Auflösung von Gleichung (23) nach der molaren Verdampfungswärme ΔH_v ergibt:

$$\Delta H_v = \frac{19,146 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (24)$$

Näherungsweise kann man die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes durch die Gleichung von AUGUST ausdrücken:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B \quad (25)$$

A und B sind individuelle Konstanten. In Tabelle 6 sind die Dampfdrücke von Wasser zwischen -20°C und 140°C angegeben.

Bei einer Lösung beobachtet man eine Dampfdruckerniedrigung. Nach F. M. RAOULT ist die relative Dampfdruckerniedrigung (bezogen auf den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels) gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes.

$$\frac{p_0 - p_L}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad \text{mit} \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad (26)$$

Die Auflösung der Gleichung (26) nach dem Dampfdruck der Lösung ergibt:

$$p_L = x_1 p_0 \quad (27)$$

Der Dampfdruck der Lösung ist gleich dem Produkt aus dem Molenbruch des Lösungsmittels und dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Der Dampfdruck einer idealen Mischung aus den Komponenten A, B, ... beträgt:

$$p_M = x_A p_{0,A} + x_B p_{0,B} + \dots$$

Die Gasphase über einer Mischung ist stets angereichert mit der leichter flüchtigen Komponente. Die Zusammensetzung der Gasphase in Mol.-% ist:

$$c_{M,A} = \frac{x_A p_{0,A}}{p_M} \cdot 100 \quad c_{M,B} = \frac{x_B p_{0,B}}{p_M} \cdot 100 \quad (28)$$

$x_A, x_B, \dots$ sind die Molenbrüche der betreffenden Stoffe in der flüssigen Phase, $p_{0,A}, p_{0,B}, \dots$ sind die Dampfdrücke im reinen Zustand.

Der Siedepunkt eines Lösungsmittels wird durch einen gelösten Stoff erhöht, der Gefrierpunkt wird erniedrigt.

$$\begin{aligned} \Delta T_S &= T_{S,L} - T_{S,0} = E_S \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} \\ \Delta T_G &= T_{G,0} - T_{G,L} = E_G \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} \end{aligned} \quad (29)$$

Die ebullioskopische und kryoskopische Konstante E_S bzw. E_G kann man mit Hilfe der Gleichung

$$E = \frac{RT^2}{1000l} \quad (l \text{ in } \text{J g}^{-1}) \quad (30)$$

berechnen. T ist der Siedepunkt bzw. der Gefrierpunkt des Lösungsmittels. l ist die spezifische Verdampfungs- bzw. Schmelzwärme in J g^{-1} . Die Gaskonstante R beträgt $8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

In Tabelle 7 sind die ebullioskopischen und kryoskopischen Konstanten der wichtigsten Lösungsmittel angegeben.

Der osmotische Druck einer Lösung ist so groß, wie der Gasdruck eines idealen Gases bei gleicher Konzentration und Temperatur wäre, wenn das Gas das gleiche Volumen wie die Lösung einnehmen würde.

$$\pi v_L = n_2 RT \quad (31)$$

Unter einem Lösungsgleichgewicht versteht man die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen, wobei dieser Stoff in beiden Phasen in der gleichen Form vorliegen muß.

$$A_{\text{Phase I}} \rightleftharpoons A_{\text{Phase II}}$$

Es gibt hierbei drei Möglichkeiten.

1. Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes in den beiden flüssigen Phasen ist im Gleichgewicht konstant (NERNSTscher Verteilungssatz):

$$\frac{c_{\text{Phase II}}}{c_{\text{Phase I}}} = C \quad (32)$$

Ist infolge Dissoziation oder Assoziation die Teilchengröße des Stoffes A in den beiden Phasen nicht gleich, so gilt die Gleichung

$$\frac{c_{\text{II}}^{\beta}}{c_{\text{I}}} = C \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{\bar{M}_{\text{I}}}{\bar{M}_{\text{II}}} \quad (32a)$$

β ist das Verhältnis der mittleren Molmassen des Stoffes A in den beiden Phasen.

2. Verteilung zwischen der Gasphase und der Lösung.

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit ist im Gleichgewicht proportional seinem Partialdruck (Gesetz von W. HENRY und J. DALTON):

$$c_{\text{Lösung}} = A p_{\text{Gasphase}} \quad (33)$$

Der Zahlenwert des Absorptionskoeffizienten A ist abhängig von den Maßeinheiten der beiden Größen c und p .

3. Verteilung zwischen der festen Phase und der Lösung. Die Aktivität der gelösten Moleküle über der festen Phase ist bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht konstant. Unter der Aktivität versteht man das Produkt aus der Konzentration und dem Aktivitätskoeffizienten f_a .

$$a = c f_a$$

Bei schwerlöslichen Stoffen gilt für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit die Gleichung (ΔH_L molare Lösungswärme):

$$\lg \frac{a_2}{a_1} = - \frac{\Delta H_L}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H_L \text{ in J mol}^{-1}, T \text{ in K})$$

Die Eigenschaften oberflächenreicher Stoffe sind von der Größe der Oberfläche abhängig, da diese einen Einfluß auf den Energieinhalt des Stoffes hat. Die Arbeit, die zur Bildung von 1 m² Oberfläche nötig ist, nennt man spezifische Oberflächenspannung σ . Die molare Oberflächenspannung σ_M ist das Produkt aus der spezifischen Oberflächenspannung und der 3. Wurzel aus dem Quadrat des Molvolumens.

$$\sigma_M = \sigma \bar{V}^{2/3}$$

Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung ab.

$$\sigma_M = k_{\sigma} (T_K' - T) \quad (35)$$

T_K' ist eine dicht unterhalb der kritischen liegende Temperatur. Die Eötvössche Konstante k_{σ} besitzt bei den meisten Flüssigkeiten, die nicht assoziieren, den Wert 2,1 10⁻⁷ JK⁻¹ mol^{-2/3}. Die Oberflächenspannung wird durch die Steighöhe h in Kapillaren mit dem Radius r gemessen:

$$\sigma = \frac{1}{2} r h g \rho$$

Bei der Blasenmethode drückt man eine Luftblase mit dem Überdruck Δp durch die Flüssigkeit.

$$\sigma = \frac{r}{2} (\Delta p - g h_0)$$

Nähere Einzelheiten über die Durchführung siehe Lehrb. „Physikalisch-chemische Meßmethoden“, Abschn. 3.1.2.

Bei feinen Tröpfchen nimmt der Dampfdruck p_0 mit abnehmendem Radius r bis zum Wert p zu:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 V \sigma}{r}$$

Oberflächenreiche Stoffe sind in der Lage, an ihrer Oberfläche andere Stoffe zu adsorbieren. Die adsorbierte Menge a genügt dabei bei konstanter Temperatur der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme

$$a = a_{\infty} \frac{p}{k + p} \quad (36)$$

Bei Lösungen oder Flüssigkeiten tritt an die Stelle des Druckes die Konzentration. k ist eine stoffabhängige Konstante. Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorption ab.

$$\lg \frac{a_2}{a_1} = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H_{\text{ads}} \text{ in J mol}^{-1}, T \text{ in K})$$

ΔH_{ads} ist die molare Adsorptionswärme.

1.3.3. Rechenaufgaben

• 48. Aufgabe

Berechne die spezifische Oberflächenspannung von Wasser bei 50 °C, wenn die Dichte bei 50 °C 0,99 g cm⁻³ beträgt! Spezifische Oberflächenspannung bei 18 °C 72,8 · 10⁻³ Nm⁻¹, Eötvöschs Konstante 1,1 · 10⁻⁷ JK⁻¹ mol^{-2/3}.

Lösung: Die Oberflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur ab, um am kritischen Punkt Null zu betragen. Wir setzen zur Lösung der Aufgabe Gleichung (34) in (35) ein:

$$\sigma V^{2/3} = k_{\sigma} (T'_{\text{K}} - T)$$

Durch Subtraktion der Oberflächenspannung bei den Temperaturen T_1 und T_2 erhalten wir:

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = \frac{k_{\sigma}}{V^{2/3}} (T_2 - T_1)$$

Das Molvolumen ist das Verhältnis der Molmasse zur Dichte, die in dem Temperaturintervall konstant sein soll.

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{18}{0,99} = 18,18$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$\sigma_1 = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{18,18^{2/3}} (291 - 323) + 72,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_1 = - (5,09 + 72,8) \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_1 = 67,71 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

Die spezifische Oberflächenspannung des Wassers bei 50 °C beträgt $67,71 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

• 49. Aufgabe

Bei der Adsorption von Essigsäure an Tierkohle erhielt man folgende Werte:

c_{HAZ} in mol l ⁻¹	0,1	0,2	0,5
a in mol g ⁻¹	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$

Berechne die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme!

Lösung: In Gleichung (36) setzen wir an die Stelle des Druckes die Molarität. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme enthält zwei Konstanten a_∞ und k , die zu berechnen sind. Wir benötigen also zwei Gleichungen. Zur Vereinfachung multiplizieren wir Gleichung (36) mit dem Hauptnenner:

$$ak + ac = a_\infty c \quad \text{oder} \quad \frac{a}{c} k + a = a_\infty$$

Wir setzen den ersten und den dritten Wert ein:

$$(I) \frac{3,38 \cdot 10^{-3}}{0,1} k + 3,38 \cdot 10^{-3} = a_\infty$$

$$(II) \frac{4,57 \cdot 10^{-3}}{0,5} k + 4,57 \cdot 10^{-3} = a_\infty$$

Wir subtrahieren die beiden Gleichungen:

$$2,466 \cdot 10^{-2} k - 1,19 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$k = \frac{1,19 \cdot 10^{-3}}{2,466 \cdot 10^{-2}} = 0,048 \text{ mol l}^{-1}$$

Diesen Wert setzen wir in Gleichung (I) ein:

$$3,38 \cdot 10^{-2} \cdot 4,8 \cdot 10^{-2} + 3,38 \cdot 10^{-3} = a_\infty$$

$$5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} = a_\infty$$

Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme lautet:

$$a = 5,00 \cdot 10^{-3} \frac{c}{0,048 + c} \quad \begin{matrix} c \text{ in mol l}^{-1} \\ a \text{ in mol l}^{-1} \end{matrix}$$

• 50. Aufgabe

Butan siedet bei 101,3 kPa bei 0,6 °C und hat eine spezifische Verdampfungswärme von 404,4 J g⁻¹. Auf wieviel Kilopascal muß man Butangas komprimieren, damit es bei 20,0 °C kondensiert?

Lösung: Nach dem Gesetz von CLAUSIUS und CLAPEYRON nimmt der Dampfdruck mit steigender Temperatur zu. Andererseits ist bekannt, daß eine Flüssigkeit siedet, wenn der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck ist. Bei Erhöhung des letzteren muß daher der Siedepunkt steigen.

Da der Siedepunkt und der Kondensationspunkt bei einem reinen Stoff den gleichen Wert haben, spielt die Richtung des Vorganges keine Rolle.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes ist durch die Gleichung (23) gegeben.

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_v}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H_v \text{ in J mol}^{-1})$$

Es sind gegeben:

$$p_1 = 101,3 \text{ kPa} \quad T_1 = (273,2 + 0,6) = 273,8 \text{ K}$$

$$T_2 = 293,2 \text{ K} \quad \Delta H_v = 404,4 \cdot 58,1 \text{ J mol}^{-1}$$

Gesucht: p_2

Die Temperatur wurde in der Aufgabenstellung auf eine Stelle nach dem Komma angegeben. Für die Umrechnung in Kelvin muß daher der Summand 273,2 verwendet werden.

$$\lg p_2 = \lg p_1 - \frac{\Delta H_v}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\lg p_2 = \lg 101,3 - \frac{404,4 \cdot 58,1}{19,146} \left(\frac{1}{293,2} - \frac{1}{273,8} \right)$$

$$\lg p_2 = \frac{404,4 \cdot 58,1 \cdot 19,4}{19,146 \cdot 293,2 \cdot 273,8} + 2,0056$$

$$\lg p_2 = 2,3021$$

$$p_2 = 200,5 \text{ kPa}$$

Man muß das Butangas auf 200,5 kPa komprimieren.

● 51. Aufgabe

Auf welche Temperatur muß man Brom erwärmen, damit es bei einem Druck von 76 kPa siedet? Der Siedepunkt von Brom bei 101,3 kPa beträgt 58,0°C und die spezifische Verdampfungswärme 194,28 J g⁻¹.

Lösung: Eine Herabsetzung des Druckes von 101,3 kPa auf 76 kPa hat eine Erniedrigung des Siedepunktes zur Folge. Diese Tatsache macht man sich bei der Vakuumdestillation leicht zersetzlicher Stoffe zunutze.

Zur Berechnung des Siedepunktes lösen wir Gleichung (23) nach T_2 auf.

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_v}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H_v \text{ in J mol}^{-1})$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit dem Hauptnenner.

$$19,146 \, T_1 T_2 \lg \frac{p_2}{p_1} = -\Delta H_v T_1 + \Delta H_v T_2$$

$$T_2 = \frac{\Delta H_v \, T_1}{\Delta H_v - 19,146 \, T_1 \lg \frac{p_2}{p_1}}$$

Gegeben:

$$\Delta H_v = 194,28 \cdot 159,8 \, \text{J mol}^{-1} \quad p_1 = 101,3 \, \text{kPa} \quad T_1 = 331,2 \, \text{K}$$

$$p_2 = 76 \, \text{kPa} \quad \lg \frac{p_2}{p_1} = 0,87506 - 1 = -0,12494$$

Gesucht: T_2

$$T_2 = \frac{194,28 \cdot 159,8 \cdot 331,2}{194,28 \cdot 159,8 + 19,146 \cdot 331,2 \cdot 0,12494}$$

$$T_2 = 323,0 \, \text{K}$$

$$t_2 = 49,8^\circ \text{C}$$

Brom ist auf $49,8^\circ \text{C}$ zu erwärmen.

• 52. Aufgabe

Der Dampfdruck des Quecksilbers beträgt bei 290°C $26,3 \, \text{kPa}$ und bei 310°C $40,7 \, \text{kPa}$. Berechne die molare Verdampfungswärme bei 300°C !

Lösung: Im Abschnitt 1.3.2. wurde festgestellt, daß die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON in einfacher Form nur dann integrierbar ist, wenn die Verdampfungswärme in dem Temperaturintervall von T_1 bis T_2 als konstant angesehen werden kann. Die Integration führt zum gleichen Ergebnis, wenn sich die Verdampfungswärme zwischen den beiden Temperaturen linear verändert. In Gleichung (23) ist dann der Wert für die mittlere Temperatur $(T_1 + T_2)/2$ einzusetzen.

Zur Lösung der Aufgabe verwenden wir Gleichung (24):

$$\Delta H_v = \frac{T_1 T_2 \cdot 19,146}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Gegeben:

$$p_1 = 26,3 \, \text{kPa} \quad T_1 = 563 \, \text{K} \quad p_2 = 40,7 \, \text{kPa} \quad T_2 = 583 \, \text{K}$$

$$\Delta H_v = \frac{563 \cdot 583 \cdot 19,146}{20} \lg \frac{40,7}{26,3}$$

$$\Delta H_v = 59700 \, \text{J mol}^{-1}$$

Die Verdampfungswärme des Quecksilbers beträgt bei 300°C $59,7 \, \text{kJ mol}^{-1}$.

• 53. Aufgabe

Mit welcher Genauigkeit kann man die Verdampfungswärme des Quecksilbers (siehe 52. Aufgabe) berechnen, wenn angenommen wird, daß die verwendete Gleichung streng gültig ist? Die Meßgenauigkeiten betragen:

$$\Delta p = \pm 13 \, \text{Pa} \quad \Delta T = \pm 0,2 \, \text{K}$$

Lösung: Zur Berechnung des Fehlers müssen wir Gleichung (24) partiell nach den 4 Variablen p_1 , p_2 , T_1 und T_2 differenzieren.

$$\begin{aligned} d\Delta H_v &= T_2 \cdot 19,146 \lg \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{T_2}{(T_2 - T_1)^2} \right) dT_1 + \\ &+ T_1 \cdot 19,146 \lg \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{-T_1}{(T_2 - T_1)^2} \right) dT_2 - \frac{T_1 T_2 \cdot 8,315}{T_2 - T_1} \frac{1}{p_1} dp_1 + \\ &+ \frac{T_1 T_2 \cdot 8,315}{T_2 - T_1} \frac{1}{p_2} dp_2 \end{aligned}$$

Die Differentiale werden durch die Differenzen ersetzt. Da die Meßgenauigkeiten der beiden Temperaturen und der beiden Drücke gleich sind, können wir obigen Ausdruck vereinfachen.

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta H_v) &= \pm \left[\frac{T_2^2 + T_1^2}{(T_2 - T_1)^2} 19,146 \lg \frac{p_2}{p_1} \Delta T + \frac{T_1 T_2 \cdot 8,315}{T_2 - T_1} \left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} \right) \Delta p \right] \\ \Delta(\Delta H_v) &= \pm \left[\frac{583^2 + 563^2}{400} 19,146 \lg \frac{40,7}{26,3} \cdot 0,2 + \frac{563 \cdot 583 \cdot 8,315 \cdot 13}{20} \left(\frac{1}{26,3} + \frac{1}{40,7} \right) \right] \\ \Delta(\Delta H_v) &= \pm 1300 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Genauigkeit für die Berechnung der Verdampfungswärme, d. h. der größte absolute Fehler, beträgt $\pm 1300 \text{ J mol}^{-1}$.

• 54. Aufgabe

Bei der Messung des Dampfdruckes von Methanol und Äthanol findet man folgende Werte:

Berechne die molare Verdampfungswärme der beiden Alkohole in diesem Temperaturbereich!

Lösung: Wir setzen die gegebenen Werte in Gleichung (24) ein.

t in °C	p in kPa	
	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ CH
20	12,8	5,9
40	34,7	17,9

$$\Delta H_v = \frac{T_1 T_2 \cdot 19,146}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

a) Methanol

$$\Delta H_v = \frac{313 \cdot 293 \cdot 19,146}{20} \lg \frac{34,7}{12,8}$$

$$\Delta H_v = 38,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Äthanol

$$\Delta H_v = \frac{313 \cdot 293 \cdot 19,146}{20} \lg \frac{17,9}{5,9}$$

$$\Delta H_v = 43,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Verdampfungswärme von Methanol beträgt bei 30°C 38,1 kJ mol⁻¹ und von Äthanol 43,3 kJ mol⁻¹.

Diese Ergebnisse können wir verallgemeinern. In einer homologen Reihe wird mit steigendem Siedepunkt die molare Verdampfungswärme zunehmen.

• 55. Aufgabe

Der Dampfdruck von Quecksilber beträgt bei 250 °C 9,9 kPa und bei 300 °C 32,9 kPa. Berechne den Dampfdruck bei 270 °C!

Lösung: Nach der Gleichung von AUGUST (25) gilt:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

Die graphische Darstellung von $\lg p$ in Abhängigkeit von $1/T$ muß somit eine Gerade ergeben (Bild 3).

Zur Berechnung des Dampfdruckes bei 270 °C wenden wir die 2-Punkt-Gleichung an:

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Die Koordinaten der beiden Punkte sind:

Punkt 1: $\lg 9,9$ und $\frac{1}{523}$

Punkt 2: $\lg 32,9$ und $\frac{1}{573}$

Gesucht: Punkt 3: $\lg p$ und $\frac{1}{543}$

$$\frac{\lg p - \lg 9,9}{\frac{1}{543} - \frac{1}{523}} = \frac{\lg 32,9 - \lg 9,9}{\frac{1}{573} - \frac{1}{523}}$$

Wir beseitigen die Doppelbrüche:

$$\frac{(\lg p - 0,9956) 523 \cdot 543}{-20} = \frac{(1,5172 - 0,9956) 573 \cdot 523}{-50}$$

$$\lg p = \frac{0,5216 \cdot 573 \cdot 20}{543 \cdot 50} + 0,9956$$

$$\lg p = 1,2158$$

$$p = 16,4 \text{ kPa}$$

Der Dampfdruck des Quecksilbers bei 270 °C beträgt 16,4 kPa.

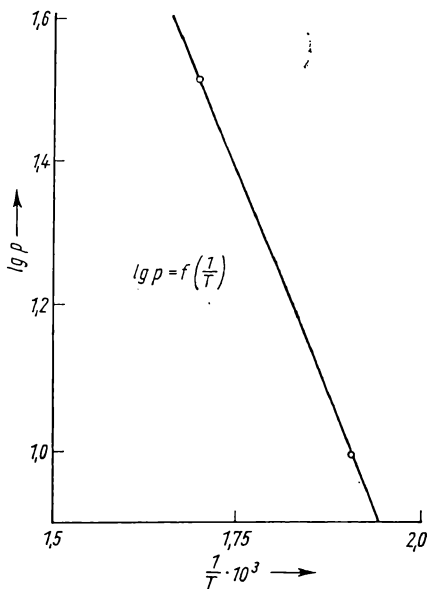


Bild 3. Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur

• 56. Aufgabe

Der Dampfdruck des Quecksilbers genügt der Gleichung

$$\lg p = 12,654 - \frac{3328}{T} - 0,848 \lg T \quad (p \text{ in Pa, } T \text{ in K})$$

Berechne:

- den Dampfdruck bei 20 °C und
- die Verdampfungswärme bei 20 °C!

Lösung: a) Zur Berechnung des Dampfdruckes setzen wir in die obige Gleichung die Temperatur ein und lösen diese Gleichung nach p auf.

$$\lg p = 12,654 - \frac{3328}{293} - 0,848 \lg 293$$

$$\lg p = 12,654 - 11,36 - 2,09$$

$$\lg p = -0,796$$

$$p = 0,16 \text{ Pa}$$

b) Die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON lautet (s. Gl. 105):

$$\frac{d \ln p}{dT} = 2,303 \frac{d \lg p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

Wir müssen somit die obige Gleichung nach T differenzieren.

$$\frac{d \lg p}{dT} = \frac{3328}{T^2} - \frac{0,848}{2,303 T}$$

Wir setzen dieses Ergebnis in die Differentialgleichung ein und lösen nach der gesuchten Größe auf.

$$\frac{\Delta H_v}{RT^2} = 2,303 \left(\frac{3328}{T^2} - \frac{0,848}{2,303 T} \right)$$

$$\Delta H_v = 2,303 \cdot 8,315 \cdot 293^2 \left(\frac{3328}{293^2} - \frac{0,848}{2,303 \cdot 293} \right)$$

$$\Delta H_v = 61,55 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Der Dampfdruck des Quecksilbers beträgt bei 20 °C 0,16 Pa und die Verdampfungswärme bei gleicher Temperatur 61,55 kJ mol⁻¹.

• 57. Aufgabe

Die Verdampfungswärme von Wasser beträgt bei 0 °C 10,7 kcal mol⁻¹ und bei 50 °C 10,3 kcal mol⁻¹. Unter der Annahme, daß die Verdampfungswärme eine lineare Funktion der absoluten Temperatur ist, soll die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes (in kPa) von Wasser ermittelt werden. Der Dampfdruck von Wasser bei 0 °C beträgt 4,579 Torr.

Lösung: Wir berechnen zunächst die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme. Zu diesem Zweck machen wir den allgemeinen Ansatz

$$\Delta H_v = aT + b$$

wobei a und b Konstanten darstellen. Wir setzen die gegebenen Werte ein und berechnen a und b .

$$10700 = 273 a + b$$

$$10300 = 323 a + b$$

Daraus folgt durch Subtraktion:

$$400 = -50a$$

$$a = -8$$

Wir setzen diesen Wert in die erste Gleichung ein:

$$10700 = -273 \cdot 8 + b$$

$$b = 10700 + 2184$$

$$b = 12884$$

Die Verdampfungswärme als Funktion der Temperatur ergibt:

$$\Delta H_v = -8T + 12884 \quad (\Delta H_v \text{ in cal mol}^{-1}, T \text{ in K})$$

Dieses Ergebnis wird in die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON eingesetzt.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{RT^2} (-8T + 12884)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung trennen wir die Variablen und integrieren von 273 bis T bzw. von $\ln p_0$ bis $\ln p$. p_0 soll dabei der Dampfdruck bei 0°C sein.

$$d \ln p = \frac{-8T + 12884}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln p_0}^{\ln p} d \ln p = \frac{1}{R} \int_{273}^T \frac{-8T + 12884}{T^2} dT$$

$$\ln p - \ln p_0 = \frac{1}{R} \left(-8 \ln T + 8 \ln 273 - \frac{12884}{T} + \frac{12884}{273} \right)$$

$$\ln p - \ln p_0 = \frac{1}{R} \left(-8 \cdot 2,303 \lg T + 8 \cdot 2,303 \lg 273 - \frac{12884}{T} + \frac{12884}{273} \right)$$

$$\lg p - \lg 4,579 = \frac{8 \cdot 2,303}{4,573} \lg T + \frac{8 \cdot 2,303}{4,573} \lg 273 - \frac{12884}{4,573 T} + \frac{12884}{4,573 \cdot 273}$$

$$\lg p = 0,6608 - 4,026 \lg T + 9,8085 - \frac{2817}{T} + 10,3202$$

$$\lg p = 20,790 - 4,026 \lg T - \frac{2817}{T} \quad \begin{matrix} (p \text{ in Torr,} \\ T \text{ in K}) \end{matrix}$$

Die Umrechnung des Dampfdruckes in kPa ergibt:

$$\lg p = 19,915 - 4,026 \lg T - \frac{2817}{T} \quad (p \text{ in kPa, } T \text{ in K})$$

Natürlich kann man erst die Meßwerte in die SI-Einheiten umrechnen und dann die Aufgabe nach obigem Rechengang lösen.

Das Ergebnis ist selbstverständlich das gleiche.

Diese Temperaturfunktionen kann man auf zwei Wegen erhalten. Der eine Weg ist in obiger Aufgabe beschrieben worden. Man mißt die Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen und ermittelt bei einer dieser Temperaturen den Dampfdruck. Ein zweiter Weg, der rechnerisch wesentlich umfangreicher ist, geht von mehreren gemessenen Dampfdrücken aus. Diese Werte setzt man in die allgemeine Gleichung

$$\lg p = a + b \lg T + \frac{c}{T}$$

ein und berechnet die drei Konstanten a , b und c . In vielen Fällen kann man das mittlere Glied weglassen, wie es in der 55. Aufgabe gezeigt wurde.

• 58. Aufgabe

Der Dampfdruck von Diäthyläther bei 10 °C beträgt 38,9 kPa. Bei der Auflösung von 4,16 g einer organischen Substanz in 80,7 g Diäthyläther sinkt der Dampfdruck um 1,13 kPa. Berechne die Molmasse der Substanz!

Lösung: Bei bekannter Einwaage kann man aus der Dampfdruckniedrigung die Molmasse berechnen. Zu diesem Zweck lösen wir Gleichung (26) nach der gesuchten Größe auf.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 \Delta p + n_2 \Delta p = n_2 p_0$$

$$n_1 \Delta p = n_2 (p_0 - \Delta p)$$

Für die Molzahlen setzen wir das Verhältnis der Masse zur Molmasse ein.

$$\frac{m_1}{M_1} \Delta p = \frac{m_2}{M_2} p_L$$

$$M_2 = \frac{m_2 p_L M_1}{m_1 \Delta p}$$

Gegeben: $m_1 = 80,7 \text{ g}$ $m_2 = 4,16 \text{ g}$ $M_1 = 74,1 \text{ g mol}^{-1}$

$$p_L = (38,9 - 1,13) \text{ kPa} = 37,77 \text{ kPa} \quad \Delta p = 1,13 \text{ kPa}$$

$$M_2 = \frac{4,16 \cdot 37,77 \cdot 74,1}{80,7 \cdot 1,13}$$

$$M_2 = 127 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Molmasse der gelösten Substanz beträgt 127 g mol⁻¹.

• 59. Aufgabe

100 g einer Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser besitzen bei 20 °C einen Wasserdampfdruck von 2,117 kPa. Wieviel Liter Sauerstoff i. N. kann man aus dem Wasserstoffperoxid erhalten, wenn der Dampfdruck von reinem Wasser 2,338 kPa beträgt?

Lösung: Mit der in der vorigen Aufgabe entwickelten Gleichung berechnen wir zunächst die Masse des gelösten Wasserstoffperoxids.

$$m_2 = \frac{m_1 M_2 \Delta p}{p_L M_1}$$

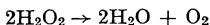
$$m_2 = \frac{(100 - m_2) 34 \cdot 0,221}{2,117 \cdot 18}$$

$$2,117 \cdot 18 m_2 = 100 \cdot 34 \cdot 0,221 - 34 \cdot 0,221 m_2$$

$$m_2 = \frac{100 \cdot 34 \cdot 0,221}{2,117 \cdot 18 + 34 \cdot 0,221}$$

$$m_2 = 16,47 \text{ g}$$

Die chemische Gleichung für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid lautet:



2 mol = 68 g Wasserstoffperoxid liefern somit 22,4 l Sauerstoff i. N. Die obige Lösung enthält 16,47 g Wasserstoffperoxid. Diese ergeben:

$$v = \frac{22,4 \cdot 16,47}{68}$$

$$v = 5,43 \text{ l}$$

Durch Zersetzung des Wasserstoffperoxids kann man 5,43 l Sauerstoff i. N. erhalten.

• 60. Aufgabe

Ein trockener Luftstrom wird langsam durch eine Flasche mit einer Lösung von 6,523 g einer organischen Verbindung in 103,21 g Diäthyläther geleitet und dann durch eine nachgeschaltete zweite Flasche mit reinem Diäthyläther. In der ersten Flasche betrug der Massenverlust 1,4682 g und in der zweiten Flasche 0,0695 g. Berechne die Molmasse der gelösten Substanz!

Lösung: Beim Durchleiten der Luft durch die erste Flasche wird sie sich entsprechend dem Dampfdruck p_L mit Äther sättigen und dadurch den Massenverlust verursachen. Dieser ist somit proportional dem Dampfdruck der Lösung. In der zweiten Flasche herrscht ein höherer Dampfdruck p_0 , die Luft kann also noch weiteren Diäthyläther aufnehmen. Diese Masse muß proportional dem Unterschied zwischen den beiden Dampfdrücken sein, d. h. $(p_0 - p_L) = \Delta p$.

Wir erhalten:

$$\frac{p_L}{\Delta p} = \frac{\Delta m_I}{\Delta m_{II}} = \frac{1,4682}{0,0695}$$

Wir setzen diesen Wert in die Gleichung zur Berechnung der Molmasse (siehe 58. Aufgabe) ein:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1}{m_1} \frac{p_L}{\Delta p}$$

$$M_2 = \frac{6,523 \cdot 74,1}{103,21} \frac{1,4682}{0,0695}$$

$$M_2 = 98,9 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Molmasse der gelösten Substanz beträgt 98,9 g mol⁻¹.

● 61. Aufgabe

Welche Zusammensetzung in Massenprozent muß eine Mischung von Methyl- und Äthylalkohol haben, damit diese bei 80 °C bei einem Druck von 152 kPa siedet?

Dampfdruck von Methylalkohol bei 80 °C: 178,3 kPa

Dampfdruck von Äthylalkohol bei 80 °C: 108,4 kPa

Lösung: Die Mischung wird siedet, wenn ihr Dampfdruck 152 kPa beträgt. Nach Gleichung (27) ist der Dampfdruck einer idealen Mischung gleich der Summe der Partialdampfdrücke.

$$p_M = x_A p_{0,A} + x_B p_{0,B}$$

Der Molenbruch des Methylalkohols betrage x und der des Äthylalkohols $(1 - x)$. Die Summe muß definitionsgemäß 1 ergeben.

$$152,0 = 178,3 x + 108,4 (1 - x)$$

$$152,0 = 178,3 x + 108,4 - 108,4 x$$

$$43,6 = 69,9 x$$

$$x = 0,623$$

Zur Berechnung der Zusammensetzung gehen wir von 100 mol Mischung aus, die 62,3 mol Methylalkohol und 37,7 mol Äthylalkohol enthält. Durch Multiplikation mit der Molmasse erhält man die Masse der beiden Bestandteile in Gramm.

$$62,3 \cdot 32 = 1993,6$$

$$37,7 \cdot 46 = 1734,2$$

$$\Sigma m = 3727,8$$

Für die Zusammensetzung in Massenprozent c erhält man:

$$c_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1993,6}{3727,8} \cdot 100 = 53,5\%$$

$$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{1734,2}{3727,8} \cdot 100 = 46,5\%$$

Die Mischung muß aus 53,5 % Methylalkohol und 46,5 % Äthylalkohol bestehen.

● 62. Aufgabe

Eine Mischung besteht aus 2 mol Hexan und 3 mol Heptan. Berechne die Zusammensetzung des Dampfes über dieser Mischung in Massenprozent bei 20 °C!

Dampfdruck von Hexan bei 20 °C: 16,0 kPa

Dampfdruck von Heptan bei 20 °C: 4,7 kPa

Lösung: Wir berechnen zunächst mit Gleichung (27) den Dampfdruck der Mischung.

$$p_M = \frac{2}{5} \cdot 16 + \frac{3}{5} \cdot 4,7$$

$$p_M = 6,4 + 2,82$$

$$p_M = 9,22 \text{ kPa}$$

Die Zusammensetzung der Gasphase in Mol.-% erhalten wir mit Gleichung (28):

$$c_{\text{M}, \text{C}_6\text{H}_{14}} = \frac{x p_0}{p_{\text{M}}} \cdot 100 = \frac{0,4 \cdot 16}{9,22} \cdot 100 = 69,4 \text{ Mol.-%}$$

$$c_{\text{M}, \text{C}_7\text{H}_{16}} = \frac{0,6 \cdot 4,7}{9,22} \cdot 100 = 30,6 \text{ Mol.-%}$$

100 mol Dampf enthalten somit 69,4 mol Hexan und 30,6 mol Heptan, Zur Umrechnung in Gramm multiplizieren wir mit den Molmassen.

$$69,4 \cdot 86 = 5968$$

$$30,6 \cdot 100 = 3060$$

$$\Sigma m = 9028$$

Umrechnung in Massenprozent:

$$c_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = \frac{5968}{9028} \cdot 100 = 66,1 \%$$

$$c_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = \frac{3060}{9028} \cdot 100 = 33,9 \%$$

Der Dampf über der Mischung besteht aus 66,1 % Hexan und 33,9 % Heptan.

• 63. Aufgabe

Bei einer Wasserdampfdestillation von Naphthalin gingen bei 99 °C und 100,1 kPa 74,2 g Wasser und 13,35 g Naphthalin über. Der Dampfdruck des Wassers bei 99 °C beträgt 97,7 kPa. Berechne die Molmasse des Naphthalins!

Lösung: Wasser und Naphthalin sind nicht mischbar. Der Dampfdruck ist somit gleich der Summe der Dampfdrücke der beiden reinen Stoffe.

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 97,7 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{N}} = 100,1 \text{ kPa} - 97,7 \text{ kPa} = 2,4 \text{ kPa}$$

In einer Gasmischung verhalten sich die Molzahlen der Bestandteile wie die Partialdrücke.

$$n_1 : n_2 = p_1 : p_2$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein und erhalten:

$$\frac{13,35}{M} : \frac{74,2}{18} = 2,4 : 97,7$$

oder

$$\frac{13,35 \cdot 18}{M \cdot 74,2} = \frac{2,4}{97,7}$$

$$M = \frac{13,35 \cdot 18 \cdot 97,7}{74,2 \cdot 2,4}$$

$$M = 132 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Molmasse des Naphthalins beträgt 132 g mol⁻¹. (Tatsächlicher Wert: 128,2 g mol⁻¹)

64. Aufgabe

Das System Phenol/Wasser besitzt eine Mischungslücke, d. h. ein temperaturabhängiges Gebiet, in dem sich zwei flüssige Phasen bilden. Bei 40 °C enthalten die beiden Phasen 9,78 % und 66,81 % Phenol. Der Rest ist jeweils Wasser. Bei 60 °C sind es 17,1 % und 56,1 % Phenol. Berechne die Zusammensetzung der Lösung, die bei der kritischen Lösungstemperatur 68,8 °C vorliegt!

Lösung: Das Zustandsdiagramm des Systems Phenol/Wasser ist in Bild 4 dargestellt.

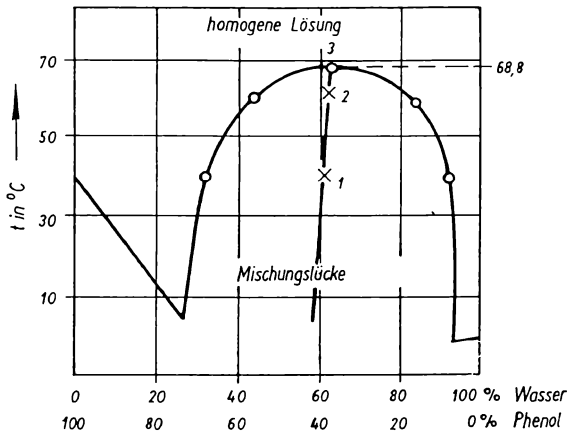


Bild 4. Zustandsdiagramm Phenol – Wasser

Halbiert man die Entfernung zweier Abszissenwerte bei bestimmter Temperatur und verbindet diese Mittelpunkte, so erhält man eine Gerade, die durch das Maximum der Mischungslücke geht (Satz von CALLETET und MATHIAS).

Die beiden gegebenen Punkte der Geraden sind:

$$\text{Punkt 1: } 40^\circ\text{C} \quad (66,81 + 9,78) : 2 = 38,3$$

$$\text{Punkt 2: } 60^\circ\text{C} \quad (56,1 + 17,1) : 2 = 36,6$$

$$\text{Gesucht: Punkt 3: } 68,8^\circ\text{C} \quad x$$

Wir wenden die 2-Punkte-Gleichung an und berechnen die gesuchte Konzentration.

$$\begin{aligned} \frac{y - y_1}{x - x_1} &= \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \\ \frac{68,8 - 40}{x - 38,3} &= \frac{40 - 60}{38,3 - 36,6} \\ \frac{28,8}{x - 38,3} &= -\frac{20}{1,7} \\ x - 38,3 &= -\frac{28,8 \cdot 1,7}{20} \end{aligned}$$

$$x - 38,3 = -2,448$$

$$x = 35,852\%$$

Bei der kritischen Lösungstemperatur besteht die Lösung aus 35,85 % Phenol und 64,15 % Wasser.

● 65. Aufgabe

50 g Phenol werden mit 50 g Wasser bei 20 °C gemischt, wobei sich zwei Phasen bilden. Die eine Phase enthält 8 % Phenol und 92 % Wasser und die andere 72 % Phenol und 28 % Wasser. Wieviel g Phenol sind in den beiden Phasen enthalten?

Lösung: Wie wir in der 64. Aufgabe bereits kennengelernt haben, besitzen die beiden Stoffe Wasser und Phenol eine Mischungslücke. Die 1. Phase soll eine Masse von m haben. Dies bedeutet für die zweite Phase eine Masse von $(100 \text{ g} - m)$. Die vorhandenen 50 g Phenol verteilen sich auf beide Phasen entsprechend den obigen Gehaltsangaben. Für das Phenol gilt daher die Gleichung:

$$\begin{aligned} m_{\text{Gesamt}} &= m_{\text{Phase}_1} + m_{\text{Phase}_2} \\ 50 &= 0,08m + 0,72(100 - m) \\ 50 &= 0,08m + 72 - 0,72m \\ 0,64m &= 22 \\ m &= 34,4 \end{aligned}$$

Die erste Phase hat eine Masse von 34,4 g und die zweite von 65,6 g.

Phenolgehalt in der 1. Phase: $0,08 \cdot 34,4 \text{ g} = 2,75 \text{ g}$

Phenolgehalt in der 2. Phase: $0,72 \cdot 65,6 \text{ g} = 47,25 \text{ g}$

Die beiden Phasen enthalten 2,75 g bzw. 47,25 g Phenol.

● 66. Aufgabe

Eine Lösung von Anilin in Benzol gefriert bei $-1,25^\circ\text{C}$. Berechne die Konzentration in Massenprozent und die Molarität der Lösung!

Gefrierpunkt des Benzols: $5,49^\circ\text{C}$, Dichte der Lösung: $0,975 \text{ gml}^{-1}$.

Lösung: Beim Auflösen eines nichtflüchtigen Stoffes in einem Lösungsmittel beobachtet man eine Erniedrigung des Gefrierpunktes. Diese beträgt:

$$\Delta T_G = E_G \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1}$$

Zur Berechnung der Konzentration setzen wir die gegebenen Größen in diese Gleichung ein.

$$\Delta T_G = 6,74 \text{ K} \quad E_G = 5,07 \text{ K kg mol}^{-1} \quad m_1 = 100 \text{ g} - m_2 \quad M_2 = 93,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$6,74 = 5,07 \frac{m_2 \cdot 1000}{93,1 (100 - m_2)}$$

$$6,74 \cdot 93,1 \cdot 100 - 6,74 \cdot 93,1 m_2 = 5,07 \cdot 1000 m_2$$

$$m_2 = \frac{6,74 \cdot 93,1 \cdot 100}{5,07 \cdot 1000 + 6,74 \cdot 93,1}$$

$$m_2 = 11,0 \text{ g}$$

1 Liter Lösung hat die Masse von 975 g und enthält 11,0% Anilin. Dies sind $975 \cdot 0,11$ g. Zur Berechnung der Molarität brauchen wir die Molzahl des gelösten Stoffes je Liter. Die Molzahl ist aber das Verhältnis der Masse zur Molmasse.

$$\frac{975 \cdot 0,11}{93,1} = 1,152 \text{ mol l}^{-1}$$

Die Lösung enthält 11,0% Anilin und ist 1,152 molar.

• 67. Aufgabe

Wieviel Liter Sauerstoff i. N. sind zur Oxydation von 200 g einer wäßrigen Harnstofflösung zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser nötig, wenn diese bei -3°C gefriert?

Lösung: Wir berechnen zunächst den Gehalt der Lösung an Harnstoff. Es sind bekannt:

$$\Delta T_G = 3 \text{ K} \quad E_G = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \quad M_2 = 60 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_1 = 200 \text{ g} - m_2$$

$$\Delta T_G = E_G \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1}$$

$$3 = 1,86 \frac{m_2 \cdot 1000}{60 (200 - m_2)}$$

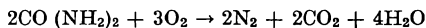
$$3 \cdot 60 \cdot 200 - 3 \cdot 60 m_2 = 1860 m_2$$

$$m_2 = \frac{3 \cdot 60 \cdot 200}{1800 + 180}$$

$$m_2 = 17,65 \text{ g}$$

Die Lösung enthält 17,65 g Harnstoff.

Die Gleichung für die Oxydation des Harnstoffs lautet:



Zur Oxydation von 2 mol ($\triangleq$ 120 g) Harnstoff werden $3 \cdot 22,4$ l Sauerstoff benötigt. Für die vorliegenden 17,65 g ergibt dies ein Volumen von

$$v = \frac{3 \cdot 22,4 \cdot 17,65}{120}$$

$$v = 9,88 \text{ l}$$

Zur Oxydation des Harnstoffs werden 9,88 l Sauerstoff i. N. benötigt.

• 68. Aufgabe

Eine äthylalkoholische Lösung enthält 4% Anilin und 2,6% Nitrobenzol. Berechne den Siedepunkt der Lösung!

Siedepunkt von Äthylalkohol: $78,3^\circ\text{C}$.

Lösung: Die vorliegende Lösung enthält zwei gelöste Stoffe. Jeder der beiden wird den Siedepunkt des Lösungsmittels erhöhen. Die gesamte Siedepunkterhöhung ist somit gleich der Summe dieser beiden Beträge.

$$\Delta T_s = E_s \frac{1000}{m_1} \left(\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3} \right)$$

Die molare Siedepunkterhöhung des Äthylalkohols beträgt $1,04 \text{ K kg mol}^{-1}$ und die Masse des Lösungsmittels $93,4 \text{ g}$, wenn wir von 100 g Lösung ausgehen.

$$\Delta T_s = 1,04 \frac{1000}{93,4} \left(\frac{4}{93,1} + \frac{2,6}{123,1} \right)$$

$$\Delta T_s = \frac{1,04 \cdot 1000 (4 \cdot 123,1 + 2,6 \cdot 93,1)}{93,4 \cdot 93,1 \cdot 123,1}$$

$$\Delta T_s = 0,71 \text{ K}$$

Um diesen Betrag wird der Siedepunkt des Äthylalkohols erhöht. Der Siedepunkt der Lösung beträgt $79,01^\circ \text{C}$.

• 69. Aufgabe

Eine Legierung von 10% Silber und 90% Kupfer beginnt bei 1007°C zu erstarren.

Berechne die spezifische Schmelzwärme des Kupfers, wenn dessen Schmelzpunkt bei 1084°C liegt!

Lösung: Zur Lösung dieser Aufgabe gehen wir von der Tatsache aus, daß man eine Legierungsschmelze bei entsprechenden Konzentrationen als eine Lösung betrachten kann, für die ebenfalls das Gesetz von RAULT gültig ist. Durch den Zusatz des Silbers zum Kupfer wird der Schmelzpunkt des Kupfers herabgesetzt.

Für die Konstante E_G in Gleichung (29) setzen wir Gleichung (30) ein.

$$\Delta T_G = E_G \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} \quad \text{mit} \quad E_G = \frac{RT^2}{1000l}$$

$$\Delta T_G = \frac{RT^2}{l} \cdot \frac{m_2}{M_2 m_1}$$

Wir lösen nach der gesuchten spezifischen Schmelzwärme l auf:

$$l = \frac{RT^2 m_2}{\Delta T_G M_2 m_1}$$

Einsetzen der gegebenen Größen:

$$l = \frac{8,315 \cdot (1357)^2 \cdot 10}{77 \cdot 107,9 \cdot 90}$$

$$l = 204,8 \text{ J g}^{-1}$$

Die spezifische Schmelzwärme des Kupfers beträgt $204,8 \text{ J g}^{-1}$.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß diese Art der Berechnung von Schmelzwärmen nur möglich ist, wenn die betreffende Legierung als Schmelze dem RAULTschen Gesetz genügt. Der Schmelzpunkt der Legierung muß mit steigendem Gehalt linear abnehmen.

• 70. Aufgabe

Beim Auflösen von 0,521 g Cyclohexanon in 27,13 g Cyclohexan beobachtet man eine Gefrierpunktserniedrigung von 4,122 K. Die molare Schmelzwärme von Cyclohexan beträgt 2,6 kJ mol⁻¹. Berechne den Gefrierpunkt dieses Lösungsmittels!

Lösung: Es handelt sich um ein ähnliches Problem wie in der 69. Aufgabe. Wiederum ist die molare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels nicht bekannt. Wir erhalten für die absolute Herabsetzung des Gefrierpunktes die Gleichung:

$$\Delta T_G = \frac{RT^2}{l} \frac{m_2}{M_2 m_1}$$

Die gegebenen Größen werden in diese Gleichung eingesetzt:

$$4,122 = \frac{8,315 \cdot T^2}{2600} \frac{0,521}{98,2 \cdot 27,13}$$

$$T^2 = \frac{4,122 \cdot 2600 \cdot 98,2 \cdot 27,13}{84,2 \cdot 8,315 \cdot 0,521}$$

$$T^2 = 78276$$

$$T = 279,8 \text{ K}$$

$$t = 6,6^\circ \text{C}$$

Der Gefrierpunkt des Cyclohexans beträgt 6,6 °C.

• 71. Aufgabe

Berechne die molare Schmelz- und Verdampfungswärme von Naphthalin und Campher aus folgenden Daten.

	Naphthalin	Campher
Siedepunkt in °C	217,9	204,0
Schmelzpunkt in °C	80,4	178,8
E_s in KJ kg mol ⁻¹	5,8	6,09
E_G in KJ kg mol ⁻¹	6,9	40,0

Lösung: Die molare Schmelz- bzw. Verdampfungswärme ist das Produkt aus der Molmasse und der spezifischen Schmelz- bzw. Verdampfungswärme.

$$\Delta H = Ml$$

Wir setzen diese Beziehung in Gleichung (30) ein und lösen nach der gesuchten Größe ΔH auf.

$$E = \frac{RT^2 M}{1000 \Delta H}$$

$$\Delta H = \frac{RT^2 M}{1000 E}$$

Für Naphthalin erhalten wir die folgenden Ergebnisse:

$$\Delta H_G = \frac{8,315 \cdot 353,6^2 \cdot 128,2}{1000 \cdot 6,9}$$

$$\Delta H_G = 19\,320 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_S = \frac{8,315 \cdot 491,1^2 \cdot 128,2}{1000 \cdot 5,8}$$

$$\Delta H_S = 44\,330 \text{ J mol}^{-1}$$

Die gleichen Rechenoperationen für Campher ergeben:

$$\Delta H_G = \frac{8,315 \cdot 452,0^2 \cdot 152,2}{1000 \cdot 40}$$

$$\Delta H_G = 6\,464 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_S = \frac{8,315 \cdot 477,2^2 \cdot 152,2}{1000 \cdot 6,09}$$

$$\Delta H_S = 47\,320 \text{ J mol}^{-1}$$

Die molare Schmelzwärme des Naphthalins beträgt $19\,320 \text{ J mol}^{-1}$ und die molare Verdampfungswärme $44\,330 \text{ J mol}^{-1}$. Für Campher erhält man $6\,464 \text{ J mol}^{-1}$ und $47\,320 \text{ J mol}^{-1}$.

Naphthalin und Campher sind zwei organische Verbindungen, die ähnliche Molmassen (beides sind C_{10} -Verbindungen), Siedepunkte, molare Siedepunkterhöhungen und molare Verdampfungswärmen besitzen. Sie unterscheiden sich dagegen wesentlich im Schmelzpunkt und in den molaren Gefrierpunkterniedrigungen. Dies zeigt sich als Ergebnis der obigen Aufgabe in den molaren Schmelzwärmen. Campher hat einen höheren Schmelzpunkt und eine wesentlich geringere Schmelzwärme. Die Ursache für diese Unterschiede liegt im räumlichen Bau der beiden Molekülarten. Naphthalin besitzt auf Grund der Mesomerie eine ebene Struktur, während Campher eine kugelförmige Gestalt aufweist. Stoffe mit dieser Gestalt besitzen eine große kryoskopische Konstante, sie werden deshalb gern für Molmassebestimmungen verwendet. (Verfahren von RAST, siehe Lehrbuch »Physikalisch-chemische Meßmethoden«, Abschn. 1.2.1.3.)

● 72. Aufgabe

Eine organische Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor ergab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

0,330 g Einwaage lieferten 0,462 g Kohlendioxid, 0,095 g Wasser und 0,251 g Silberchlorid. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,281 g zersetzt, die 17,8 ml Stickstoff von 101,3 kPa und 18 °C ergaben.

Zur Bestimmung der Molmasse wurden 0,278 g in 40 g Dioxan aufgelöst und eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,258 K gemessen.

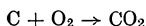
Berechne die Summenformel der Verbindung!

Lösung: Der erste Schritt zur Bestimmung der Summenformel einer chemischen Verbindung ist die Reinigung. Man erkennt die Reinheit eines Präparates an der

Konstanz des Siede- und des Schmelzpunktes. Anschließend werden durch eine qualitative Elementaranalyse die Elemente bestimmt, die am Aufbau der Verbindung beteiligt sind. Die Mengenverhältnisse ergeben sich als Ergebnis einer quantitativen Analyse. Mit diesen Werten berechnet man die empirische Formel. Der letzte Schritt ist die Messung der Molmasse.

Zur Ermittlung der empirischen Formel berechnen wir als erstes die Molzahlen der einzelnen Elemente.

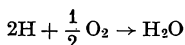
Kohlenstoff:



Die Molzahl des Kohlenstoffs ist nach dieser Gleichung gleich der Molzahl des Kohlendioxids.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,462}{44} = 0,0105 \text{ mol CO}_2 = 0,0105 \text{ mol Kohlenstoffatome}$$

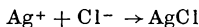
Wasserstoff:



Die Molzahl des Wasserstoffs ist doppelt so groß wie die Molzahl des Wassers.

$$\frac{0,095}{18} \cdot 2 = 0,0105 \text{ mol Wasserstoffatome}$$

Chlor:



Die Verhältnisse sind hier die gleichen wie beim Kohlenstoff.

$$\frac{0,251}{143,4} = 0,00175 \text{ mol Chloratome}$$

Stickstoff: Aus 0,281 g der Verbindung erhielt man 17,8 ml Stickstoff. Bei Anwendung der gleichen Einwaage wie bei den anderen Elementen erhält man

$$\frac{17,8}{0,281} \cdot 0,33 = 20,9$$

Die Molzahl des Stickstoffs beträgt:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 0,0209}{8,315 \cdot 291} = 0,000876$$

Dies sind

$$0,000876 \cdot 2 = 0,00175 \text{ mol Stickstoffatome,}$$

da ein Molekül zwei Atome enthält.

Zur Berechnung der Koeffizienten der empirischen Formel bilden wir das Verhältnis der Molzahlen und dividieren mit der kleinsten Zahl, damit sich als Ergebnis ganze Zahlen ergeben.

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{Cl} : \text{N} &= 0,0105 : 0,0105 : 0,00175 : 0,00175 \\ &= 6 : 6 : 1 : 1 \end{aligned}$$

Die empirische Formel lautet:



Zur Berechnung des Index x , und damit der Molekülgröße, werten wir die Molmassebestimmung aus.

$$M_2 = \frac{E_G m_2 \cdot 1000}{\Delta T_G m_1} = \frac{4,7 \cdot 0,278 \cdot 1000}{0,258 \cdot 40}$$

$$M_2 = 126,6 \text{ g mol}^{-1}$$

Nach der empirischen Formel beträgt die Molmasse:

$$M = x (6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 35,5 + 14) = x \cdot 127,5$$

Der Index x beträgt 1.

Die Summenformel der Verbindung lautet $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}$.

• 73. Aufgabe

Die Gefrierpunktniedrigung des Harns beträgt höchstens 2,71 K. Berechne den osmotischen Druck bei 15 °C, wenn 1 ml Harn 1 g Wasser enthält!

Lösung: 1 l Harn enthält nach den Angaben 1000 g Wasser. Die Molarität (Molzahl/l Lösung) ist somit gleich der Molalität (Molzahl/1000 g Lösungsmittel). Nach Gleichung (29) beträgt die Molzahl:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\Delta T_G m_1}{E_G \cdot 1000} = \frac{\Delta T_G}{E_G}$$

Die Masse des Lösungsmittels m_1 beträgt 1000 g.

Zur Berechnung des osmotischen Druckes setzen wir diese Beziehung in Gleichung (31) ein ($v_L = 1$):

$$\pi = \frac{\Delta T_G}{E_G} RT$$

$$\pi = \frac{2,71}{1,86} \cdot 8,315 \cdot 288$$

$$\pi = 3489 \text{ kPa}$$

Der osmotische Druck des Harns beträgt höchstens 3489 kPa.

• 74. Aufgabe

Eine wäßrige Lösung von Resorcin hat bei 20 °C einen osmotischen Druck von 1990 kPa. Die Dichte der Lösung beträgt 1,09 gml⁻¹.

Berechne

- die Konzentration der Lösung in Mol-%,
- die Konzentration der Lösung in Massenprozent,
- den Gefrierpunkt der Lösung und
- den Dampfdruck der Lösung bei 20 °C!

Lösung: Zwischen den osmotischen Größen Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Druck besteht ein enger Zusammenhang. Alle diese Größen sind abhängig von der Konzentration der Lösung. a) und b) Zur Berechnung der Konzentration gehen wir von 100 g Lösung aus. Das Volumen in Liter beträgt:

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,09 \cdot 1000} = 0,0917$$

Wir berechnen die Masse des gelösten Stoffes in 100 g Lösung:

$$m_2 = \frac{\pi v_L M_2}{RT} = \frac{1990 \cdot 0,0917 \cdot 110,1}{8,315 \cdot 293}$$

$$m_2 = 8,25 \text{ g}$$

Die Lösung enthält in 100 g 8,25 g Resorcin, dies sind 8,25 %.

100 g Lösung bestehen somit aus 8,25 g Resorcin und 91,75 g Wasser. Die Molzahlen der beiden Stoffe betragen:

$$n_R = \frac{8,25}{110,1} = 0,075$$

$$n_{H_2O} = \frac{91,75}{18} = 5,097$$

$$\sum n = 0,075 + 5,097 = 5,172$$

Die Mol-% ergeben sich aus dem Verhältnis der Molzahl zur Gesamt molzahl multipliziert mit 100.

$$\frac{0,075}{5,172} \cdot 100 = 1,45 \text{ Mol-\% Resorcin}$$

$$\frac{5,097}{5,172} \cdot 100 = 98,55 \text{ Mol-\% Wasser}$$

Die Lösung besteht aus 1,45 Mol-% Resorcin und 98,55 Mol-% Wasser.

c) Wir berechnen die Gefrierpunktserniedrigung. Die Masse des gelösten Stoffes beträgt 8,25 g und die des Lösungsmittels 91,75 g.

$$\Delta T_G = E_G \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1}$$

$$\Delta T_G = 1,86 \frac{8,25 \cdot 1000}{110,1 \cdot 91,75}$$

$$\Delta T_G = 1,52 \text{ K}$$

Die Lösung gefriert bei $-1,52^\circ\text{C}$.

d) Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 20°C 2,338 kPa. Zur Berechnung des Dampfdruckes der Lösung dient das RAOULTsche Gesetz:

$$p_L = x_1 p_0$$

Der Molenbruch des Lösungsmittels beträgt nach Teil a) 0,9855.

$$p_L = 0,9855 \cdot 2,338$$

$$p_L = 2,304 \text{ kPa}$$

Der Dampfdruck der Lösung beträgt 2,304 kPa.

● 75. Aufgabe

Von einem organischen Präparat werden nach dem Verfahren von RAST 0,026 g in 0,480 g Campher gelöst und die Gefrierpunktserniedrigung zu 16,60 K bestimmt.

Berechne:

a) die Molmasse des Präparates und

b) den größten absoluten und relativen Fehler der Messung, wenn folgende Fehler auftreten:

$$\Delta(\Delta T_G) = \pm 0,02 \text{ K} \quad \Delta E_G = \pm 0,1 \text{ K kg mol}^{-1} \quad \Delta m_1 = \pm 0,0002 \text{ g}$$

$$\Delta m_2 = \pm 0,0002 \text{ g}$$

Lösung: Wir berechnen zunächst die Molmasse der Verbindung mit Gleichung (29):

$$M_2 = \frac{E_G m_2 \cdot 1000}{T_G m_1} = \frac{40 \cdot 0,026 \cdot 1000}{16,6 \cdot 0,48}$$

$$M_2 = 131 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Molmasse der Verbindung beträgt 131 g mol⁻¹.

Zur Berechnung des relativen Fehlers logarithmieren wir die Gleichung.

$$\ln M_2 = \ln E_G + \ln m_2 + \ln 1000 - \ln \Delta T_G - \ln m_1$$

Dieser Ausdruck wird partiell nach den fehlerhaften Größen differenziert:

$$\frac{dM_2}{M_2} = \frac{dE_G}{E_G} + \frac{dm_2}{m_2} - \frac{d\Delta T_G}{\Delta T_G} - \frac{dm_1}{m_1}$$

Wir ersetzen die Differentiale durch die Differenzen und setzen die gegebenen Werte ein.

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm \left(\frac{0,1}{40} + \frac{0,0002}{0,026} + \frac{0,02}{16,6} + \frac{0,0002}{0,48} \right)$$

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm (0,0025 + 0,0077 + 0,0012 + 0,0004)$$

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm 0,0118$$

Der relative Fehler der Messung beträgt $\pm 0,012$ oder $\pm 1,2\%$.

Den größten Fehler erhalten wir durch Multiplikation des relativen mit der berechneten Molmasse.

$$\Delta M_2 = \pm 0,0118 \cdot 131$$

$$\Delta M_2 = \pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Der größte Fehler der Messung beträgt $\pm 1,5 \text{ g mol}^{-1}$.

Eine solche Fehlerbetrachtung zeigt die Genauigkeit, mit der man eine Molmassebestimmung durchführen kann. Eine Zahlenangabe mit Kommastelle hat also keinen Sinn, da die Genauigkeit der Methode viel geringer ist.

● 76. Aufgabe

Berechne die Verteilung von Äthylalkohol zwischen Wasser und Diäthyläther, wenn der Verteilungskoeffizient 0,61 beträgt. Es liegen 0,55 l Wasser und 0,35 l Äther vor. Die Gesamtmasse des Äthylalkohols beträgt 22,5 g.

Lösung: Nach dem NERNSTschen Verteilungssatz ist das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Phasen bei gegebener Temperatur konstant.

$$C = \frac{c_{\text{im Wasser}}}{c_{\text{im Äther}}}$$

Die Gesamtmasse beträgt 22,5 g. Davon befinden sich in der wäßrigen Phase m und in der Ätherphase $(22,5 - m)$. Die Konzentrationen in g l^{-1} betragen somit:

$$c_{\text{im Wasser}} = \frac{m}{0,55}$$

$$c_{\text{im Äther}} = \frac{22,5 - m}{0,35}$$

Wir setzen diese Größen in den NERNSTschen Verteilungssatz (32) ein:

$$0,61 = \frac{m \cdot 0,35}{0,55 (22,5 - m)}$$

$$0,61 \cdot 0,55 \cdot 22,5 - 0,61 \cdot 0,55 m = 0,35 m$$

$$m = \frac{0,61 \cdot 0,55 \cdot 22,5}{0,35 + 0,61 \cdot 0,55}$$

$$m = 11,01 \text{ g}$$

In der wäßrigen Phase befinden sich 11,01 g und in der Ätherphase 11,49 g Äthylalkohol.

● 77. Aufgabe

Der Verteilungskoeffizient von Wasserstoffperoxid zwischen Wasser und Amylalkohol beträgt 7,01. Eine Lösung von 1,95 g Wasserstoffperoxid in 500 ml Amylalkohol soll mit Wasser extrahiert werden. Wieviel g Wasserstoffperoxid bleiben im Amylalkohol, wenn man

- a) einmal mit 100 ml Wasser und
- b) 5mal mit je 20 ml Wasser extrahiert?

Lösung: Extraktionen gehören zu den üblichen Aufgaben der Labortechnik. Der Aufgabe liegt die Frage zugrunde, ob man einmal mit dem Gesamtvolumen oder mehrmals mit kleineren Portionen extrahieren soll.

a) Nach der Extraktion befinden sich im Amylalkohol m und $(1,95 \text{ g} - m)$ im Wasser. Die Konzentration in g l^{-1} betragen somit:

$$c_A = \frac{m}{0,5} \quad c_W = \frac{1,95 - m}{0,1}$$

Wir setzen diese Werte in Gleichung (32) ein:

$$\begin{aligned} C &= \frac{c_W}{c_A} \\ 7,01 &= \frac{(1,95 - m) 0,5}{0,1 m} \\ 7,01 m &= 1,95 \cdot 5 - 5m \\ m &= \frac{9,75}{12,01} \\ m &= 0,81 \text{ g} \end{aligned}$$

Es verbleiben 0,81 g Wasserstoffperoxid im Amylalkohol.

b) Nach der 1. Extraktion sollen noch m_1 (in g) Wasserstoffperoxid im Amylalkohol bleiben.

$$7,01 = \frac{(1,95 - m_1) 0,5}{0,02 m_1}$$

Wir lösen diese Gleichung nach m_1 auf:

$$\begin{aligned} 7,01 \cdot 0,02 m_1 &= 1,95 \cdot 0,5 - 0,5 m_1 \\ m_1 &= \frac{1,95 \cdot 0,5}{7,01 \cdot 0,02 + 0,5} \end{aligned}$$

Nach der 2. Extraktion verbleiben m_2 im Amylalkohol, und es sind $(m_1 - m_2)$ in das Wasser gegangen.

$$7,01 = \frac{(m_1 - m_2) 0,5}{0,02 m_2}$$

Auflösung nach m_2 :

$$\begin{aligned} 7,01 \cdot 0,02 m_2 &= 0,5 m_1 - 0,5 m_2 \\ m_2 &= \frac{0,5 m_1}{7,01 \cdot 0,02 + 0,5} \end{aligned}$$

Für m_1 setzen wir den bereits oben berechneten Ausdruck ein und erhalten:

$$m_2 = \left(\frac{0,5}{7,01 \cdot 0,02 + 0,5} \right)^2 \cdot 1,95$$

Für jede neue Extraktion erhalten wir den gleichen Ausdruck, nur der Exponent erhöht sich um 1. Nach der 5. Extraktion verbleiben somit noch

$$\begin{aligned} m_5 &= \left(\frac{0,5}{7,01 \cdot 0,02 + 0,5} \right)^5 \cdot 1,95 \\ m_5 &= \left(\frac{0,5}{0,6402} \right)^5 \cdot 1,95 \\ m_5 &= 0,57 \text{ g} \end{aligned}$$

Nach 5maliger Extraktion mit je 20 ml Wasser verbleiben noch 0,57 g Wasserstoffperoxid im Amylalkohol. Es ist somit wesentlich günstiger, mehrmals mit kleineren Mengen zu extrahieren.

• 78. Aufgabe

Die Löslichkeit von Methylchlorid in Wasser bei 25°C beträgt in Abhängigkeit vom Partialdruck des Methylchlorids:

$p_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	in kPa	40,4	89,3	124,8
$c_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	in mol l ⁻¹	0,0423	0,0938	0,131

- Berechne den Absorptionskoeffizienten!
- Berechne die Löslichkeit des Methylchlorids bei 25 °C bei einem Gesamtdruck von 101,3 kPa!

Lösung: Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten wenden wir die Gleichung von W. HENRY und J. DALTON (33) an.

$$c_{\text{Lösung}} = A p_{\text{Gasph.}}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$A = \frac{0,0432}{40,4} = 1,05 \cdot 10^{-3}$$

$$A = \frac{0,0938}{89,3} = 1,05 \cdot 10^{-3}$$

$$A = \frac{0,131}{124,8} = 1,05 \cdot 10^{-3}$$

Die drei Werte stimmen überein, der Absorptionskoeffizient beträgt

$$A = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

Zur Berechnung der Löslichkeit des Methylchlorids benötigen wir den Partialdruck. Nach DALTON ist die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck.

$$101,3 \text{ kPa} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CH}_3\text{Cl}} \quad \text{mit} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} p_0$$

Der Molenbruch des Wassers kann in einer verdünnten Lösung als 1 angenommen werden. Der Dampfdruck des reinen Wassers bei 25 °C beträgt nach Tabelle 6 3,168 kPa

$$p_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 101,3 - 3,168 = 98,132$$

Für die Löslichkeit erhalten wir:

$$c = A p_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 98,132 = 0,103 \text{ mol l}^{-1}$$

Der Absorptionskoeffizient beträgt $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ und die Löslichkeit 0,103 mol l⁻¹.

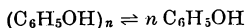
• 79. Aufgabe

Für die Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Chloroform erhielt man folgende Werte:

Berechne die Molekülgröße des Phenols in der Chloroformlösung!

	Versuch I	Versuch II
im Wasser	0,436	0,247 mol l ⁻¹ Phenol
im CHCl ₃	5,43	1,85 mol l ⁻¹ Phenol

Lösung: Polare Stoffe haben die Eigenschaft, mit sich selbst zu assoziieren. Dies tritt vor allem in unpolaren Lösungsmitteln ein. Das Verteilungsgleichgewicht lautet in diesem Falle:



$$C = \frac{c_{\text{im Wasser}}^n}{c_{\text{im CHCl}_3}}$$

Die Gleichung wird zur Berechnung von n logarithmiert.

$$\lg C = n \lg c_{\text{im Wasser}} - \lg c_{\text{im CHCl}_3}$$

Einsetzen der gegebenen Werte:

$$\lg C = n \lg 0,436 - \lg 5,43$$

$$\lg C = n \lg 0,247 - \lg 1,85$$

Wir subtrahieren:

$$0 = n (\lg 0,436 - \lg 0,247) - (\lg 5,43 - \lg 1,85)$$

$$0,73480 - 0,26717 = n (-0,36051 + 0,60730)$$

$$n = \frac{0,46763}{0,24679}$$

$$n = 1,9$$

Phenol bildet in der Chloroformlösung Doppelmoleküle.

● 80. Aufgabe

Die Lösungswärme der Benzoesäure beträgt bei 20 °C 23,865 kJ mol⁻¹. Berechne die Löslichkeit bei 10 °C in Massenprozent, wenn bei 30 °C sich 0,41 g in 100 g Wasser lösen!

Lösung: Für schwerlösliche Stoffe beträgt die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\lg \frac{a_2}{a_1} = -\frac{\Delta H_L}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

An Stelle der Aktivitäten setzen wir die Konzentrationen in 100 g Wasser ein. Bei verdünnten Lösungen ist dies gestattet, da die Aktivitätskoeffizienten angenähert 1 betragen und sich zwischen 10 °C und 30 °C kaum verändern.

$$\lg \frac{c}{0,41} = -\frac{23865}{19,146} \left(\frac{1}{283} - \frac{1}{303} \right)$$

$$\lg c = \lg 0,41 - \frac{23865 \cdot 20}{19,146 \cdot 283 \cdot 303}$$

$$\lg c = 0,322\,07 - 1$$

$$c = 0,21\text{ g}$$

Diesen Wert müssen wir noch in Massenprozent umrechnen.

$$\frac{0,21}{100,21} \cdot 100 = 0,21\%$$

Die Löslichkeit der Benzoesäure bei 10 °C beträgt 0,21 %.

Bei stark verdünnten Lösungen unterscheiden sich die Konzentrationsangaben g/100g und Massenprozent nicht.

1.3.4. Übungsaufgaben

Hinweis: Die Übungsaufgaben 65 bis 71 sind mit 5-stelligen Logarithmen *vollständig* zu lösen, um die Fertigkeiten auf diesem mathematischen Gebiet zu üben.

53. Die Dichte von reinem Wasser beträgt bei 18 °C 0,9986 g cm⁻³ und von reiner Schwefelsäure 1,834 g cm⁻³. Berechne die Volumenkontraktion, die bei der Herstellung von 100 g einer 30,18 %igen Schwefelsäure (Dichte 1,220 g cm⁻³) auftritt!
54. Wie groß ist die Oberflächenspannung von Äthyljodid, wenn dieses in einer Kapillare vom Durchmesser 0,025 cm bei 20 °C 2,45 cm hoch steigt und die Dichte 1,933 g cm⁻³ beträgt?
55. Wie groß ist die Oberflächenenergie (Produkt von Oberflächenspannung und Oberfläche) von 2 mol Wasser bei 19 °C, wenn die Tröpfchen einen Radius von 0,001 mm haben?
56. Wie hoch steigt Nitrobenzol in einer Kapillare vom Durchmesser 0,1 mm bei 18 °C, wenn die Dichte 1,22 g cm⁻³ und die spezifische Oberflächenspannung 42,6 · 10⁻³ N m⁻¹ betragen?
57. Der Temperaturkoeffizient der molaren Oberflächenspannung für Nitrobenzol beträgt 2,09 · 10⁻⁷ J · K⁻¹ mol^{-2/3} und die spezifische Oberflächenspannung bei 18 °C 42,6 · 10⁻³ N m⁻¹. Welche Oberflächenspannung hat Nitrobenzol bei 30 °C, wenn die Dichte 1,22 g cm⁻³ beträgt?
58. Welcher Überdruck (in kPa) ist erforderlich, um durch eine Kapillare von 0,01 cm Durchmesser, die 3 cm tief in Benzol taucht, eine Luftblase zu drücken? Dichte 0,879 g cm⁻³, Temperatur 18 °C, spez. Oberflächenspannung 29,0 · 10⁻³ N m⁻¹.
59. Die Oberflächenspannung von Anilin beträgt bei 20 °C 43,4 · 10⁻³ N m⁻¹. Berechne die Oberflächenspannung bei 10 °C, wenn die Dichte 1,022 g cm⁻³ beträgt! ($k\sigma = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}$)
60. Die Oberflächenspannung von Toluol beträgt bei 20 °C 28,4 · 10⁻³ N m⁻¹ und seine Dichte 0,866 g cm⁻³. Wie groß muß der Radius einer Kapillare sein, damit die Steighöhe bei 20 °C 1,75 cm beträgt?
61. Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 20 °C 2,338 kPa und die spezifische

Oberflächenspannung $72,58 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$. Berechne den Dampfdruck von Tröpfchen mit einem Radius von 10^{-4} mm !

62. Berechne die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme aus folgenden Daten:

a: ml Stickstoff i. N., die von 1 g Aktivkohle bei 0°C adsorbiert werden,

p: Partialdruck des Stickstoffs in kPa.

p: 1,52 12,7 20,2 33,7

a: 0,385 3,01 4,58 7,12

63. Ein Gasgemisch mit 3,85 Vol.-% Benzol wird bei 20°C durch 0,51 kg Aktivkohle geleitet. Anschließend leitet man überhitzten Wasserdampf von 200°C durch die Kohle. Wieviel % Benzol ist nach der Adsorption noch in dem Gas enthalten, und wieviel % des adsorbierten Benzols werden durch den Wasserdampf ausgetrieben? 1 g Kohle adsorbiert bei 20°C 0,384 g und bei 200°C 0,068 g Benzol. Es werden insgesamt 1600 l des Gasgemisches hindurchgeleitet.

64. An eine Holzkohle werden bei 30°C je g Kohle bei 3,33 kPa $15,0 \text{ cm}^3$ Kohlendioxid und bei 6,67 kPa $25,1 \text{ cm}^3$ adsorbiert. Berechne die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme!

65. Methanol siedet bei $64,7^\circ\text{C}$ und hat eine spezifische Verdampfungswärme von $1,101 \text{ kJ g}^{-1}$. Berechne den Dampfdruck bei 50°C !

66. Der Siedepunkt des Diäthyläthers beträgt $34,6^\circ\text{C}$. Bei welcher Temperatur siedet dieser Äther bei einem Druck von 104 kPa, wenn seine spezifische Verdampfungswärme $0,3609 \text{ kJ g}^{-1}$ beträgt?

67. Chlor siedet bei $-34,0^\circ\text{C}$ und besitzt eine spezifische Verdampfungswärme von $287,6 \text{ J g}^{-1}$. Auf welche Temperatur muß man Chlorgas abkühlen, damit es bei einem Druck von 91,2 kPa kondensiert?

68. Bei welcher Temperatur siedet Wasser bei einem Druck von 506,6 kPa? Spezifische Verdampfungswärme bei 100°C $2,257 \text{ kJ g}^{-1}$.

69. Wie groß ist die molare Verdampfungswärme von Jodbenzol, wenn dieses bei 170°C einen Dampfdruck von 63,995 kPa hat und bei $188,5^\circ\text{C}$ siedet?

70. Die spezifische Verdampfungswärme von Benzol beträgt $389,37 \text{ J g}^{-1}$ und sein Siedepunkt $80,1^\circ\text{C}$. Berechne den Dampfdruck bei 40°C !

71. Der Dampfdruck des Schwefeldioxids beträgt bei -50°C 11,96 kPa und bei -40°C 22,29 kPa. Berechne die molare Verdampfungswärme in diesem Temperaturintervall!

72. Die molare Verdampfungswärme des Äthylchlorids beträgt $24,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der Siedepunkt $13,1^\circ\text{C}$. Wie groß ist in der Nähe des Siedepunktes der Anstieg des Dampfdruckes je Grad Temperatursteigerung?

73. 4,264 g einer organischen Verbindung werden in 45,0 g Diäthyläther gelöst. Der Dampfdruck wurde von 47,73 kPa auf 46,40 kPa herabgesetzt. Berechne die Molmasse des gelösten Stoffes!

74. Berechne den Dampfdruck einer Lösung von 6,25 g Harnstoff in 80 g Wasser bei 25°C !

75. Berechne die Molmasse einer organischen Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{O})_x$, wenn die Lösung von 4,5 g in 100 g Wasser bei 20°C einen Dampfdruck von 23,28 kPa besitzt!

76. In einer Waschflasche befinden sich 6,53 g eines Amins in 90 g Äther, und in

einer zweiten ist reiner Äther enthalten. Nach dem Durchleiten eines trockenen Luftstromes durch die beiden hintereinandergeschalteten Flaschen nahm die Masse der Lösung um 1,369 g und die Masse des Äthers in der zweiten Flasche um 0,083 g ab. Berechne die Molmasse des Amins!

77. Der Dampf über einer Mischung enthält 73,3 Vol.-% Benzol und 26,7 Vol.-% Heptan. Die Dampfdrücke der reinen Stoffe betragen für Benzol 10,0 kPa und für Heptan 4,7 kPa.
Berechne die Zusammensetzung der flüssigen Mischphase in Mol-%!
78. Eine Mischung besteht aus gleichen Massenteilen Benzol und Heptan. Die Dampfdrücke der reinen Stoffe betragen bei 20 °C für Benzol 10,0 kPa und für Heptan 4,7 kPa. Berechne die Zusammensetzung des Dampfes über der Mischung bei 20 °C in Vol.-%!
79. Eine Flüssigkeitsmischung besteht aus 30 % Benzol, 45 % Toluol und 15 % o-Xylol. Berechne:
- a) die Zusammensetzung der Mischung in Mol-%,
 - b) den Gesamtdampfdruck, wenn bei 100 °C die reinen Komponenten die folgenden Dampfdrücke besitzen: Benzol 179,2 kPa, Toluol 74,5 kPa und o-Xylol 28,1 kPa, und
 - c) die Zusammensetzung der Dampfphase in Mol-%!
80. Eine Mischung von Pentan und Hexan wird bei 40 °C und 101,3 kPa destilliert.
- a) Welche Zusammensetzung in Mol-% muß die Mischung haben, damit sie bei 40 °C siedet? Die Dampfdrücke der reinen Kohlenwasserstoffe betragen für Pentan 116,4 kPa und für Hexan 36,9 kPa.
 - b) Welche Zusammensetzung in Mol-% hat die Dampfphase, wenn in einer zweiten Mischung 5 Mol-% Pentan enthalten sind?
81. Eine Mischung von Benzol und Toluol soll bei 100 °C und 101,3 kPa siedend. Welche Zusammensetzung in Mol-% muß sie haben, wenn bei dieser Temperatur Benzol einen Dampfdruck von 179,3 kPa und Toluol von 74,3 kPa besitzen?
82. Eine Mischung besteht aus 40 % Hexan, 25 % Heptan und 35 % Oktan. Berechne
- a) die Zusammensetzung der Mischung und des Dampfes in Mol-% und
 - b) den Dampfdruck der Mischung bei 20 °C, wenn bei dieser Temperatur Hexan den Dampfdruck 16,0 kPa, Heptan 4,75 kPa und Oktan 1,33 kPa besitzen!
83. Benzol und Wasser sind nicht mischbar. Ein Gemisch beider wurde bei 97,99 kPa destilliert und ergab 137,5 g Destillat. Wieviel g Benzol erhielt man im Destillat? Dampfdrücke von Benzol: bei 67,4 °C 66,66 kPa, bei 70,1 °C 73,33 kPa, Dampfdrücke von Wasser: bei 67,4 °C 27,81 kPa, bei 70,1 °C 31,29 kPa.
84. Eine organische Verbindung wird mit Wasserdampf bei einem Druck von 100,66 kPa destilliert. Der Dampfdruck des Wassers beträgt 97,53 kPa. Das Destillat enthält 18,46 % der Verbindung. Berechne die Molmasse!
85. Der Dampfdruck von Äthylalkohol beträgt bei 20 °C 5,87 kPa und von Methylalkohol 12,80 kPa. Berechne den Dampfdruck über einer Mischung aus gleichen Massenteilen der beiden Stoffe bei 20 °C und die Zusammensetzung des Dampfes in Mol-%!

86. Wieviel ml Sauerstoff i. N. erhält man aus 100 g einer Wasserstoffperoxidlösung, die bei -2°C gefriert?
87. Bei welcher Temperatur gefriert Harn, wenn dieser 3% Harnstoff (Molmasse 60 g mol^{-1}) und 2% andere Stoffe (mittlere Molmasse 80 g mol^{-1}) enthält?
89. 110 g Benzol werden mit 3,5 g 63%iger Salpetersäure nitriert, wobei die gesamte Salpetersäure umgesetzt wird. Bei welcher Temperatur gefriert die nach Entzug des Wassers entstandene Lösung? Gefrierpunkt des Benzols $5,5^{\circ}\text{C}$.
90. 21,5 mg einer organischen Substanz wurden in 285 mg Campher geschmolzen. Dabei wurde der Schmelzpunkt von $178,8^{\circ}\text{C}$ herabgesetzt. Berechne die Molmasse der Substanz!
91. Berechne die molare Verdampfungswärme von Dioxan, wenn dieses die Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ hat und bei $100,8^{\circ}\text{C}$ siedet!
92. 0,504 g eines Stoffes sind in 42 g Toluol aufgelöst. Der Siedepunkt stieg hierbei um 0,175 K. Berechne die Molmasse des Stoffes, wenn die molare Verdampfungswärme von Toluol $31,987\text{ kJ mol}^{-1}$ und der Siedepunkt $110,8^{\circ}\text{C}$ betragen!
93. Schwefeldioxid siedet bei -10°C . Berechne die Siedetemperatur einer Lösung, die 5 mol Schwefeltrioxid in 100 mol Schwefeldioxid enthält, wenn die molare Verdampfungswärme des Schwefeldioxids $25,54\text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt!
94. Wieviel ml Stickstoff bei 20°C und 98,7 kPa erhält man bei der Oxydation von 100 g einer Harnstofflösung, die bei -2°C gefriert?
95. Berechne die Konzentration in Massenprozent und die Molarität der Lösung von Glycerin in Wasser, die bei -2°C gefriert! Die Dichte der Lösung beträgt $1,02\text{ g mol}^{-1}$.
96. Berechne im Anschluß an Übungsaufgabe 95 den Dampfdruck bei 20°C , den Siedepunkt und den osmotischen Druck der Lösung!
97. Eine Lösung von Phenol in Benzol hat bei 20°C einen osmotischen Druck von 243,18 kPa. Die Dichte der Lösung beträgt $0,91\text{ g ml}^{-1}$. Berechne die Konzentration in Massenprozent und die Molarität der Lösung!
98. Äthanol bildet in Essigsäure teilweise Doppelmoleküle. Eine 5,75%ige Lösung setzte den Gefrierpunkt der Essigsäure um 4,17 K herab. Reine Essigsäure hat einen Gefrierpunkt von $16,6^{\circ}\text{C}$ und eine spezifische Schmelzwärme von $195,5\text{ J g}^{-1}$. Wieviel % des Äthanolis liegen als Doppelmoleküle vor?
99. Berechne den osmotischen Druck einer 3%igen Glukoselösung von der Dichte $1,01\text{ g ml}^{-1}$ bei 20°C !
100. Das Blutserum gefriert bei $-0,56^{\circ}\text{C}$. Wie groß ist der osmotische Druck bei 35°C , wenn angenommen wird, daß 1 ml Serum 1 g Wasser enthält?
101. Berechne im Anschluß an Übungsaufgabe 100 die Konzentration in Massenprozent und die Molarität einer mit dem Blute isotonischen Rohrzuckerlösung!
102. Welchen osmotischen Druck hat eine Lösung von 3 g Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ in 187 g Benzol bei 18°C , wenn die Dichte $0,885\text{ g ml}^{-1}$ beträgt?
103. Zur Molmassebestimmung wurde 0,402 g einer organischen Verbindung in 25 ml Wasser gelöst. Es stellt sich bei 22°C ein osmotischer Druck von 710,3 kPa ein. Wie groß ist die Molmasse?
104. Berechne den osmotischen Druck einer wäßrigen Zuckerlösung, die bei 100°C eine Dampfdruckerniedrigung von 0,133 kPa zeigt! Die Dichte des Wassers bei 100°C beträgt $0,957\text{ g ml}^{-1}$.

105. Der osmotische Druck einer Harnstofflösung beträgt bei 20 °C 187,45 kPa. Die Lösung wird auf 35 °C erwärmt und auf ihr 5faches Volumen verdünnt. Wie groß ist jetzt der osmotische Druck?
106. Eine wäßrige Lösung von Benzaldehyd hat bei 20 °C einen osmotischen Druck von 288,78 kPa. Berechne den Gefrierpunkt dieser Lösung! (Dichte 1,012 g ml⁻¹).
107. Wieviel l Sauerstoff von 20 °C und 100,66 kPa kann man aus einer Wasserstoffperoxidlösung erhalten, die bei gleicher Temperatur einen osmotischen Druck von 866,33 kPa besitzt? Das Volumen der Lösung beträgt 2,5 l.
108. Eine gesättigte Lösung von o-Aminophenol hat bei 20 °C einen osmotischen Druck von 38 kPa. Berechne die Konzentration der Lösung in Massenprozent, wenn die Dichte der Lösung 1 g ml⁻¹ beträgt!
109. 1 l einer wäßrigen Lösung von 2 g Bernsteinsäure wird mit 4 l Äther geschüttelt. Der Verteilungskoeffizient beträgt 6. Wieviel g Bernsteinsäure sind in je 1 l enthalten, wenn die Dissoziation der Bernsteinsäure nicht berücksichtigt wird?
110. Berechne den Verteilungskoeffizienten von Iod zwischen Glycerin und Äther, wenn nach dem Ausschütteln einer Lösung von 3,26 g Iod in Glycerin mit dem gleichen Volumen Äther nur noch 0,54 g im Glycerin enthalten waren!
111. Der Verteilungskoeffizient von Iod zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser beträgt 588. Wir haben eine Lösung von 1,5 g Iod in 2 l Wasser vor uns. Wieviel g Iod bleiben im Wasser, wenn man
- a) einmal mit 100 ml CS₂ und
 - b) dreimal mit je 20 ml CS₂ schüttelt?
112. Bei der Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff erhielt man folgende Werte:
- | | Versuch 1: | Versuch 2: |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| im Wasser | 1,692 mol l ⁻¹ | 2,462 mol l ⁻¹ |
| im Tetrachlorkohlenstoff | 0,045 mol l ⁻¹ | 0,095 mol l ⁻¹ |
- Berechne die Molekülgröße der Essigsäure in der Tetrachlorkohlenstofflösung! Die Dissoziation der Essigsäure in der wäßrigen Lösung soll vernachlässigt werden.
113. Ein Niederschlag auf einem Filter hält 2,5 cm³ Flüssigkeit zurück, die aus 0,1 N KCl-Lösung besteht. Wie oft muß man den Niederschlag mit jeweils 50 cm³ destilliertem Wasser auswaschen, damit die Masse des KCl unter 10⁻³ mg sinkt?
114. Der Verteilungskoeffizient von Chinon zwischen Wasser und Diäthyläther beträgt 0,31. Eine Lösung von Chinon in 1 l Wasser wird nacheinander mit je 50 cm³ Diäthyläther extrahiert. Wieviel Extraktionen sind mindestens erforderlich, um 99% des Chinons aus dem Wasser zu entfernen?
115. Der Absorptionskoeffizient von Chlorwasserstoff in Chlorbenzol beträgt 4,33 · 10⁻³ mol l⁻¹ kPa⁻¹. Berechne den Partialdruck des Chlorwasserstoffs (in kPa) über einer 5%igen Lösung (Dichte 1,1 g ml⁻¹)!

2. Chemische Gleichgewichtslehre

2.1. Gasgleichgewichte

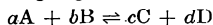
2.1.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Druck	p	kPa
Volumen	v	l
absolute Temperatur	T	K
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Masse	m	g
Molmasse	M	g mol ⁻¹
mittlere Molmasse	$\bar{M}$	g mol ⁻¹
Gaskonstante	R	kPa l mol ⁻¹ K ⁻¹
Molzahl des Ausgangsstoffes	n_0	mol
Molenbruch	x	—
Molarität	c	mol l ⁻¹
Massenprozent	c_i	—
Molprozent	$c_{M,i}$	—
Gleichgewichtskonstante	K_p, K_c, K_x	1)
Dissoziationskonstante	K_p	1)
Dissoziationsgrad	α	—
Anzahl der Dissoziationsprodukte aus einem Molekül	ν	—
Reaktionsenthalpie	ΔH	J

2.1.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Ein chemisches Gleichgewicht ist ein Zustand chemischer Unveränderlichkeit, bei dem alle Ausgangs- und Endstoffe in endlichen Mengen vorhanden sind. Homogene Reaktionen verlaufen niemals vollständig. Eine heterogene Reaktion kann vollständig verlaufen, wenn dabei eine Phase verschwindet.

Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen ist durch das Massenwirkungsgesetz festgelegt. Für die allgemeine Reaktion:



lautet es:

$$K = \frac{c_c^c c_d^d}{c_a^a c_b^b}$$

1) Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten besitzen keine Maßeinheit. Verwechslungen oder Fehler können nicht entstehen, da der Index der Gleichgewichtskonstanten auf die zu verwendenden Maßeinheiten für die Konzentrationen hinweist.

Die Gleichgewichtskonstante ist von der Temperatur und vom Konzentrationsmaß abhängig.

Angabe der Konzentrationen

in Molaritäten ergibt K_c ,
in Molenbrüchen ergibt K_x und
in Partialdrücken ergibt K_p .

Zwischen den drei Konstanten besteht die Gleichung:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n_g} = K_x \left(\frac{p}{RT} \right)^{\Delta n_g} \quad (37)$$

Wobei der Exponent

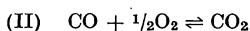
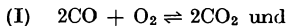
$$\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$$

beträgt, d. h., er ist gleich der Differenz der Koeffizienten der gasförmigen End- und Ausgangsstoffe.

Bei der Berechnung chemischer Gleichgewichte müssen stets folgende Punkte beachtet werden:

1. Neben der Gleichgewichtskonstanten ist auch die Reaktionsgleichung anzugeben, um Fehler zu vermeiden.

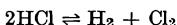
Die Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen



sind nicht gleich. Die zweite Konstante ist die Wurzel aus der ersten.

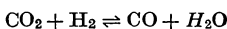
$$K_{II} = \sqrt{K_I}$$

2. Bei Reaktionen, bei denen sich die Molzahl während der Reaktion verändert, ist stets die Gleichgewichtskonstante mit dem entsprechenden Index zu versehen. Ändert sich die Molzahl nicht, wie z. B. beim Zerfall von Chlorwasserstoff



besitzen alle drei Gleichgewichtskonstanten den gleichen Wert, das Konzentrationsmaß spielt keine Rolle.

3. Die in der Reaktionsgleichung rechts stehenden Stoffe, d. h. die Endprodukte sind stets im Massenwirkungsgesetz in den Zähler zu schreiben. Im Nenner stehen die Ausgangsstoffe. Dieser Punkt ist vor allem beim Studium anderer Lehrbücher zu beachten, da in der Literatur über die Schreibweise keine Einigung besteht. Bei der umgekehrten Schreibweise (Zähler: Ausgangsstoffe, Nenner: Endstoffe) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante als der reziproke Wert.



$$K_I = \frac{c_{CO} c_{H_2O}}{c_{CO_2} c_{H_2}} \quad K_{II} = \frac{c_{CO_2} c_{H_2}}{c_{CO} c_{H_2O}}$$

$$K_I = \frac{1}{K_{II}}$$

Die Lage des chemischen Gleichgewichtes kann man durch Anwendung des Prinzips vom kleinsten Zwang (Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN) verändern.

Ändert man eine der das Gleichgewicht beeinflussenden Größen, so verschiebt es sich derart, daß dadurch die Wirkung der Änderung verkleinert wird.

Erhöht man in einem Reaktionsgemisch die Konzentration eines Stoffes, so wird das Gleichgewicht so verschoben, daß dabei dieser Stoff verbraucht wird. Erniedrigt man die Konzentration eines Stoffes, so verschiebt sich das Gleichgewicht unter Bildung dieses Stoffes.

Erhöht man bei einer Gasreaktion den Druck, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Seite der kleineren Stoffmenge (Molzahl). Ändert sich die Stoffmenge (Molzahl) nicht, hat eine Änderung des Druckes keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes.

Erhöht man die Temperatur, so verschiebt sich das Gleichgewicht unter Wärmeverbrauch. Bei einer exothermen Reaktion wird die Molausbeute kleiner, bei einer endothermen Reaktion größer.

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gelten die Gleichungen von VAN'T HOFF:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Die Integration liefert für kleine Temperaturintervalle:

$$\lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = - \frac{\Delta H}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H \text{ in J, } T \text{ in K}) \quad (38)$$

oder

$$\Delta H = \frac{19,146 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} \text{ JK}^{-1} \quad (39)$$

$K_{p,1}$ ist die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur T_1 und $K_{p,2}$ bei der Temperatur T_2 . ΔH ist die Reaktionsenthalpie und ΔU die Reaktionsenergie.

Eine besondere Art von Gasgleichgewichten sind die thermischen Dissoziationen. Man versteht darunter einen reversiblen Zerfall einer chemischen Verbindung in einen oder mehrere andere elektrisch neutrale Stoffe. Als Maß für den thermischen Zerfall dient der Dissoziationsgrad, der gleich dem Verhältnis der zerfallenen Moleküle zur Moleküllzahl vor dem Zerfall ist.

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der zerfallenen Moleküle}}{\text{Anzahl Moleküle vor dem Zerfall}}$$

Die Zustandsgleichung eines thermisch dissoziierten Gases lautet:

$$pv = n_0 [1 + \alpha (\nu - 1)] RT \quad (40)$$

$$\text{mit} \quad n_0 = \frac{m}{M_0}$$

n_0 ist die Stoffmenge (Molzahl) des Ausgangsstoffes mit der Molmasse M_0 und ν die Anzahl Teilchen, die bei der Dissoziation aus einem Molekül entstehen.

Die mittlere Molmasse der bei der thermischen Dissoziation entstehenden Gas-
mischung beträgt

$$\bar{M} = \frac{M_0}{1 + \alpha(\nu - 1)} \quad (41)$$

Die Dissoziationskonstanten K_p sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reaktionstyp	Dissoziationskonstante
$A_2 \rightleftharpoons 2A$	$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p \quad (42)$
$AB \rightleftharpoons A + B$	$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p \quad (43)$
$AB \rightleftharpoons \frac{1}{2} A_2 + \frac{1}{2} B_2$	$K_p = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} \quad (44)$
$2A_2B \rightleftharpoons 2A_2 + B_2$	$K_p = \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} p \quad (45)$
$2A_2B \rightleftharpoons 3A_2 + B_2$	$K_p = \frac{27\alpha^4}{16(1 - \alpha)^2} p^2 \quad (46)$

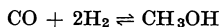
Bei einem heterogenen Gasgleichgewicht sind bei der Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes nur die Stoffe zu berücksichtigen, die nur in der Gasphase vorhanden sind. Das Konzentrationsmaß für Festkörper und für das Lösungsmittel ist der Molenbruch, der bei reinen Stoffen gleich 1 ist.

2.1.3. Rechenaufgaben

• 81. Aufgabe

Berechne die Gleichgewichtskonstante K_p der Methanolsynthese wenn man von stöchiometrischen Mengen ausgeht und 30% des Wasserstoffs reagiert haben. Der Gesamtdruck beträgt 100 kPa.

Lösung: Methanol stellt man großtechnisch im VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht« durch Reduktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Gegenwart eines Mischkatalysators aus Chrom- und Zinkoxid dar. Die beiden Gase setzt man im Volumenverhältnis 1 : 2, d. h. in stöchiometrischen Mengen (entsprechend der chemischen Gleichung), ein.



Zur Lösung derartiger Aufgaben wählen wir den folgenden Weg. Unter die Formeln der chemischen Gleichung schreiben wir zunächst die Ausgangsmengen, in obigem Falle also 1 mol Kohlenmonoxid und 2 mol Wasserstoff. In der nächsten Zeile geben wir die Gleichgewichtskonzentration an. Wenn 30% des Wasserstoffs reagiert haben, so sind dies bei einer Ausgangsmenge von 2 mol 0,6 mol. Es verbleiben somit noch 1,4 mol. Die umgesetzten 0,6 mol Wasserstoff verbrauchen entsprechend der Gleichung 0,3 mol Kohlenmonoxid und bilden 0,3 mol Methanol.

Als nächsten Schritt berechnen wir mit den jetzt bekannten Molzahlen die Partial-

drücke der drei Gase (siehe Gleichung (9)) und setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein.

	CO	+	2H ₂	⇌	CH ₃ OH	
Am Anfang:	1 mol		2 mol		—	
Im Gleichgewicht:	0,7 mol		1,4 mol		0,3 mol	
	$\Sigma n = 2,4 \text{ mol}$					
Partialdrücke:	$\frac{0,7}{2,4} \cdot 100 \text{ kPa}$		$\frac{1,4}{2,4} \cdot 100 \text{ kPa}$		$\frac{0,3}{2,4} \cdot 100 \text{ kPa}$	

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

$$K_p = \frac{0,3 \cdot 100 \cdot 2,4 \cdot 2,4^2}{2,4 \cdot 0,7 \cdot 100 \cdot (1,4 \cdot 100)^2}$$

$$K_p = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

Die Gleichgewichtskonstante der Methanolsynthese beträgt $1,26 \cdot 10^{-4}$.

Wenn wir der Gleichgewichtskonstanten eine Maßeinheit zuordnen, so würde sie in diesem Falle (kPa)⁻² lauten. Allerdings ist dies allgemein nicht üblich. Verwechslungen können nicht vorkommen, da der Index p darauf hinweist, daß die Konstante mit Hilfe der Partialdrücke (in kPa) berechnet wurde.

Außerdem steht die Angabe von Maßeinheiten im Widerspruch zur thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtskonstanten.

● 82. Aufgabe

Berechne die Zusammensetzung der Gasmischung in Volumenprozent und die Partialdrücke bei 500 kPa, die man beim Erhitzen von Iodwasserstoff auf 600 K erhält! Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ beträgt $1,44 \cdot 10^{-2}$.

Lösung: Bei dem Zerfall von Iodwasserstoff in Wasserstoff und Iod tritt keine Änderung der Molzahl ein. Die Gleichgewichtskonstante ist also unabhängig vom Konzentrationsmaß. Da in der Aufgabenstellung nach den Volumenprozenten gefragt wurde, werden wir diese in das Massenwirkungsgesetz einsetzen. Zur Lösung wählen wir den gleichen Weg wie in der 81. Aufgabe.



Im Gleichgewicht: $(100 - 2x) \text{ Vol.-%}$ $x \text{ Vol.-%}$ $x \text{ Vol.-%}$

Die Volumenprocente Wasserstoff und Iod müssen gleich groß sein, da die beiden Gase im Verhältnis 1 : 1 entstehen. Zusammen ergibt dies $2x \text{ Vol.-%}$. Für Iodwasserstoff verbleibt der Rest zu 100, d. h. $(100 - 2x) \text{ Vol.-%}$.

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$1,44 \cdot 10^{-2} = \frac{xx}{(100 - 2x)^2}$$

Wir ziehen auf beiden Seiten die Wurzel:

$$0,12 = \frac{x}{100 - 2x}$$

$$12 - 0,24x = x$$

$$x = \frac{12}{1,24}$$

$$x = 9,68 \text{ Vol.-%}$$

Die Gasmischung besteht aus 9,68 Vol.-% Wasserstoff, 9,68 Vol.-% Iod und 80,64 Vol.-% Iodwasserstoff.

Die Partialdrücke erhalten wir aus der Gleichung:

$$p_1 = \frac{\text{Vol.-%}}{100} p$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = \frac{9,68}{100} \cdot 500 = 48,4 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{HI}} = \frac{80,64}{100} \cdot 500 = 403,2 \text{ kPa}$$

Die Partialdrücke des Wasserstoffs und des Iods betragen je 48,4 kPa und der Partialdruck des Iodwasserstoffs 403,2 kPa.

• 83. Aufgabe

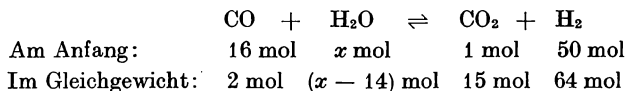
Aus einem Stadtgas (50 Vol.-% Wasserstoff, 16 Vol.-% Kohlenmonoxid, 1 Vol.-% Kohlendioxid und 33 Vol.-% Stickstoff) sollen 87,5% des Kohlenmonoxids entfernt werden. Wieviel mol Wasserdampf sind je mol Kohlenmonoxid zuzugeben, wenn die Gleichgewichtskonstante bei 800 K 4,05 beträgt?

Lösung: Zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus einer Gasmischung setzt man Wasserdampf zu (Konvertierung). Es bildet sich Kohlendioxid, das mit Druckwasser oder Kalimcarbonatlösung entfernt wird.

Wenn wir von 100 mol Gasmischung ausgehen, so liegen am Anfang 16 mol Kohlenmonoxid vor. 87,5% sollen entfernt werden. Dies sind

$$0,875 \cdot 16 \text{ mol} = 14 \text{ mol}$$

Es verbleiben somit noch 2 mol. Die umgesetzten 14 mol bilden die gleiche Menge Kohlendioxid und Wasserstoff.



Die Molzahl des Wassers hat ebenfalls um 14 abgenommen, da die beiden Gase im Volumenverhältnis 1 : 1 miteinander reagieren. Zur Berechnung der Wassermenge setzen wir die Gleichgewichtskonzentrationen ins Massenwirkungsgesetz ein.

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$4,05 = \frac{15 \cdot 64}{2(x-14)}$$

$$x - 14 = \frac{15 \cdot 64}{2 \cdot 4,05}$$

$$x = 132,5 \text{ mol}$$

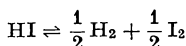
Für 16 mol Kohlenmonoxid sind 132,5 mol Wasserdampf zuzusetzen. Für 1 mol sind dies

$$\frac{132,5}{16} = 8,3$$

Es sind 8,3 mol Wasserdampf für 1 mol Kohlenmonoxid zur Konvertierung zuzugeben.

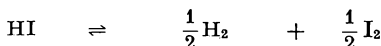
• 84. Aufgabe

Ein Gemisch der Gase Iodwasserstoff ($p = 100 \text{ kPa}$), Wasserstoff (420 kPa) und Iod (80 kPa) wird auf 800 K erhitzt. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



beträgt $0,164$. Berechne die Partialdrücke der drei Gase im Gleichgewicht!

Lösung: Bei dieser Reaktion ändert sich die Molzahl nicht. Wir können daher in das Massenwirkungsgesetz gleich die gesuchten Partialdrücke einsetzen. Wasserstoff liegt in großem Überschuß am Anfang vor, die Reaktion wird also im Sinne der chemischen Gleichung von rechts nach links verlaufen. Da der Gesamtdruck während der Reaktion gleich bleibt, muß die Zunahme des Partialdruckes von Iodwasserstoff genauso groß sein wie die Abnahme der Partialdrücke von Wasserstoff und Iod.



Am Anfang: 100 kPa 420 kPa 80 kPa

Im Gleichgewicht: $100 + x$ $420 - 0,5x$ $80 - 0,5x$

$$p = \sum p_i = 600 \text{ kPa}$$

Wir setzen die Partialdrücke in das Massenwirkungsgesetz ein und berechnen die Größe x :

$$K = \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}}{p_{\text{HI}}}$$

$$0,164 = \frac{\sqrt{(420 - 0,5x)(80 - 0,5x)}}{(100 + x)}$$

$$0,164^2 (100 + x)^2 = (420 - 0,5x)(80 - 0,5x)$$

$$x^2 - 1145x + 149390 = 0$$

$$x_1 = 150 \text{ kPa} \quad x_2 = 995 \text{ kPa}$$

Die Partialdrücke der drei Gase im Gleichgewicht betragen:

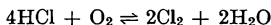
Iodwasserstoff:	250 kPa
Wasserstoff:	345 kPa und
Iod:	5 kPa.

Die zweite Lösung ($x_2 = 995 \text{ kPa}$) der quadratischen Gleichung ist sinnlos, da sie für Wasserstoff und Iod negative Partialdrücke ergeben würde.

Auf Grund der gegebenen Werte konnten wir voraussagen, daß die Reaktion nach links verläuft. Hätten wir dies nicht beachtet, wären wir trotzdem zum gleichen Endergebnis gekommen. Für die Größe x erhalten wir den gleichen Wert, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, also -150 kPa .

● 85. Aufgabe

Bei dem DEACON-Prozeß



erhält man bei 100 kPa und 870 K 23,8 Mol-% Chlor bei Anwendung der stöchiometrischen Mengen von Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Berechne die Partialdrücke aller vier Gase im Gleichgewicht und die Gleichgewichtskonstanten K_p , K_c und K_x !

Lösung: Der Partialdruck läßt sich mit Gleichung (9) berechnen.

$$p_i = \frac{\text{Mol. \%}}{100} p$$

Wenn bei der obigen Reaktion 23,8 Mol-% Chlor im Gleichgewicht vorliegen, dann muß der Gehalt an Wasserdampf genauso groß sein, da die beiden Gase im Volumenverhältnis 1 : 1 entstehen. Für die restlichen beiden Gase verbleiben somit noch

$$100 - 2 \cdot 23,8 = 52,4$$

Es wurden stöchiometrische Mengen eingesetzt. Die beiden Gase liegen im Volumenverhältnis 4 : 1 vor. Während der Reaktion ändert sich dies natürlich nicht. Der Gehalt an Chlorwasserstoff beträgt somit

$$52,4 \cdot \frac{4}{5} = 41,9$$

und für Sauerstoff erhält man

$$52,4 \cdot \frac{1}{5} = 10,5$$

Die Partialdrücke der vier Gase sind:

Chlorwasserstoff	41,9 kPa
Sauerstoff	10,5 kPa
Chlor	23,8 kPa
Wasser	23,8 kPa

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein.

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{23,8^2 \cdot 23,8^2}{41,9^4 \cdot 10,5}$$

$$K_p = 9,92 \cdot 10^{-3}$$

Die beiden übrigen Konstanten erhalten wir durch Anwendung von Gleichung (37) mit $\Delta n_g = -1$.

$$K_c = K_p (RT) = 9,92 \cdot 10^{-3} \cdot 8,315 \cdot 870 = 71,76$$

$$K_x = K_p p = 9,92 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,992$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt $9,92 \cdot 10^{-3}$, die Konstante K_c ist 71,76 und K_x ist 0,992.

• 86. Aufgabe

Bei welchem Druck ist der Ammoniak-Molenbruch 0,1 wenn man von stöchiometrischen Mengen an Stickstoff und Wasserstoff ausgeht? Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt $1,69 \cdot 10^{-4}$.

Lösung: Die Summe der Molenbrüche ist stets 1. Wenn der Molenbruch des Ammoniaks 0,1 beträgt, verbleiben für den Wasserstoff und Stickstoff noch 0,9. Ihr Volumen- und Molverhältnis beträgt 3 : 1. Der Molenbruch des Wasserstoffs im Gleichgewicht ist somit

$$0,9 \cdot \frac{3}{4} = 0,675$$

und der des Stickstoffs $0,9 - 0,675 = 0,225$.



Im Gleichgewicht:

Molenbrüche:	0,225	0,675	0,1
Partialdrücke:	$0,225 p$	$0,675 p$	$0,1 p$

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$1,69 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,1p)^2}{0,225 p (0,675p)^3}$$

$$p^2 = \frac{0,1^2}{0,225 \cdot 0,675^3 \cdot 1,69 \cdot 10^{-4}}$$

$$p = 29,3 \text{ kPa}$$

Bei einem Gesamtdruck von 29,3 kPa beträgt der Molenbruch des Ammoniaks 0,1.

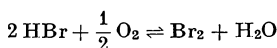
Die Abhängigkeit des Ammoniakgehaltes von Druck und Temperatur kann der Tabelle S. 318 des Lehrbuches »Anorganische Chemie« von K. WESTERMANN, K.-H. NÄSER und G. BRANDES, 10. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig entnommen werden.

• 87. Aufgabe

Die Gleichgewichtskonstanten K_p für die beiden Reaktionen betragen:

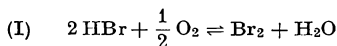
T in K	$\text{HBr} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Br}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
1000	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$8,73 \cdot 10^{-11}$
1200	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$
1400	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$

Berechne die Gleichgewichtskonstante K_p für die Bildung von Brom aus Bromwasserstoff und Sauerstoff bei den obigen Temperaturen!

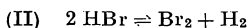


Lösung: Durch Kombination von Gleichgewichtskonstanten bekannter Reaktionen kann man oftmals schwer meßbare Reaktionen berechnen.

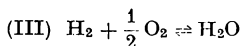
Die Gesamtreaktion



kann man in zwei Teilschritte zerlegen. Zunächst zerfällt Bromwasserstoff in Brom und Wasserstoff:



Der gebildete Wasserstoff wird in einer zweiten Stufe mit Sauerstoff zu Wasser oxydiert:



Die Addition von (II) und (III) ergibt Reaktion (I). Die Gleichgewichtskonstante K_I ist somit das Produkt der beiden Konstanten K_{II} und K_{III} .

$$K_I = K_{II} K_{III}$$

$$\frac{p_{\text{Br}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HBr}}^2 \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \frac{p_{\text{Br}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{HBr}}^2} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}$$

Durch Kürzen des Partialdruckes von Wasserstoff erhält man auf beiden Seiten den gleichen Ausdruck.

Die Konstante K_{II} ist das Quadrat der gegebenen Konstanten für den Zerfall von Bromwasserstoff.

$$K_{II} = K_{HBr}^2$$

$$K_{II} = \left[\frac{\sqrt{p_{H_2} p_{Br_2}}}{p_{HBr}} \right]^2$$

Die Konstante K_{III} ist der reziproke Wert der Konstanten für den Zerfall des Wassers.

$$K_{III} = \frac{1}{K_{H_2O}}$$

$$K_{III} = \frac{1}{\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}}$$

Wir können somit die gesuchte Gleichgewichtskonstante K_I aus den gegebenen Konstanten berechnen.

$$K_I = K_{II} K_{III}$$

$$K_I = K_{HBr}^2 \frac{1}{K_{H_2O}}$$

$$\text{Bei } 1000 \text{ K: } K_{1000} = \frac{(7,80 \cdot 10^{-4})^2}{8,73 \cdot 10^{-11}} = 6,97 \cdot 10^3$$

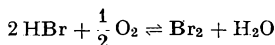
$$\text{Bei } 1200 \text{ K: } K_{1200} = \frac{(2,24 \cdot 10^{-3})^2}{1,28 \cdot 10^{-8}} = 3,92 \cdot 10^2$$

$$\text{Bei } 1400 \text{ K: } K_{1400} = \frac{(4,81 \cdot 10^{-3})^2}{4,58 \cdot 10^{-7}} = 50,52$$

Die gesuchten Gleichgewichtskonstanten K_p betragen bei 1000 K $6,97 \cdot 10^3$, bei 1200 K $3,92 \cdot 10^2$ und bei 1400 K 50,52.

● 88. Aufgabe

Ermittle auf graphischem Wege, bei welcher Temperatur die Gleichgewichtskonstante K_p für die Reaktion



den Wert 1 besitzt!

Lösung: In der vorigen Aufgabe wurde die Gleichgewichtskonstante bei 1000 K, 1200 K und 1400 K berechnet. Mit den erhaltenen Werten wird diese Aufgabe gelöst.

Nach Gleichung (38) ist der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten proportional der reziproken Temperatur. Unter der Voraussetzung, daß sich die Reaktionsenthalpie nicht ändert, gilt somit die allgemeine Gleichung

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B$$

wobei A und B Konstanten sind. Die graphische Darstellung von $\lg K_p$ in Abhängigkeit von $1/T$ muß eine Gerade ergeben. Wir legen uns eine Wertetabelle an und tragen die Werte in ein Koordinatensystem mit der Ordinate $\lg K_p$ und der Abszisse $1/T$ ein.

T in K	$\frac{1}{T}$ in K^{-1}	K_p	$\lg K_p$
1 000	$1,000 \cdot 10^{-3}$	$6,97 \cdot 10^3$	3,843
1 200	$0,833 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^2$	2,593
1 400	$0,714 \cdot 10^{-3}$	50,52	1,703

Die Verlängerung der Geraden bis zum Wert $\lg K_p = 0$ liefert die gesuchte Temperatur.

Die Gleichgewichtskonstante K_p hat den Wert 1 bei 2040 K.

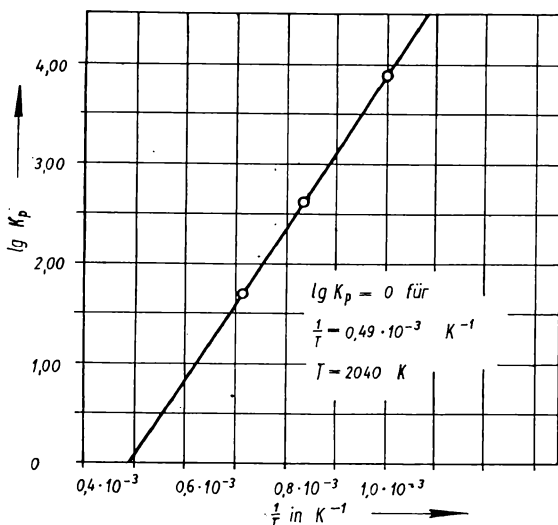


Bild 5. Lösung der 88. Aufgabe

● 89. Aufgabe

Berechne im Anschluß an Aufgabe 87 und Aufgabe 88 die Gleichgewichtszusammensetzung in Mol-%, wenn man von stöchiometrischen Mengen ausgeht und die Gleichgewichtskonstante K_p 1 beträgt! Gesamtdruck 1 kPa.

Lösung: Wir gehen von 100 mol Gasmischung aus, die 80 mol Bromwasserstoff und 20 mol Sauerstoff enthält. Es sollen x mol Bromwasserstoff oxydiert werden, so daß

noch $(80 - x)$ mol im Gleichgewicht vorliegen. Diese x mol verbrauchen $x/4$ mol Sauerstoff und bilden je $x/2$ mol Brom und Wasser.

	2HBr	$+$	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	Br_2	$+$	H_2O
Am Anfang:	80 mol		20 mol		—		—
Im Gleichgewicht:	$80 - x$		$20 - \frac{x}{4}$		$\frac{x}{2}$		$\frac{x}{2}$

Die Summe der Molzahlen im Gleichgewicht ist

$$\sum n = 100 - \frac{x}{4}$$

Die Partialdrücke der vier Gase berechnen wir mit der Gleichung:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n} p$$

$$p_{\text{HBr}} = \frac{80 - x}{100 - \frac{x}{4}} \quad p_{\text{O}_2} = \frac{20 - \frac{x}{4}}{100 - \frac{x}{4}} \quad p_{\text{Br}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{x}{2}}{100 - \frac{x}{4}}$$

Die Partialdrücke werden in das Massenwirkungsgesetz eingesetzt.

$$K_p = \frac{p_{\text{Br}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HBr}}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{x^2 \left(100 - \frac{x}{4}\right)^2 \sqrt{\left(100 - \frac{x}{4}\right)}}{2 \cdot 2 \left(100 - \frac{x}{4}\right)^2 (80 - x)^2 \sqrt{\left(20 - \frac{x}{4}\right)}}$$

Wir vereinfachen diese Gleichung, indem wir kürzen und auf beiden Seiten quadrieren.

$$K_p^2 = \frac{x^4 \left(100 - \frac{x}{4}\right)}{16 (80 - x)^4 \left(20 - \frac{x}{4}\right)}$$

$$K_p^2 = \frac{x^4 (400 - x)}{16 (80 - x)^5} \quad \text{mit} \quad K_p = 1$$

$$x^4 = \frac{16 (80 - x)^5}{400 - x}$$

Diese Gleichung ist nur näherungsweise lösbar. Wir wenden das NEWTONSche Näherungsverfahren an.

$$f(x) = x^4 (400 - x) - 16 (80 - x)^5 = 0$$

$$f'(x) = 4x^3 (400 - x) - x^4 + 80 (80 - x)^4$$

Als 1. Näherungswert setzen wir $x_1 = 40$ ein:

$$f(40) = 40^4 \cdot 360 - 16 \cdot 40^5 = 40^4 (360 - 640) = -40^4 \cdot 280$$

$$f'(40) = 4 \cdot 40^3 \cdot 360 - 40^5 + 80 \cdot 40^4 = 4600 \cdot 40^3$$

Die 1. Korrektur beträgt:

$$\Delta_1 = -\frac{f(40)}{f'(40)} = -\frac{-40^4 \cdot 280}{40^3 \cdot 4600} = +2,4$$

Der 2. Näherungswert ergibt sich zu

$$x_2 = x_1 + \Delta_1 = 40 + 2,4 = 42,4$$

Mit diesem neuen Wert wird die Rechenoperation wiederholt.

$$f(42,4) = 42,4^4 \cdot 357,6 - 16 \cdot 37,6^5 = -4,67 \cdot 10^7$$

$$f'(42,4) = 4 \cdot 42,4^3 \cdot 357,6 - 42,4^4 + 80 \cdot 37,6^4 = 2,66 \cdot 10^8$$

Die 2. Korrektur beträgt:

$$\Delta_2 = -\frac{-4,67 \cdot 10^7}{2,66 \cdot 10^8} = 0,17$$

Es wurden somit 42,6 mol Bromwasserstoff oxydiert. Die Gleichgewichtskonzentrationen betragen:

37,4 mol Bromwasserstoff

9,35 mol Sauerstoff

21,3 mol Brom

21,3 mol Wasser

89,35 mol Gasmischung

Die Zusammensetzung in Mol-% ergibt:

$$c_{\text{M,HBr}} = \frac{37,4}{89,35} \cdot 100 = 41,85 \text{ Mol-\%}$$

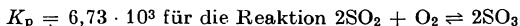
$$c_{\text{M,O}_2} = \frac{9,35}{89,35} \cdot 100 = 10,47 \text{ Mol-\%}$$

$$c_{\text{M,Br}_2} = c_{\text{M,H}_2\text{O}} = \frac{21,3}{89,35} \cdot 100 = 23,84 \text{ Mol-\%}$$

Im Gleichgewicht liegen 41,85 Mol-% Bromwasserstoff, 10,47 Mol-% Sauerstoff, 23,84 Mol-% Brom und 23,84 Mol-% Wasser vor.

● 90. Aufgabe

Nach dem Rösten von Pyrit mit Luft erhielt man eine Gasmischung mit der Zusammensetzung 9,5 Vol.-% Schwefeldioxid, 10,5 Vol.-% Sauerstoff und 80 Vol.-% Stickstoff. Welche Zusammensetzung in Volumenprozent hat die Gasmischung nach dem Verlassen des Kontaktofens bei 450 °C und 100 kPa?



Lösung: Es soll zunächst angenommen werden, daß die Verweilzeit im Kontaktofen

groß genug ist, daß sich das Gleichgewicht einstellen kann. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen gehen wir von 100 mol Gasmischung aus, die 9,5 mol Schwefeldioxid, 10,5 mol Sauerstoff und 80 mol Stickstoff enthalten. Es sollen am Kontakt x mol Schwefeldioxid oxydiert werden, so daß noch $(9,5 - x)$ mol übrigbleiben. Der Verbrauch an Sauerstoff ist $0,5 x$ mol, es verbleiben somit $(10,5 - 0,5 x)$ mol.

	2SO_2	$+$	O_2	$\rightleftharpoons$	2SO_3
Am Anfang:	9,5 mol		10,5 mol		—
Im Gleichgewicht:	$9,5 - x$		$10,5 - 0,5 x$		x

Die Gesamtmolzahl im Gleichgewicht beträgt einschließlich der Stickstoffmenge:

$$\Sigma n = 100 - 0,5 x$$

Wir berechnen die Partialdrücke der drei Gase:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{9,5 - x}{100 - 0,5x} \cdot 100 \quad p_{\text{O}_2} = \frac{10,5 - 0,5x}{100 - 0,5x} \cdot 100$$

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{x}{100 - 0,5x} \cdot 100$$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{x^2 (100 - 0,5x)^2 (100 - 0,5x)}{(100 - 0,5x)^2 (9,5 - x)^2 (10,5 - 0,5x) \cdot 100}$$

$$100 \cdot 6,73 \cdot 10^3 = \frac{200x^2 - x^3}{1895,25 - 489,25x + 40x^2 - x^3}$$

Wir ordnen diese Gleichung nach steigenden Potenzen von x :

$$f(x) = x^3 - 40x^2 + 489,25x - 1895,25$$

$$f'(x) = 3x^2 - 80x + 489,25$$

Als 1. Näherungswert setzen wir

$$x_1 = 9$$

ein und erhalten:

$$f(9) = -3 \quad f'(9) = 12,25 \quad \Delta_1 = -\frac{-3}{12,25} = +0,25$$

$$x_2 = x_1 + \Delta_1 = 9 + 0,25 = 9,25$$

Im Gleichgewicht liegen folgende Mengen vor:

$9,5 - x$	$= 9,5 - 9,25 =$	$0,25$ mol SO_2
$10,5 - 0,5 x$	$= 10,5 - 4,625 =$	$5,875$ mol O_2
x	$=$	$9,25$ mol SO_3
		$80,00$ mol N_2
		$\Sigma n = 95,375$ mol

Die Molzahlen müssen noch in Volumenprozent umgerechnet werden.

$$\text{Vol.}\% = \frac{n_i}{\sum n} \cdot 100$$

$$\frac{0,25}{95,375} \cdot 100 = 0,26 \text{ Vol.}\% \text{ SO}_2$$

$$\frac{5,875}{95,375} \cdot 100 = 6,16 \text{ Vol.}\% \text{ O}_2$$

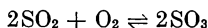
$$\frac{9,25}{95,375} \cdot 100 = 9,70 \text{ Vol.}\% \text{ SO}_3$$

$$\frac{80,00}{95,375} \cdot 100 = 83,88 \text{ Vol.}\% \text{ N}_2$$

Die Gasmischung besteht im Gleichgewicht aus 0,26 Vol.-% Schwefeldioxid, 6,16 Vol.-% Sauerstoff, 9,70 Vol.-% Schwefeltrioxid und 83,88 Vol.-% Stickstoff.

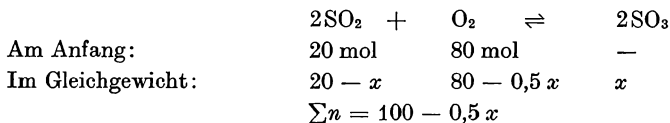
● 91. Aufgabe

Die Gleichgewichtskonstante K_p für die Darstellung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid



beträgt bei 100 kPa 4,47. Berechne die Ausbeute an Schwefeltrioxid im Verhältnis zur eingesetzten Schwefeldioxidmenge, wenn man von einer Gasmischung mit 20 Vol.-% Schwefeldioxid und 80 Vol.-% Sauerstoff ausgeht!

Lösung: Zur Erhöhung der Ausbeute hat man in diesem Falle die Oxydation des Schwefeldioxids nicht mit Luft, sondern mit reinem Sauerstoff vorgenommen. Der Rechengang ist der gleiche wie in der 90. Aufgabe. Wir gehen wiederum von 100 mol Gasmischung aus. Es werden x mol Schwefeldioxid oxydiert, wozu $0,5 x$ mol Sauerstoff benötigt werden.



Die Partialdrücke der drei Gase betragen:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{20 - x}{100 - 0,5x} \cdot 100 \quad p_{\text{O}_2} = \frac{80 - 0,5x}{100 - 0,5x} \cdot 100$$

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{x}{100 - 0,5x} \cdot 100$$

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{x^2 (100 - 0,5x)^2 (100 - 0,5x)}{(100 - 0,5x)^2 (20 - x)^2 (80 - 0,5x) \cdot 100}$$

$$100 \cdot 4,47 = \frac{200x^2 - x^3}{64000 - 6800x + 200x^2 - x^3}$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit dem Nenner der rechten Seite und ordnen die Gleichung nach steigenden Potenzen von x .

$$f(x) = x^3 - 200x^2 + 6815x - 64140 = 0$$

$$f'(x) = 3x^2 - 400x + 6815$$

Als 1. Näherungswert benutzen wir $x_1 = 19$.

$$f(19) = 6859 - 72200 + 129485 - 64140 = 4$$

$$f'(19) = 1083 - 7600 + 6815 = 298$$

Die 1. Korrektur beträgt:

$$\Delta_1 = -\frac{4}{298} = -0,013$$

Der 2. Näherungswert, dessen Genauigkeit völlig ausreichend ist, ergibt:

$$x_2 = x_1 + \Delta_1 = 19 - 0,01 = 18,99$$

Bei einem Einsatz von 20 mol Schwefeldioxid erhält man im Gleichgewicht 18,99 mol Schwefeltrioxid. Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Menge Schwefeldioxid, beträgt:

$$\frac{18,99}{20} \cdot 100 = 94,95 \%$$

Die Ausbeute an Schwefeltrioxid beträgt 94,95% der eingesetzten Schwefeldioxidmenge.

● 92. Aufgabe

Berechne die Ausbeute an Schwefeltrioxid im Verhältnis zur eingesetzten Schwefeldioxidmenge bei 100 kPa, wenn man von einer Gasmischung mit 20 mol Schwefeldioxid und 10 mol Sauerstoff ausgeht! $K_p = 4,47$

Lösung: In der 91. Aufgabe hatten wir einen Überschuß an Sauerstoff eingesetzt. Jetzt liegen von den beiden Ausgangsstoffen stöchiometrische Mengen vor, d. h., das Volumenverhältnis der beiden Gase entspricht der chemischen Gleichung.

	2SO_2	+	O_2	$\rightleftharpoons$	2SO_3
Am Anfang:	20 mol		10 mol		—
Im Gleichgewicht:	$20 - x$		$10 - 0,5x$		x
	$\Sigma n = 30 - 0,5x$				

Die Partialdrücke betragen:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{20 - x}{30 - 0,5x} \cdot 100 \quad p_{\text{O}_2} = \frac{10 - 0,5x}{30 - 0,5x} \cdot 100$$

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{x}{30 - 0,5x} \cdot 100$$

Einsetzen in das Massenwirkungsgesetz:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$4,47 = \frac{x^2 (30 - 0,5x)^2 (30 - 0,5x)}{(30 - 0,5x)^2 (20 - x)^2 (10 - 0,5x) \cdot 100}$$

$$100 \cdot 4,47 = \frac{60x^2 - x^3}{8000 - 1200x + 60x^2 - x^3}$$

$$f(x) = x^3 - 60x^2 + 1203x - 8018 = 0$$

Wir lösen diese Gleichung wiederum nach dem NEWTONschen Näherungsverfahren.

$$f'(x) = 3x^2 - 120x + 1203$$

Als 1. Näherungswert wählen wir $x_1 = 17$.

$$f(17) = 4913 - 17340 + 20451 - 8018 = 6$$

$$f'(17) = 867 - 2040 + 1203 = 30$$

$$\Delta_1 = \frac{6}{30} = -0,2$$

Der 2. Näherungswert ist somit

$$x_2 = 17 - 0,2 = 16,8$$

Die Ausbeute ist

$$\frac{16,8}{20} \cdot 100 = 84,0\%$$

Die Ausbeute an Schwefeltrioxid beträgt 84,0% der eingesetzten Menge an Schwefeldioxid.

● 93. Aufgabe

Berechne im Anschluß an Aufgabe 91 die Ausbeute an Schwefeltrioxid im Verhältnis zur eingesetzten Menge Schwefeldioxid bei einem Gesamtdruck von 1000 kPa. Die Ausgangsmischung soll die gleiche Zusammensetzung haben. $K_p = 4,47$.

Lösung: Bei 100 kPa betrug die Ausbeute an Schwefeltrioxid 94,95%. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN muß das Gleichgewicht sich durch Druckerhöhung nach der Seite der kleineren Molzahl verschieben. In diesem Beispiel muß also die Ausbeute zunehmen.

Wir gehen von 100 mol Gasmischung aus. Die umgesetzte Menge Schwefeldioxid soll x mol betragen.



Am Anfang: 20 mol 80 mol —

im Gleichgewicht: 20 — x 80 — 0,5 x x

$$\sum n = 100 - 0,5x$$

Die Partialdrücke betragen:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{20-x}{100-0,5x} \cdot 1000 \quad p_{\text{O}_2} = \frac{80-0,5x}{100-0,5x} \cdot 1000$$

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{x}{100-0,5x} \cdot 1000$$

Einsetzen in das Massenwirkungsgesetz

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$4,47 = \frac{x^2 (100 - 0,5x)^2 (100 - 0,5x)}{(100 - 0,5x)^2 (20 - x)^2 (80 - 0,5x) 1000}$$

Beseitigung des Nenners und Vereinfachung:

$$f(x) = x^3 - 200x^2 + 6802x - 64014$$

$$f'(x) = 3x^2 - 400x + 6802$$

Erster Näherungswert soll $x_1 = 19$ sein.

$$f(19) = 6859 - 72200 + 129238 - 64014 = -117$$

$$f'(19) = 1083 - 7600 + 6802 = 285$$

Die 1. Korrektur beträgt:

$$\Delta_1 = -\frac{-117}{285} = +0,4$$

Man erhält somit 19,4 mol Schwefeltrioxid. Dies entspricht einer Ausbeute von

$$\frac{19,4}{20} \cdot 100 = 97,0 \%$$

Die Ausbeute an Schwefeltrioxid beträgt 97,0% der eingesetzten Schwefeldioxidmenge.

Wir wollen zusammenfassend die Ergebnisse der letzten drei Aufgaben näher untersuchen. Zu diesem Zweck betrachten wir die folgende Aufstellung.

	Aufgabe		
	91	92	93
Druck in kPa	100	100	1000
Einsatzmengen:			
mol SO ₂	20	20	20
mol O ₂	80	10	80
Gesamt molzahl	100	30	100
Ausbeute an SO ₃ :			
mol SO ₃	18,99	16,8	19,4
bezogen auf SO ₂	94,95 %	84,0 %	97,0 %
bezogen auf Gesamt molzahl	18,99 %	56,0 %	19,4 %

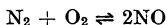
In allen drei Beispielen wurde von der gleichen Menge Schwefeldioxid ausgegangen und die Ausbeute an Schwefeltrioxid berechnet. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der 91. und 93. Aufgabe zeigt, daß mit steigendem Druck entsprechend dem Prinzip von LE CHATELIER das Gleichgewicht sich nach der Seite der kleineren Molzahl verlagert. Die Ausbeute an Schwefeltrioxid nimmt zu. Obwohl der Druck um das Zehnfache gesteigert wird, nimmt die Ausbeute nur um 0,4 % zu. Der Einfluß des Druckes ist in diesem Falle nicht allzu stark. In der Praxis arbeitet man daher nicht mit erhöhtem Druck.

In der 91. und 92. Aufgabe wurde die Sauerstoffmenge variiert. Einmal wurde die stöchiometrische Menge (10 mol) eingesetzt und im anderen Falle ein sehr großer Überschuß (80 mol). Auch hier können wir die Gültigkeit des LE-CHATELIERSchen Prinzips erkennen. Durch den Sauerstoffüberschuß verlagert sich das Gleichgewicht nach der rechten Seite, die Ausbeute an Schwefeltrioxid nimmt zu. Beziehen wir aber die Ausbeute nicht auf die eingesetzte Menge Schwefeldioxid, sondern auf die Gesamtmenge, so erhalten wir ein völlig anderes Ergebnis. Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen der Ausgangsstoffe ist die Ausbeute, bezogen auf die Gesamtmolzahl, wesentlich größer als bei Anwendung eines Überschusses. Man muß also bei Ausbeuteangaben vermerken, ob man sich auf einen Partner oder auf die Gesamtmenge bezieht.

In der Praxis wird diese Frage ausschließlich vom ökonomischen Standpunkt gelöst. Wenn die Reaktionspartner sich im Wert nicht unterscheiden, wird man die Ausbeute auf die Gesamtmenge beziehen. Ist aber einer der Partner wesentlich wertvoller (z. B. SO_2 in den obigen Aufgaben), so gilt es, diesen möglichst restlos umzusetzen. Die Ausbeute wird man also auf diesen Stoff beziehen. In diesem Falle arbeitet man mit einem Überschuß des billigeren Partners. Die Höhe des Überschusses hängt von einer Reihe weiterer technischer Faktoren ab. Mit steigendem Überschuß nimmt die Gesamtgasmenge zu. Dies führt zu einer Vergrößerung der Anlagen, Vergrößerung der Rohrquerschnitte, Verkürzung der Verweilzeiten am Kontakt usw. Man muß daran denken, daß nicht die Ausbeute, sondern die Leistung einer Anlage entscheidend ist. Die beste Ausbeute kann nichts nützen, wenn die Menge, die in einer gegebenen Zeit reagiert hat, zu gering ist.

● 94. Aufgabe

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



beträgt bei 2000 K $2,82 \cdot 10^{-4}$. Bei welchem Verhältnis der Ausgangsstoffe ergibt die Ausbeute, bezogen auf die Gesamtmolzahl, ein Maximum, und wie groß ist dieses?

Lösung: In Ergänzung zu den Aufgaben 91 bis 93 soll hier die Frage beantwortet werden, wo das Maximum der Ausbeute liegt. Der Molenbruch des Stickstoffs soll am Anfang x und der des Sauerstoffs dann $(1 - x)$ betragen. Den Umsatz bis zur Gleichgewichtseinstellung bezeichnen wir mit y .



Am Anfang: x mol $(1 - x)$ mol —

Im Gleichgewicht: $x - y$ $1 - x - y$ $2y$

Das Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$K = \frac{(2y)^2}{(x-y)(1-x-y)}$$

$$K = \frac{4y^2}{x - x^2 - y + y^2}$$

Es soll in dieser Aufgabe berechnet werden, bei welchem Wert von x die Ausbeute an Stickstoffoxid y am größten ist. Wir müssen also die erste Ableitung dy/dx bilden und diesen Ausdruck gleich Null setzen.

$$K(x - x^2 - y + y^2) = 4y^2$$

$$K(x - x^2) = y^2(4 - K) + Ky$$

Wir differenzieren auf beiden Seiten nach x :

$$K(1 - 2x) = [2y(4 - K) + K] \frac{dy}{dx}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{K(1 - 2x)}{2y(4 - K) + K}$$

Diesen Ausdruck setzen wir gleich Null und lösen nach x auf:

$$K(1 - 2x) = 0$$

$$1 = 2x$$

$$x = \frac{1}{2}$$

Das Maximum der Ausbeute liegt vor, wenn die beiden Ausgangsstoffe im Volumenverhältnis 1 : 1, d. h. in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

Zur Berechnung der maximalen Ausbeute setzen wir in das Massenwirkungsgesetz den erhaltenen Wert

$$x = 0,5$$

ein.

$$2,82 \cdot 10^{-4} = \frac{4y^2}{0,5 - 0,25 - y + y^2}$$

$$2,82 \cdot 10^{-4} \cdot 0,25 - 2,82 \cdot 10^{-4}y + 2,82 \cdot 10^{-4}y^2 = 4y^2$$

$$y^2(4 - 2,82 \cdot 10^{-4}) - 2,82 \cdot 10^{-4}y - 0,705 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$y = 4,16 \cdot 10^{-3}$$

Im Gleichgewicht liegen somit

$$2y = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol NO}$$

bei einer Gesamtausgangsmenge von 1 mol vor.

● 95. Aufgabe

Berechne die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation von Wasserdampf, wenn die Gleichgewichtskonstante bei 1227 °C $7,6 \cdot 10^{-12}$ und bei 1287 °C $3,39 \cdot 10^{-11}$ beträgt!

Lösung: Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie setzen wir die gegebenen Größen in Gleichung (39) ein:

$$\Delta H = \frac{19,146 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}$$

$$\Delta H = \frac{19,146 \cdot 1500 \cdot 1560}{1560 - 1500} \lg \frac{3,39 \cdot 10^{-11}}{7,6 \cdot 10^{-12}}$$

$$\Delta H = \frac{19,146 \cdot 1500 \cdot 1560}{60} \cdot 0,6494$$

$$\Delta H = 4,85 \cdot 10^5 \text{ J}$$

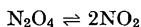
Die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation von Wasser beträgt $4,85 \cdot 10^5 \text{ J}$.

● 96. Aufgabe

2,0 g Distickstofftetroxid nehmen bei 70 °C und 200 kPa ein Volumen von 0,507 l ein. Berechne

- den Dissoziationsgrad,
- die mittlere Molmasse und
- die Konzentrationen der beiden Oxide in mol l⁻¹!

Lösung: Distickstofftetroxid dissoziiert in Stickstoffdioxid.



Es bildet sich somit eine Gasmischung der beiden Oxide, deren Zustandsgleichung durch Gleichung (40) gegeben ist.

Zu a) Wir setzen die gegebenen Größen in Gleichung (40) ein. Die Teilchenzahl ν ist 2

$$p\nu = n_0(1 + \alpha)RT$$

$$200 \cdot 0,507 = \frac{2}{92} (1 + \alpha) 8,315 \cdot 343$$

$$\alpha = \frac{200 \cdot 0,507 \cdot 92}{2 \cdot 8,315 \cdot 343} - 1$$

$$\alpha = 0,635$$

Zu b) Die mittlere Molmasse können wir mit Gleichung (41) berechnen.

$$\overline{M} = \frac{M_0}{1 + \alpha}$$

$$\overline{M} = \frac{92}{1,635}$$

$$\overline{M} = 56,3 \text{ g mol}^{-1}$$

Zu c) Die Ausgangsmolzahl beträgt n_0 , wovon $n_0\alpha$ dissoziieren. Es bleiben somit $(n_0 - n_0\alpha)$ N₂O₄ undissoziiert zurück. Die zerfallenen $n_0\alpha$ N₂O₄ bilden die doppelte

Menge, $2 n_0 \alpha$ NO_2 , denn aus jedem Molekül entstehen bei der Dissoziation zwei neue Moleküle.

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0 - n_0 \alpha \quad n_{\text{NO}_2} = 2 n_0 \alpha$$

Zur Berechnung der Molarität müssen die Molzahlen noch durch das Volumen dividiert werden.

$$\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{v} = \frac{2}{92} (1 - 0,635) \frac{1}{0,507} = 0,015 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\frac{n_{\text{NO}_2}}{v} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 0,635}{92 \cdot 0,507} = 0,054 \text{ mol l}^{-1}$$

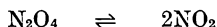
Der Dissoziationsgrad beträgt 0,635 und die mittlere Molmasse 56 g mol^{-1} . Die Konzentration des Distickstofftetroxids ist $0,015 \text{ mol l}^{-1}$ und die des Stickstoffdioxids $0,054 \text{ mol l}^{-1}$.

● 97. Aufgabe

Bei 40°C und 100 kPa enthält Distickstofftetroxid $60 \text{ Vol.}\%$ Stickstoffdioxid. Berechne

- den Dissoziationsgrad und
- den Partialdruck des Stickstoffdioxids bei 40°C und einem Druck von 200 kPa !

Lösung: Es liegt hier das gleiche Gleichgewicht wie in der vorigen Aufgabe vor. Zur Berechnung des Dissoziationsgrades wenden wir das Massenwirkungsgesetz (42) an.



Im Gleichgewicht: $40 \text{ Vol.}\%$ $60 \text{ Vol.}\%$

Partialdrücke: 40 kPa 60 kPa

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

$$\frac{60^2}{40} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} 200$$

$$0,9 - 0,9\alpha^2 = 8\alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{0,9}{8,9}$$

$$\alpha = 0,318$$

Zur Berechnung des Partialdruckes müssen die Molzahlen der einzelnen Bestandteile der Gasmischung bekannt sein. In der 96. Aufgabe wurden diese bereits berechnet.

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0 - n_0 \alpha \quad n_{\text{NO}_2} = 2 n_0 \alpha$$

$$\sum n = n_0 + n_0 \alpha$$

Der Partialdruck ist nach Gleichung (9):

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{\sum n} p = \frac{2\alpha}{1+\alpha} p = \frac{2 \cdot 0,318}{1+0,318} \cdot 200$$

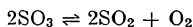
$$p_{\text{NO}_2} = 96,5 \text{ kPa}$$

Der Dissoziationsgrad beträgt bei einem Druck von 200 kPa 0,318, und der Partialdruck des Stickstoffdioxids ist 96,5 kPa.

● 98. Aufgabe

Wie groß ist der Dissoziationsgrad des Schwefeltrioxids, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs 25 kPa bei einem Gesamtdruck von 500 kPa beträgt?

Lösung: Schwefeltrioxid dissoziiert in Schwefeldioxid und Sauerstoff.



Wir berechnen zunächst die Molzahlen der drei Gase. Die Ausgangsmolzahl sei n_0 , wovon $n_0\alpha$ dissoziieren. Es bleiben somit noch $(n_0 - n_0\alpha)$ SO_3 undissoziiert zurück.

Aus einem Molekül SO_3 entsteht ein Molekül SO_2 . Die Molzahl des Schwefeldioxids muß also genauso groß sein wie die Anzahl der dissoziierten Mole Schwefeltrioxid, also $n_0\alpha$. Die Menge Sauerstoff ist halb so groß, es entstehen also $\frac{n_0\alpha}{2}$.

$$n_{\text{SO}_3} = n_0 - n_0\alpha \quad n_{\text{SO}_2} = n_0\alpha \quad n_{\text{O}_2} = \frac{n_0\alpha}{2}$$

$$\sum n = n_0 + \frac{n_0\alpha}{2}$$

Wir setzen diese Werte in Gleichung (9) ein:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n} p = \frac{\alpha}{2(1+0,5\alpha)} p$$

$$25 = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot 500$$

$$0,5 + 0,25\alpha = 5\alpha$$

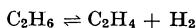
$$\alpha = \frac{0,5}{4,75}$$

$$\alpha = 0,105$$

Der Dissoziationsgrad des Schwefeltrioxids beträgt 0,105.

● 99. Aufgabe

Berechne den Dissoziationsgrad von Äthan



bei 1 kPa, 10 kPa und 100 kPa, wenn die Dissoziationskonstante 0,389 beträgt! Stelle das Ergebnis graphisch dar!

Lösung: Die Dissoziation des Äthans entspricht dem 2. Reaktionstyp in der Aufstellung S. 107. Die Dissoziationskonstante beträgt somit

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p$$

Wir lösen diese Gleichung nach dem Dissoziationsgrad auf:

$$K_p - K_p \alpha^2 = p \alpha^2$$

$$K_p = \alpha^2 (p + K_p)$$

$$\sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}} = \alpha$$

Einsetzen der gegebenen Werte:

$$p = 1 \text{ kPa} \quad \alpha = \sqrt{\frac{0,389}{1,389}} = 0,529$$

$$p = 10 \text{ kPa} \quad \alpha = \sqrt{\frac{0,389}{10,389}} = 0,194$$

$$p = 100 \text{ kPa} \quad \alpha = \sqrt{\frac{0,389}{100,389}} = 0,062$$

Entsprechend dem Prinzip von LE CHATELIER nimmt der Dissoziationsgrad mit steigendem Druck ab, da sich das Gleichgewicht nach der linken Seite verlagert. Die graphische Darstellung der erhaltenen Werte ergibt die im Bild 6 gezeichnete Kurve.

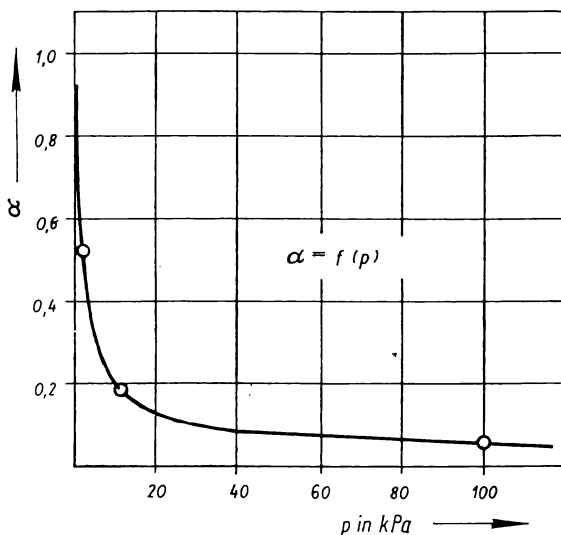
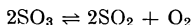


Bild 6. Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Druck

• 100. Aufgabe

Berechne den Dissoziationsgrad des Schwefeltrioxids bei 1,5 kPa, wenn die Gleichgewichtskonstante K_p für die Bildung des Schwefeltrioxids 4,47 beträgt!

Lösung: Schwefeltrioxid dissoziiert nach der Gleichung:



In der Aufstellung S. 107 ist dies der 4. Reaktionstyp, die Dissoziationskonstante (45) beträgt somit

$$K_p = \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} p$$

Die Dissoziationskonstante ist der reziproke Wert der Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Schwefeltrioxid.

$$K_p = \frac{1}{4,47} = 0,2237$$

Wir setzen die Werte in Gleichung (45) ein und lösen die Gleichung nach α auf.

$$0,2237 = \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} \cdot 1,5$$

$$0,2237(2 - 3\alpha + \alpha^3) = 1,5\alpha^3$$

$$f(\alpha) = \alpha^3 + 0,5258\alpha - 0,3506 = 0$$

$$f'(\alpha) = 3\alpha^2 + 0,5258$$

Als 1. Näherungswert wählen wir $\alpha_1 = 0,5$:

$$f(0,5) = 0,125 + 0,2629 - 0,3506 = 0,0373$$

$$f'(0,5) = 0,75 + 0,5258 = 1,2758$$

Die 1. Korrektur ist:

$$\Delta_1 = -\frac{0,0373}{1,2758} = -0,03$$

$$\alpha = 0,5 - 0,03 = 0,47$$

Der Dissoziationsgrad des Schwefeltrioxids beträgt 0,47.

• 101. Aufgabe

Der Dissoziationsgrad des Propans beträgt bei 900 K 0,652. Berechne bei einem Gesamtdruck von 100 kPa

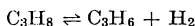
a) die mittlere Molmasse,

b) die Dissoziationskonstante,

c) die Partialdrücke der drei Gase und

d) die Zusammensetzung der Gasmischung in Massenprozent!

Lösung: Propan dissoziiert nach der Gleichung:



Die Teilchenzahl ν ist 2. Die Dissoziationskonstante genügt der Gleichung (43).

Zu a) Die mittlere Molmasse berechnen wir mit Gleichung (41):

$$\overline{M} = \frac{M_0}{1 + \alpha} = \frac{44}{1,652} = 26,6 \text{ g mol}^{-1}$$

Zu b) Die Dissoziationskonstante beträgt nach Gleichung (43):

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p = \frac{0,652^2}{1 - 0,652^2} \cdot 100 = 73,9$$

Zu c) Die Ausgangsmolzahl des Propanes sei n_0 , wovon $n_0\alpha$ dissoziieren. Es bleiben $(n_0 - n_0\alpha)$ undissoziiert. Bei der Dissoziation entstehen $n_0\alpha$ Propylen und $n_0\alpha$ Wasserstoff. Die Gesamtmolzahl beträgt also:

$$\Sigma n = (n_0 - n_0\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

Die Partialdrücke der drei Gase sind:

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} p = \frac{0,652}{1,652} \cdot 100 = 39,5 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} p = \frac{0,348}{1,652} \cdot 100 = 21,0 \text{ kPa}$$

Zu d) Mit Hilfe der Partialdrücke kann man die Zusammensetzung der Gasmischung in Mol-% sofort angeben. Es gilt:

$$\text{Mol-\%} = \frac{p_i}{p} \cdot 100$$

Zur Berechnung der Massenprozentage wählen wir 100 mol als Ausgangsmenge. Diese enthalten:

39,5 mol H_2	$39,5 \cdot 2 = 79$
39,5 mol C_3H_6	$39,5 \cdot 42 = 1\,659$
21,0 mol C_3H_8	$21,0 \cdot 44 = 924$
	$\Sigma m = 2662$

$$c_{\text{H}_2} = \frac{79}{2662} \cdot 100 = 3,0\% \quad c_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{1\,659}{2662} \cdot 100 = 62,3\%$$

$$c_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{924}{2662} \cdot 100 = 34,7\%$$

Die Dissoziationskonstante des Propanes beträgt bei 900 K 73,9 und die mittlere Molmasse der Gasmischung 27 g mol⁻¹. Wasserstoff und Propylen besitzen einen Partialdruck von 39,5 kPa und Propan von 21,0 kPa. Die Gasmischung besteht aus 3,0% Wasserstoff, 62,3% Propylen und 34,7% Propan.

• 102. Aufgabe

Die Dissoziationskonstante des Phosphor(V)-chlorids beträgt bei 210 °C 23,36. Wie

groß ist der Dissoziationsgrad von 1 mol Phosphor(V)-chlorid, wenn man zu der gebildeten Gasmischung 2 mol Chlor gibt? Der Gesamtdruck soll 200 kPa betragen.

Lösung: Bei der Dissoziation von Phosphor(V)-chlorid entstehen Phosphor(III)-chlorid und Chlor.



Am Anfang: 1 mol — 2 mol

Im Gleichgewicht: $1 - \alpha$ α $2 + \alpha$ $\sum n = 3 + \alpha$

Die Partialdrücke der drei Gase sind:

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{3 + \alpha} \cdot 200 \quad p_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{3 + \alpha} \cdot 200 \quad p_{\text{Cl}_2} = \frac{2 + \alpha}{3 + \alpha} \cdot 200$$

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein und berechnen den Dissoziationsgrad α :

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$23,36 = \frac{200\alpha \cdot 200(2 + \alpha) \cdot (3 + \alpha)}{(3 + \alpha) \cdot (3 + \alpha) \cdot (1 - \alpha) \cdot 200}$$

$$0,2336 = \frac{4\alpha + 2\alpha^2}{3 - 2\alpha - \alpha^2}$$

$$\alpha^2 + 2\alpha = \frac{0,7008}{2,2336}$$

$$\alpha = 0,146$$

Der Dissoziationsgrad beträgt 0,146.

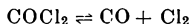
• 103. Aufgabe

Ein Behälter von 1 l Inhalt wird bei 101,3 kPa und 20 °C mit Phosgen gefüllt und dann auf 1 000 K erhitzt. Die Gleichgewichtskonstante genügt der Gleichung

$$\lg K_p = -\frac{5020}{T} + 1,75 \lg T - 1,158$$

Wieviel Mol-% Phosgen liegen dann noch vor?

Lösung: Beim Erhitzen von Phosgen entstehen Kohlenmonoxid und Chlor.



Die Dissoziationskonstante beträgt bei 1 000 K:

$$\lg K_p = -\frac{5020}{1000} + 1,75 \lg 1000 - 1,158$$

$$\lg K_p = -5,020 + 5,25 - 1,158$$

$$\lg K_p = 0,072 - 1$$

$$K_p = 0,118$$

Wir berechnen zunächst den Dissoziationsgrad mit Gleichung (43):

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p$$

Dazu benötigen wir den Gesamtdruck der Gasmischung. Zu Beginn betrug die Molzahl Phosgen:

$$n_0 = \frac{pv}{RT} = \frac{101,3 \cdot 1}{8,315 \cdot 293} = 0,0416$$

Der Gesamtdruck beträgt nach Gleichung (40) mit $\nu = 2$

$$p = \frac{n_0 RT}{v} (1 + \alpha)$$

$$p = \frac{0,0416 \cdot 8,315 \cdot 1000}{1} (1 + \alpha)$$

$$p = 345,9 (1 + \alpha)$$

Wir setzen diesen Wert in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot 345,9 (1 + \alpha)$$

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_p}{345,9} = \frac{0,118}{345,9} = 3,41 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha^2 + 3,41 \cdot 10^{-4} \alpha = 3,41 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha = 0,018$$

Die Molzahl des Phosgens beträgt nach der Dissoziation ($n_0 - n_0 \alpha$). Es haben sich $n_0 \alpha$ Kohlenmonoxid und die gleiche Menge Chlor gebildet. Die Gesamtmolzahl ist daher

$$\sum n = n_0 (1 + \alpha)$$

Nach Gleichung (9) sind die Mol-% gleich dem Verhältnis der Molzahl zur Gesamtmolzahl, multipliziert mit 100.

$$c_{\text{M,COCl}_2} = \frac{n_0 (1 - \alpha)}{n_0 (1 + \alpha)} \cdot 100$$

$$c_{\text{M,COCl}_2} = \frac{1 - 0,018}{1 + 0,018} \cdot 100$$

$$c_{\text{M,COCl}_2} = 96,5 \text{ Mol-}\%$$

Bei 1 000 K liegen 96,5 Mol-% Phosgen im Gleichgewicht vor.

● 104. Aufgabe

Wieviel Mol-% Phosgen würden im Gleichgewicht vorliegen, wenn beim Erwärmen der Druck konstant geblieben wäre?

$$K_p = 0,118 \quad p = 101,3 \text{ kPa} \quad n_0 = 0,0416 \text{ mol}$$

Lösung: In der 103. Aufgabe wurde die Zusammensetzung bei konstantem Volumen berechnet. Jetzt soll der Druck konstant bleiben, d. h., das Volumen muß sich während der Dissoziation vergrößern. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER muß dadurch der Dissoziationsgrad steigen. Er betrug bei konstantem Volumen 0,018.

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

$$0,118 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} 101,3$$

$$101,418 \alpha^2 = 0,118$$

$$\alpha^2 = \frac{0,118}{101,418}$$

$$\alpha = 0,034$$

Der Gehalt an Phosgen in Mol.-% beträgt:

$$c_{M, COCl_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 100$$

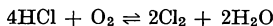
$$c_{M, COCl_2} = \frac{1-0,034}{1+0,034} \cdot 100$$

$$c_{M, COCl_2} = 93,4 \text{ Mol.-%}$$

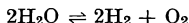
Bei konstantem Druck beträgt der Gehalt an Phosgen 93,4 Mol.-%.

• 105. Aufgabe

Der Dissoziationsgrad des Wassers beträgt bei 1000 K und 100 kPa $2,48 \cdot 10^{-7}$ und der des Chlorwasserstoffs $1,10 \cdot 10^{-5}$. Berechne die Gleichgewichtskonstante K_p für den DEACON-Prozeß!



Lösung: Wir berechnen zunächst die Dissoziationskonstanten des Wassers und des Chlorwasserstoffs.



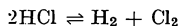
Die Dissoziationskonstante beträgt nach Gleichung (45):

$$K_p = \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} p$$

Der Dissoziationsgrad ist so klein, daß wir ihn im Nenner gegenüber 1 bzw. 2 vernachlässigen können.

$$K_p = \frac{(2,48 \cdot 10^{-7})^3}{2} \cdot 100 = 7,626 \cdot 10^{-19}$$

Für die Dissoziation des Chlorwasserstoffs

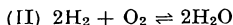
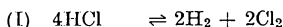


erhalten wir nach Gleichung (44), die aber noch zu quadrieren ist:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = \frac{(1,10 \cdot 10^{-5})^2}{4}$$

$$K_p = 3,025 \cdot 10^{-11}$$

Den DEACON-Prozeß zerlegen wir in die beiden Teilschritte



Durch Summierung erhalten wir den Gesamtvorgang. Die Gleichgewichtskonstante K_p ist das Produkt der beiden Konstanten K_I und K_{II} .

$$K_p = K_I K_{II}$$

Beweis:

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}} = \frac{x_{\text{H}_2}^2 p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{HCl}}^4} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

Die Konstante K_I ist das Quadrat der Dissoziationskonstanten des Chlorwasserstoffs.

$$K_I = K_{p, \text{HCl}}^2$$

Die Konstante K_{II} ist der reziproke Wert der Dissoziationskonstanten des Wassers.

$$K_{II} = \frac{1}{K_{p, \text{H}_2\text{O}}}$$

Wir sind damit in der Lage, die gesuchte Gleichgewichtskonstante zu berechnen.

$$K_p = (3,025 \cdot 10^{-11})^2 \cdot \frac{1}{7,626 \cdot 10^{-19}}$$

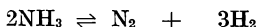
$$K_p = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

Die Gleichgewichtskonstante des DEACON-Prozesses beträgt bei 1000 K $1,2 \cdot 10^{-3}$.

• 106. Aufgabe

Wieviel mol Wasserstoff muß man zu 10 mol Ammoniak zusetzen, damit dessen Dissoziationsgrad bei konstantem Druck von 0,80 auf 0,60 zurückgeht? Die Temperatur soll konstant bleiben.

Lösung: Bei konstanter Temperatur hat auch die Dissoziationskonstante vor und nach der Zugabe des Wasserstoffs den gleichen Wert.



Am Anfang: 10 mol — —

Im Gleichgewicht: 2 mol 4 mol 12 mol $\sum n = 18 \text{ mol}$

Partialdrücke: $\frac{2}{18} p$ $\frac{4}{18} p$ $\frac{12}{18} p$

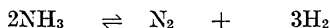
Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}$$

$$K_p = \frac{4p (12p)^3 \cdot 18^2}{18 \cdot 18^3 (2p)^2}$$

$$K_p = 5,333 p^2$$

Nach der Zugabe von x mol Wasserstoff sollen nur noch 60 %, d. h. 6 mol Ammoniak dissoziieren. Diese bilden 3 mol Stickstoff und 9 mol Wasserstoff.



Im Gleichgewicht: 4 mol 3 mol $(x + 9)$ mol

$$\text{Partiäldrücke:} \quad \frac{4}{x+16} p \quad \frac{3}{x+16} p \quad \frac{x+9}{x+16} p$$

Wir setzen diese Werte wieder in das Massenwirkungsgesetz ein. Die Dissoziationskonstante K_p ist jetzt bekannt:

$$K_p = \frac{3 p (x+9)^3 p^3 (x+16)^2}{(x+16) (x+16)^3 (4p)^2}$$

$$5,333 p^2 = \frac{3 (x+9)^3 p^2}{16 (x+16)^2}$$

$$28,44 = \frac{(x+9)^3}{(x+16)^2}$$

Wir lösen diese Gleichung nach dem NEWTON'schen Näherungsverfahren.

$$f(x) = (x+9)^3 - 28,44 (x+16)^2 = 0$$

$$f'(x) = 3 (x+9)^2 - 56,88 (x+16)$$

1. Näherungswert: $x_1 = 30$

$$f(30) = 59\,319 - 60\,179 = -860$$

$$f'(30) = 4\,563 - 2\,616 = 1\,947$$

1. Korrektur:

$$\Delta_1 = -\frac{-860}{1947} = +0,4$$

$$x_2 = 30 + 0,4 = 30,4 \text{ mol}$$

Es müssen 30,4 mol Wasserstoff zugegeben werden.

• 107. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 106. Aufgabe die Molzahl Wasserstoff, die bei konstantem Volumen zugegeben werden muß, um den Dissoziationsgrad des Ammoniaks von 0,80 auf 0,60 herabzusetzen!

Lösung: Da sich bei konstantem Volumen der Druck während der Dissoziation verändert, rechnen wir hier mit den Molaritäten:

$$c = \frac{n}{v}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c wird sich nicht ändern, da die Temperatur konstant bleibt.

	2NH_3	$\rightleftharpoons$	N_2	+	3H_2
Am Anfang:	10 mol		—		—
Im Gleichgewicht:	2 mol		4 mol		12 mol
Molarität:	$\frac{2}{v}$		$\frac{4}{v}$		$\frac{12}{v}$

Einsetzen in das Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3}{c_{\text{NH}_3}^2}$$

$$K_c = \frac{4 \cdot 12^3 v^2}{v \cdot v^3 \cdot 2^2}$$

$$K_c = \frac{1728}{v^2}$$

Nach Zugabe von x mol Wasserstoff liegen folgende Konzentrationen im Gleichgewicht vor:

	2NH_3	$\rightleftharpoons$	N_2	+	3H_2
Im Gleichgewicht:	4 mol		3 mol		$(x + 9)$ mol
Molarität:	$\frac{4}{v}$		$\frac{3}{v}$		$\frac{x+9}{v}$

$$K_c = \frac{3 (x + 9)^3 v^2}{v \cdot v^3 \cdot 4^2}$$

$$\frac{1728}{v^2} = \frac{3 (x + 9)^3}{16 v^2}$$

$$(x + 9)^3 = \frac{1728 \cdot 16}{3}$$

$$x = 11,97 \text{ mol}$$

Es müssen 11,97 mol Wasserstoff zugegeben werden.

• 108. Aufgabe

In einem geschlossenen Gefäß von 20 l Inhalt befinden sich 100 g Phosgen bei 1000 K. Die Menge Phosgen wird auf 200 g erhöht. Wie ändern sich dadurch

- der Dissoziationsgrad und
- die Konzentrationen der drei Gase in mol l⁻¹ $K_p = 0,118$

Lösung: Wir berechnen zunächst den Ausgangszustand. Der Gesamtdruck in dem Gefäß beträgt nach Gleichung (40):

$$p = \frac{n_0 RT}{v} (1 + \alpha)$$

$$p = \frac{100 \cdot 8,315 \cdot 1000}{99 \cdot 20} (1 + \alpha)$$

$$p = 419,9 (1 + \alpha)$$

Mit Gleichung (43) können wir den Dissoziationsgrad berechnen:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p \quad 0,118 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} 419,9 (1 + \alpha)$$

$$0,00028 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha^2 + 0,00028 \alpha = 0,00028$$

$$\alpha = 1,67 \cdot 10^{-2}$$

Der Dissoziationsgrad beträgt $1,67 \cdot 10^{-2}$. Die Molaritäten der drei Gase Phosgen, Chlor und Kohlenmonoxid betragen:

$$c_{\text{COCl}_2} = \frac{n_0}{v} (1 - \alpha) = \frac{100}{99 \cdot 20} (1 - 0,0167)$$

$$c_{\text{COCl}_2} = 4,966 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_{\text{CO}} = c_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0}{v} \alpha = \frac{100}{99 \cdot 20} \cdot 0,0167 = 8,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

In einem Liter befinden sich $4,966 \cdot 10^{-2}$ mol Phosgen, $8,43 \cdot 10^{-4}$ mol Chlor und die gleiche Menge Kohlenmonoxid.

Erhöht man die Masse des Phosgens von 100 g auf 200 g, so verdoppelt sich dadurch die Molzahl n_0 . Der Gesamtdruck beträgt jetzt:

$$p = \frac{n_0 RT}{v} (1 + \alpha) = \frac{200 \cdot 8,315 \cdot 1000}{99 \cdot 20} (1 + \alpha)$$

$$p = 839,8 (1 + \alpha)$$

Wir setzen diesen Wert in das Massenwirkungsgesetz ein.

$$0,118 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot 839,8 (1 + \alpha)$$

$$1,4 \cdot 10^{-4} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = 0,0118$$

Die Molaritäten der drei Gase betragen:

$$c_{\text{COCl}_2} = \frac{200}{99 \cdot 20} (1 - 0,0118) = 9,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_{\text{CO}} = c_{\text{Cl}_2} = \frac{200}{99 \cdot 20} \cdot 0,0118 = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

Der Dissoziationsgrad wird von 0,0167 auf 0,0118 herabgesetzt. Dies entspricht der Tatsache, daß mit steigendem Druck der Dissoziationsgrad abnimmt.

Ein Vergleich der Konzentrationen zeigt eine Verlagerung des chemischen Gleichgewichtes nach der Seite des Phosgens. Am Anfang war der Anteil an Phosgen im Gleichgewicht 96,7 Mol-% und nach Zugabe von 100 g Phosgen stieg dieser Anteil auf 97,6 Mol-%.

• 109. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 96. Aufgabe die Genauigkeit, mit der man den Dissoziationsgrad ermitteln kann. Wie groß sind der relative und der größte Fehler des Dissoziationsgrades, wenn die Meßwerte folgende Fehler besitzen:

$$\Delta m = \pm 0,001 \text{ g} \quad \Delta M = \pm 0,05 \text{ g mol}^{-1} \quad \Delta T = \pm 0,1 \text{ K} \\ \Delta p = \pm 0,1 \text{ kPa} \text{ und } \Delta v = \pm 1 \text{ ml}$$

Lösung: Wir lösen Gleichung (40) nach $(1 + \alpha)$ auf und logarithmieren diese Gleichung:

$$1 + \alpha = \frac{p v M}{R T m}$$

$$\ln(1 + \alpha) = \ln p + \ln v + \ln M - \ln R - \ln T - \ln m$$

Wir differenzieren partiell nach den fehlerhaften Größen:

$$\frac{d\alpha}{1 + \alpha} = \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} + \frac{dM}{M} - \frac{dT}{T} - \frac{dm}{m}$$

Die Differentiale ersetzen wir durch die Differenzen und setzen die gegebenen Werte ein:

$$\frac{\Delta\alpha}{1 + \alpha} = \pm \left(\frac{0,1}{200} + \frac{0,001}{0,507} + \frac{0,05}{92} + \frac{0,1}{343} + \frac{0,001}{2} \right)$$

$$\frac{\Delta\alpha}{1 + \alpha} = \pm (5 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-4})$$

$$\frac{\Delta\alpha}{1 + \alpha} = \pm 4 \cdot 10^{-3} \quad \text{mit} \quad \alpha = 0,635$$

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \pm 10^{-2}$$

Der größte Fehler beträgt:

$$\Delta\alpha = \pm 4 \cdot 10^{-3} (1 + 0,635)$$

$$\Delta\alpha = \pm 6,5 \cdot 10^{-3}$$

Der relative Fehler beträgt $\pm 10^{-2}$ und der größte Fehler $\pm 6,5 \cdot 10^{-3}$.

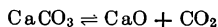
• 110. Aufgabe

Der Zersetzungsdruck des Kohlendioxids, der sich beim Erhitzen von Calciumcarbonat einstellt, genügt der Gleichung

$$\lg p = -\frac{9340}{T} - 1,25 \lg T + 13,98 \quad (p \text{ in kPa, } T \text{ in K})$$

In einen geschlossenen evakuierten Gefäß von $2,5 \text{ m}^3$ Inhalt werden 15 kg Calciumcarbonat auf 1000 K erhitzt. Welcher Druck stellt sich ein, und wieviel kg Calciumoxid wurden gebildet?

Lösung: Die Zersetzung des Calciumcarbonats unter Bildung von Calciumoxid und Kohlendioxid führt zu einem heterogenen Gleichgewicht, wenn alle Phasen erhalten bleiben.



Der Druck des Kohlendioxids beträgt:

$$\lg p = -\frac{9340}{1000} - 1,25 \lg 1000 + 13,98$$

$$\lg p = -9,34 - 2,75 + 13,98$$

$$\lg p = 0,89$$

$$p = 7,76 \text{ kPa}$$

Aus der chemischen Gleichung erkennen wir, daß die Molzahlen des Calciumoxids und des Kohlendioxids gleich groß sein müssen.

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{pV}{RT}$$

$$\frac{m_{\text{CaO}}}{56} = \frac{7,76 \cdot 2500}{8,315 \cdot 1000}$$

$$m_{\text{CaO}} = 130,7 \text{ g}$$

Bei 1000 K stellt sich ein Druck von $7,76 \text{ kPa}$ ein, und es bilden sich $0,1307 \text{ kg}$ Calciumoxid.

• 111. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 110. Aufgabe die Temperatur, auf die man Calciumcarbonat erhitzen muß, damit ein vollständiger Zerfall eintritt!

Lösung: Wir berechnen zunächst den Druck des Kohlendioxids. Nach der chemischen Gleichung ist die Molzahl des Kohlendioxids genau so groß wie die Molzahl des Calciumcarbonats, wenn ein völliger Zerfall eintritt.

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{pv}{RT}$$

$$\frac{15000}{100} = \frac{p \cdot 2500}{8,315 T}$$

$$p = 0,5 T$$

Wir setzen den Wert in die Gleichung für den Zersetzungsdruck des Kohlendioxids ein:

$$\lg 0,5 T = -\frac{9340}{T} - 1,25 \lg T + 13,98$$

$$0,699 - 1 + \lg T = -\frac{9349}{T} - 1,25 \lg T + 13,98$$

$$2,25 \lg T + \frac{9340}{T} - 14,281 = 0$$

Diese Gleichung müssen wir nach T auflösen. Wir wenden dazu das NEWTONsche Näherungsverfahren an.

$$f(T) = 2,25 \lg T + \frac{9340}{T} - 14,281 = 0$$

$$f'(T) = \frac{2,25 \cdot 0,4343}{T} - \frac{9340}{T^2}$$

1. Näherungswert: $T_1 = 1300$

$$f(1300) = 2,25 \cdot 3,114 + \frac{9340}{1300} - 14,281 = -0,0899$$

$$f'(1300) = \frac{2,25 \cdot 0,4343}{1300} - \frac{9340}{1300^2} = -4,775 \cdot 10^{-3}$$

Die 1. Korrektur beträgt:

$$\Delta_1 = -\frac{-0,0899}{-4,775 \cdot 10^{-3}} = -20$$

$$T_2 = T_1 + \Delta_1 = 1300 - 20 = 1280 \text{ K}$$

Calciumcarbonat muß auf 1280 K erhitzt werden, damit ein völliger Zerfall eintritt. Der Druck, der sich einstellt, beträgt:

$$p = 0,5 \cdot 1280 = 640 \text{ kPa}$$

● 112. Aufgabe

Bei welcher Temperatur beträgt der Druck des Kohlendioxids bei der Zersetzung von Calciumcarbonat 100 kPa? Stelle die Temperaturabhängigkeit des Druckes graphisch dar!

Lösung: Für den Druck des Kohlendioxids gilt nach der 110. Aufgabe die Gleichung:

$$\lg p = -\frac{9340}{T} - 1,25 \lg T + 13,98$$

Der Druck soll 100 kPa betragen. Wir erhalten so die Gleichung:

$$f(T) = -\frac{9340}{T} - 1,25 \lg T + 11,98 = 0$$

Zur Lösung differenzieren wir und wenden das NEWTONsche Näherungsverfahren an:

$$f'(T) = \frac{9340}{T^2} - \frac{1,25 \cdot 0,4343}{T}$$

Als 1. Näherungswert benutzen wir $T_1 = 1100$:

$$f(1100) = -\frac{9340}{1100} - 1,25 \lg 1100 + 11,98 = -0,313$$

$$f'(1100) = \frac{9340}{1100^2} \cdot \frac{1,25 \cdot 0,4343}{1100} = 7,225 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta_1 = -\frac{-0,313}{7,225 \cdot 10^{-3}} = +43$$

$$T_2 = 1100 + 43 = 1143 \text{ K}$$

Bei einer Temperatur von 1143 K beträgt der Druck 100 kPa.

Zur graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Druckes von Kohlendioxid bei der Zersetzung von Calciumcarbonat legen wir eine Wertetabelle an. Nach der obigen Gleichung erhält man angenähert eine Gerade, wenn man $\lg p$ in Abhängigkeit von $1/T$ aufträgt.

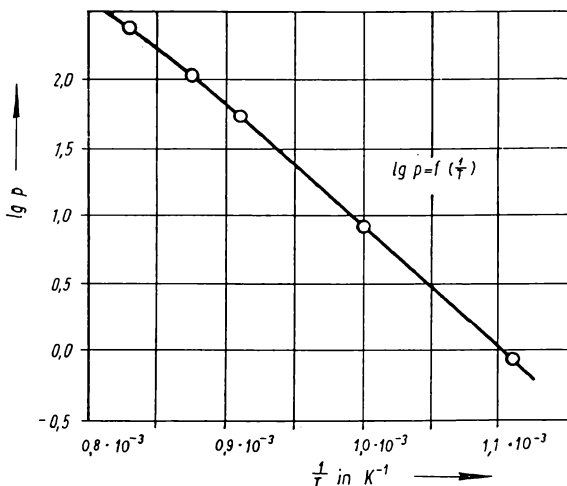


Bild 7. Lösung der 112. Aufgabe

Als Ordinate wählen wir $\lg p$ und als Abszisse $1/T$.

• 113. Aufgabe

Der Dissoziationsdruck des Magnesiumcarbonats beträgt bei 450°C 0,9 kPa und bei 490°C 7,87 kPa.

$T \text{ in K}$	$\frac{1}{T} \text{ in } K^{-1}$	$\lg p$
1200	$0,833 \cdot 10^{-3}$	2,348
1143	$0,875 \cdot 10^{-3}$	2,000
1100	$0,909 \cdot 10^{-3}$	1,687
1000	$1,000 \cdot 10^{-3}$	0,890
900	$1,111 \cdot 10^{-3}$	-0,091

Berechne die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur, wenn diese einer Gleichung der Form

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

genügen soll!

Lösung: In der obigen Gleichung erscheinen zwei Konstanten, die berechnet werden müssen. Wir benötigen dazu zwei Gleichungen.

$$(I) \quad \lg 0,9 = -\frac{A}{723} + B$$

$$(II) \quad \lg 7,87 = -\frac{A}{763} + B$$

Die beiden Gleichungen werden subtrahiert:

$$\lg 7,87 - \lg 0,9 = -A \left(\frac{1}{763} - \frac{1}{723} \right)$$

$$0,9417 = A \frac{40}{763 \cdot 723}$$

$$A = \frac{0,9417 \cdot 763 \cdot 723}{40}$$

$$A = 12987$$

Diesen Wert setzen wir in die Gleichung (I) ein:

$$\lg 0,9 = -0,0458 = -\frac{12987}{723} + B$$

$$B = -0,0458 + 17,9627$$

$$B = 17,917$$

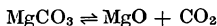
Die Gleichung für den Dissoziationsdruck des Magnesiumcarbonats lautet:

$$\lg p = -\frac{12987}{T} + 17,917 \quad (p \text{ in kPa}, T \text{ in K})$$

● 114. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 113. Aufgabe, wieviel g Magnesiumoxid man beim Erhitzen von 2,25 g Magnesiumcarbonat auf 800 K in einem evakuierten Gefäß von 2,5 l Inhalt erhält!

Lösung: Magnesiumcarbonat zerfällt beim Erhitzen in Magnesiumoxid und Kohlendioxid:



Der Druck des Kohlendioxids ist mit der in der 113. Aufgabe gewonnenen Gleichung zu berechnen:

$$\lg p = -\frac{12987}{800} + 17,917$$

$$\lg p = -16,233 + 17,917 = 1,684$$

$$p = 48,3 \text{ kPa}$$

Die Molzahl des Magnesiumoxids ist gleich der des Kohlendioxids.

$$n_{\text{MgO}} = n_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{m_{\text{MgO}}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{pV}{RT}$$

$$\frac{m_{\text{MgO}}}{40,3} = \frac{48,3 \cdot 2,5}{8,315 \cdot 800}$$

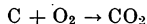
$$m_{\text{MgO}} = 0,73 \text{ g}$$

Nach dem Erhitzen auf 800 K liegen 0,73 g Magnesiumoxid vor.

• 115. Aufgabe

Die Gleichgewichtskonstante K_p des BOUDOUARD-Gleichgewichtes beträgt bei 1 000 K $1,9 \cdot 10^2$. Berechne die Zusammensetzung in Volumenprozent im Gleichgewicht, wenn der Gesamtdruck 100 kPa beträgt und als Ausgangsgas Luft ($\frac{4}{5}$ N₂ und $\frac{1}{5}$ O₂) verwendet wurde!

Lösung: Wir gehen von 100 mol Luft aus, die 80 mol Stickstoff und 20 mol Sauerstoff enthält. Der Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff zu Kohlendioxid:



Da 20 mol vorlagen werden sich auch 20 mol Kohlendioxid bilden. Ein Teil davon bildet mit dem Kohlenstoff Kohlenmonoxid.



Im Gleichgewicht: (20 - 0,5x) mol x mol 80 mol N₂

$$\sum n = 100 + 0,5x$$

$$\text{Partialdrücke:} \quad \frac{20 - 0,5x}{100 + 0,5x} \cdot 100 \quad \frac{x}{100 + 0,5x} \cdot 100$$

Das Massenwirkungsgesetz für das BOUDOUARD-Gleichgewicht lautet:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$1,9 \cdot 10^2 = \frac{x^2 (100 + 0,5x) \cdot 100}{(100 + 0,5x)^2 (20 - 0,5x)}$$

$$1,0 = \frac{4x^2}{8000 - 160x - x^2}$$

$$5,9x^2 + 304x - 15200 = 0$$

$$x = 31,3$$

Im Gleichgewicht liegen vor:

$$\begin{array}{l} 80 \text{ mol N}_2 \\ 31,3 \text{ mol CO} \\ 4,4 \text{ mol CO}_2 \\ \hline \Sigma n = 115,7 \text{ mol} \end{array}$$

Umrechnung in Volumenprozent:

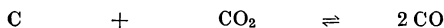
$$\begin{array}{l} \frac{80}{115,7} \cdot 100 = 69,1 \text{ Vol.-% N}_2 \\ \frac{31,3}{115,7} \cdot 100 = 27,1 \text{ Vol.-% CO} \\ \frac{4,4}{115,7} \cdot 100 = 3,8 \text{ Vol.-% CO}_2 \end{array}$$

Im Gleichgewicht liegen 69,1 Vol.-% Stickstoff, 27,1 Vol.-% Kohlenmonoxid und 3,8 Vol.-% Kohlendioxid vor.

• 116. Aufgabe

Welches Ergebnis erhält man bei der 115. Aufgabe, wenn man von reinem Sauerstoff ausgeht?

Lösung: Am Anfang liegen 100 mol Sauerstoff vor, die bei der Oxydation 100 mol Kohlendioxid bilden.



Im Gleichgewicht: $(100 - 0,5x) \text{ mol}$ $x \text{ mol}$

$$\Sigma n = 100 + 0,5x$$

$$\text{Partialdrücke:} \quad \frac{100 - 0,5x}{100 + 0,5x} \cdot 100 \quad \frac{x}{100 + 0,5x} \cdot 100$$

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$1,9 \cdot 100^2 = \frac{x^2 (100 + 0,5x) \cdot 10^2}{(100 + 0,5x)^2 (100 - 0,5x)}$$

$$1,9 = \frac{4x^2}{40000 - x^2}$$

$$5,9 x^2 = 76000$$

$$x = 113,5$$

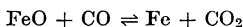
Es liegen somit im Gleichgewicht vor:

$$\begin{aligned}
 & 113,5 \text{ mol CO und} \\
 & \bullet \quad \frac{43,25 \text{ mol CO}_2}{\Sigma n = 156,75 \text{ mol}} \\
 & \frac{113,5}{156,75} \cdot 100 = 72,4 \text{ Vol.-% CO} \\
 & \frac{43,25}{156,75} \cdot 100 = 27,6 \text{ Vol.-% CO}_2
 \end{aligned}$$

Die Gasmischung enthält 72,4 Vol.-% Kohlenmonoxid und 27,6 Vol.-% Kohlendioxid.

• 117. Aufgabe

Zur Reduktion von Eisen(II)-oxid wird eine Gasmischung mit 30 Vol.-% Kohlenmonoxid und 70 Vol.-% Stickstoff verwendet. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

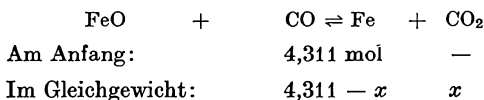


beträgt bei 1000 °C 0,403. Wieviel g Eisen kann man bei Anwendung von 1,5 m³ Gasmischung bei 1000 °C und 101,4 kPa erhalten?

Lösung: Wir berechnen zunächst die Molzahl Kohlenmonoxid, die eingesetzt wird. 1,5 m³ enthalten bei einem Gehalt von 30 Vol.-% 0,45 m³ Kohlenmonoxid. Dies sind:

$$n_{\text{CO}} = \frac{pv}{RT} = \frac{101,4 \cdot 450}{8,315 \cdot 1273} = 4,311$$

Die chemische Gleichung lautet:



Im Massenwirkungsgesetz sind nur die beiden Gase zu berücksichtigen. Da sich die Gesamt molzahl nicht ändert, können wir gleich mit den Molzahlen rechnen. Die Gleichgewichtskonstante ist unabhängig vom Konzentrationsmaß.

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} \\
 0,403 &= \frac{x}{4,311 - x} \\
 x &= \frac{0,403 \cdot 4,311}{1,403} \\
 x &= 1,238
 \end{aligned}$$

Es werden 1,238 mol Kohlendioxid gebildet. Dann muß auch die gleiche Menge Eisen entstanden sein, da beide im Molverhältnis 1 : 1 stehen. 1,238 mol Eisen be-

sitzen eine Masse von

$$m = 1,238 \cdot 55,8 - 69,1\text{g}$$

Bei der Reduktion des Eisen(II)-oxids erhält man 69,1 g Eisen.

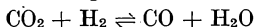
2.1.4. Übungsaufgaben

116. Die Gleichgewichtskonstante für die Darstellung von Iodwasserstoff aus Iod und Wasserstoff beträgt bei 445 °C 50,1. Welcher Anteil des Iodwasserstoffs zerfällt beim Erhitzen auf 445 °C?
117. Wie groß ist die Ausbeute in % an Kohlenmonoxid (bezogen auf die Menge Kohlendioxid), wenn man von gleichen Volumenteilen Kohlendioxid und Wasserstoff ausgeht und die Gleichgewichtskonstante 49 beträgt?
118. Wieviel mol Ester erhält man im Gleichgewicht, wenn man von 5 mol Äthylalkohol und 1 mol Essigsäure ausgeht? $K_c = 4$.
119. Berechne die Gleichgewichtskonstante K_p für die Darstellung von Schwefeltrioxid, wenn 80 % des Schwefeldioxids umgesetzt werden! Das Ausgangsgemisch enthält 20 Vol.-% Schwefeldioxid und 80 Vol.-% Sauerstoff, und der Gesamtdruck beträgt 101,3 kPa.
120. Ein Wassergas hat die Zusammensetzung 4 Vol.-% Kohlendioxid, 43 Vol.-% Kohlenmonoxid, 51 Vol.-% Wasserstoff und 2 Vol.-% Stickstoff. Wie ändert sich die Zusammensetzung, wenn die Reaktion
- $$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- bei 500 °C durchgeführt wird und man 600 % Dampfüberschuß verwendet? $K = 6,2$.
121. Wenn man Luft auf 4000 K erhitzt, bilden sich 9,5 Vol.-% Stickstoffoxid NO. Berechne die Gleichgewichtskonstante! (Luft: $\frac{1}{5}$ N₂, $\frac{1}{5}$ O₂)
122. Wie ändert sich die Zusammensetzung eines Generatorgases (50 Vol.-% Stickstoff, 29 Vol.-% Kohlenmonoxid, 14 Vol.-% Wasser, 4 Vol.-% Wasserstoff und 3 Vol.-% Kohlendioxid), wenn dieses auf 2000 K erwärmt wird? $K = 0,719$.
123. Zur Darstellung von Ammoniak wird ein Gemisch von 1 mol Stickstoff und 3 mol Wasserstoff bei $5,066 \cdot 10^3$ kPa erhitzt. Wir erhalten im Gleichgewicht 15,2 Vol.-% Ammoniak. Berechne die Gleichgewichtskonstante K_p ! Berechne den Druck, den man anwenden muß, um eine Ausbeute von 20,0 Vol.-% Ammoniak zu erhalten!
124. Die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion
- $$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$$
- beträgt bei 1000 °C 10^{-3} . Welcher Druck ist erforderlich, wenn die Gasmischung im Gleichgewicht 50 Vol.-% Methan enthalten soll?
125. Die Gleichgewichtskonstante K_p der Dissoziation des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff beträgt bei 1560 K $3,39 \cdot 10^{-11}$. Für die gleiche Temperatur ist die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Wassers aus seinen Elementen zu berechnen.
126. Berechne die Zusammensetzung des Gasgemisches in Vol.-% bei 500 kPa Druck,

das man beim Erhitzen von Distickstofftetroxid erhält! $K_p = 100$ (N_2O_4 zerfällt in zwei Moleküle NO_2).

127. Wieviel Vol.-% Phosgen liegen bei 389°C im Gleichgewicht vor, wenn man von gleichen Mengen Chlor und Kohlenmonoxid ausgeht und die Gleichgewichtskonstante K_p 14,09 beträgt? Der Gesamtdruck beträgt 100 kPa.
128. Berechne die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_x für die Bildung von Phosgen bei 389°C und 500 kPa im Anschluß an Übungsaufgabe 127!
129. Die Gleichgewichtskonstante für die Darstellung von Ammoniak beträgt bei 500°C $1,48 \cdot 10^{-5}$ und bei 400°C $1,694 \cdot 10^{-4}$. Berechne die Gleichgewichtskonstante bei 430°C !
130. Die Gleichgewichtskonstante K_p des BOUDOUARD-Gleichgewichts beträgt bei 500°C $5,59 \cdot 10^{-3}$ und bei 600°C 0,101. Berechne die Reaktionsenthalpie!
131. Um wieviel % nimmt die Gleichgewichtskonstante K_p beim Ammoniakverfahren ab, wenn die Temperatur von 400°C auf 500°C erhöht wird und die Reaktionsenthalpie bei 450°C $-106,6 \text{ kJ}$ beträgt?
132. Erhitzt man eine Mischung aus gleichen Volumina Sauerstoff und Stickstoff auf 3000°C , so werden 6 % der Sauerstoffmenge zu Stickstoffdioxid NO umgesetzt. Berechne die Zusammensetzung der Mischung am Ende, wenn man Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 1 : 4 einsetzt!
133. Berechne die maximale Ausbeute an Sulfurylchlorid, aus Schwefeldioxid und Chlor bei einem Druck von 100 kPa, wenn die Gleichgewichtskonstante K_p $2,37 \cdot 10^{-2}$ beträgt!
134. Die Gleichgewichtskonstante der Wassergasdarstellung beträgt bei 800 K $4,25 \cdot 10^{-2}$ und bei 1250 K 25,2.
 a) Handelt es sich um eine exotherme oder endotherme Reaktion?
 b) Wie groß ist die Reaktionsenthalpie in den Temperaturintervall?
135. Die Gleichgewichtskonstante der Knallgasreaktion beträgt bei 1400°C $4,75 \cdot 10^{12}$ und die Reaktionsenthalpie $-478,1 \text{ kJ}$. Berechne die Gleichgewichtskonstante bei 1500°C und bei der gleichen Temperatur die Dissoziationskonstante des Wasserdampfes!
136. Wieviel mol Iodwasserstoff erhält man im Gleichgewicht, wenn man von 6,2 mol Iod und 8 mol Wasserstoff ausgeht und die Gleichgewichtskonstante bei 445°C 50,1 beträgt?
137. Ein Gasgemisch mit 20 Vol.-% Kohlenmonoxid und 80 Vol.-% Stickstoff wird bei 1000°C und 100 kPa über Eisen(II)-oxid geleitet. Die Gleichgewichtskonstante K_c beträgt 0,403. Berechne die Zusammensetzung der Gasmischung im Gleichgewicht in Vol.-%!
138. Der Partialdruck des Kohlendioxids beim Brennen von Calciumcarbonat beträgt bei 815°C 30,66 kPa und bei 870°C 101,33 kPa. Berechne die Reaktionsenthalpie!
139. Wasserdampf wird über glühendes Eisen geleitet. Im Gleichgewicht beträgt der Gasdruck 100 kPa. Wird die Einstellung bei 900°C vorgenommen, so hat das Gas 40,8 Vol.-% Wasser, während es bei 1000°C 43,2 Vol.-% Wasser enthält. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie?
140. Eine Gasmischung mit 45 Vol.-% Kohlenmonoxid, 35 Vol.-% Wasserstoff und

20 Vol.-% Wasser wird auf 1400 K erhitzt. Welche Zusammensetzung hat die Gasmischung nach Einstellung des Gleichgewichts



wenn die Gleichgewichtskonstante 2,21 beträgt?

141. Die Gleichgewichtskonstante K_p für die Oxydation des Kohlenmonoxids bei 2000 K beträgt $5,32 \cdot 10^3$. Berechne die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gleichgewicht, wenn der Gesamtdruck 100 kPa beträgt!
142. Berechne die Dissoziationskonstante des Ammoniaks in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad! Welche Näherungsgleichungen erhält man für diesen Vorgang, wenn
- a) $\alpha \ll 1$ und b) $\alpha \approx 1$ ist?
143. Berechne den Partialdruck der Iodatome im Ioddampf, wenn der Dissoziationsgrad bei einem Druck von 101,3 kPa 0,15 beträgt!
144. 10 g Ammoniumcarbonat werden bei einem Druck von 99,3 kPa auf 200 °C erhitzt und nehmen dabei ein Volumen von 15,2 l ein. Berechne den Dissoziationsgrad!
145. Erhitzt man 7,2 g Phosphor(V)-chlorid auf 200 °C, so nimmt der Dampf bei einem Druck von 101,3 kPa ein Volumen von 2 l ein. Berechne den Dissoziationsgrad und die Gleichgewichtskonstante K_c !
146. Unter welchem Druck muß eine Mischung von Chlor und Phosphor(III)-chlorid im Verhältnis 1 : 1 stehen, damit der Partialdruck des gebildeten Phosphor(V)-chlorids 100 kPa beträgt. Die Dissoziationskonstante beträgt 178.
147. Bei 400 °C ist Ammoniak bei einem Druck von 1000 kPa zu 98 % dissoziiert. Berechne die Dissoziationskonstante!
148. Der Dissoziationsgrad von Phosphor(V)-chlorid beträgt 0,33. Wie groß sind die Partialdrücke der drei Stoffe? Der Gesamtdruck beträgt 200 kPa.
149. Der Partialdruck der Iodatome im Ioddampf beträgt 12 kPa bei einem Druck von 100 kPa. Berechne den Dissoziationsgrad!
150. Die mittlere Molmasse der Gasmischung, die sich beim Erhitzen von Kohlendioxid auf 3000 K bei einem Gesamtdruck von 10^3 kPa bildet, beträgt 39,2 g mol⁻¹. Berechne die Partialdrücke der drei Gase!
151. 1,61 g Phosphor(V)-chlorid nehmen bei 210 °C ein Volumen von 0,409 l ein. Berechne den Dissoziationsgrad und die mittlere Molmasse, wenn der Gesamtdruck 108 kPa beträgt! Berechne die Partialdrücke der drei Gase und die Gleichgewichtskonstanten K_p , K_c und K_x !
152. Die Dissoziationskonstante für die Reaktion
- $$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$$
- beträgt 30,4. Berechne den Dissoziationsgrad bei einem Gesamtdruck von 152 kPa mit Hilfe des NEWTONschen Näherungsverfahrens!
153. Beim Erhitzen von Propan bildet sich Propylen und Wasserstoff. Bei 800 K beträgt die mittlere Molmasse 34,3 g mol⁻¹ bei einem Druck von 101,3 kPa. Berechne
- a) den Dissoziationsgrad,

- b) die Partialdrücke und
c) die Dissoziationskonstante K_p !
154. Die mittlere Molmasse von Phosphor(V)-chlorid beträgt bei 210 °C und 108 kPa 146,3 g mol⁻¹. Berechne den Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante K_p !
155. Wieviel Vol.-% Kohlendioxid enthält das Gemisch Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bei $3 \cdot 10^3$ kPa im Gleichgewicht? $K_p = 1,2 \cdot 10^4$ für die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$.
156. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_p bei 150 °C für die Dissoziation von Ammoniumcarbonat, wenn der Gesamtdruck 100 kPa beträgt?
157. Sulfurylchlorid dissoziiert in Schwefeldioxid und Chlor. Bei einem Druck von 8,65 kPa beträgt die mittlere Molmasse 89,7 g mol⁻¹ und bei 38,81 kPa 106,9 g mol⁻¹. Berechne für beide Fälle den Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante!
158. Festes Ammoniumhydrogensulfid zersetzt sich leicht in Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt 1334,7 bei 27 °C und einem Gesamtdruck von 73 kPa.
- a) Berechne die Partialdrücke der beiden Gase nach Zugabe von Ammoniak mit dem Partialdruck 20,3 kPa!
- b) Berechne die Gleichgewichtskonstanten K_x und K_c !

2.2. Elektrolytgleichgewichte

2.2.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Dissoziationskonstante	K_c	1)
Löslichkeitsprodukt	L	1)
Ionenprodukt des Wassers	K_w	1)
Hydrolysenkonstante	K_H	1)
Dissoziationsgrad	α	—
Molarität	c	mol l ⁻¹
Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunkts- erniedrigung einer Elektrolytlösung	ΔT_e	K
dto. einer Nichtelektrolytlösung	ΔT	K
molare Siedepunktserhöhung bzw. Gefrier- punktserniedrigung	E	K kg mol ⁻¹
Masse des gelösten Stoffes	m_2	g
Masse des Lösungsmittels	m_1	g
Molmasse	M	g mol ⁻¹
VAN'T-HOFF'scher Faktor	i	—
osmotischer Druck einer Elektrolytlösung	π_e	kPa
dto. einer Nichtelektrolytlösung	π	kPa
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Gaskonstante	R	kPa l mol ⁻¹ K ⁻¹

Größe	Formel- zeichen	Maßeinheit
Volumen	v	l
Temperatur	T	K
Anzahl der Ionen, die aus einem Molekül entstehen	ν	—
Aktivität	a	mol l ⁻¹
Aktivitätskoeffizient	f_a	—
osmotischer Koeffizient	f_o	—
Wasserstoffionenexponent (<i>pH</i> -Wert)	<i>pH</i>	—
Hydrolysegrad	γ	—
Reaktionsenthalpie	ΔH	J

¹⁾ Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten besitzen keine Maßeinheit.

2.2.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Die elektrolytische Dissoziation ist ein reversibler Zerfall einer chemischen Verbindung, bei dem elektrisch geladene Teilchen entstehen, die man Ionen nennt. Die betreffenden chemischen Verbindungen teilt man in schwache und starke Elektrolyte ein.

Schwache Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die in wäßriger Lösung nur gering dissoziieren und als ideal verdünnte Lösungen vorliegen. Der Aktivitätskoeffizient der schwachen Elektrolyte beträgt 1. Durch die Dissoziation erhöht sich die Anzahl der gelösten Teilchen um die Größe

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (47)$$

die man *VAN'T-HOFF*schen Faktor nennt. Die osmotischen Größen sind mit diesem Faktor zu multiplizieren.

Osmotischer Druck eines schwachen Elektrolyten:

$$\pi_e = \frac{n_2 RT}{v_L} i \quad (48)$$

Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung:

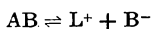
$$\Delta T_e = E \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} i \quad (49)$$

Der Dissoziationsgrad eines schwachen Elektrolyten kann durch Messung der osmotischen Größen berechnet werden.

$$\alpha = \frac{1}{\nu - 1} \left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T} - 1 \right) \quad (50)$$

$$\alpha = \frac{1}{\nu - 1} \left(\frac{\pi_e}{\pi} - 1 \right) \quad (51)$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten AB liefert:



$$K_c = \frac{c_A^+ c_B^-}{c_{AB}}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \quad (52)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten gilt ebenfalls das Gesetz von VAN'T HOFF:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H \text{ in J, } T \text{ in K}) \quad (53)$$

Starke Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die in wäßriger Lösung praktisch vollständig dissoziieren. Der frei wirksame Anteil der gesamten Ionenkonzentration wird Aktivität genannt.

$$a = f_{\pm} c \quad (54)$$

Die Aktivitätskoeffizienten der Kationen und Anionen kann man nicht getrennt messen, so daß man stets mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten arbeitet.

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-} \quad \text{für } A B \quad (55)$$

$$f_{\pm} = \sqrt[x+y]{f_+^x f_-^y} \quad \text{für } A_x B_y$$

Der VAN'T-HOFFsche Faktor beträgt bei einem starken Elektrolyten

$$i = 1 + \alpha (f_0 \nu - 1) \quad (56)$$

ν ist die Anzahl der Ionen, die aus einem Molekül bei der Dissoziation entstehen.

f_0 ist der osmotische Koeffizient, der sich zahlenmäßig nur gering vom Aktivitätskoeffizienten unterscheidet.

Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes müssen bei starken Elektrolyten stets die Aktivitäten eingesetzt werden.



$$K_a = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (58)$$

Die Gleichgewichtskonstante erhält in diesem Falle den Index a.

Für die Dissoziation des Wassers in einer wäßrigen Lösung gilt das Ionenprodukt des Wassers:

$$K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \quad (59)$$

In ionenreichen Lösungen muß man mit den Aktivitäten rechnen, sonst mit den Konzentrationen. Das Ionenprodukt nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu.

t in °C	K_W	$a_{H_3O^+}$ in mol l ⁻¹	pH
0	$0,116 \cdot 10^{-14}$	$0,34 \cdot 10^{-7}$	7,47
18	$0,608 \cdot 10^{-14}$	$0,78 \cdot 10^{-7}$	7,11
25	$1,103 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
50	$5,954 \cdot 10^{-14}$	$2,44 \cdot 10^{-7}$	6,61
100	$59,29 \cdot 10^{-14}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	6,11

Die Werte der dritten Spalte gelten für reines Wasser, in dem die Aktivitäten der Wasserstoff- und Hydroxidionen gleich groß sind. Bei Zimmertemperatur (20 °C bis 22 °C) rechnen wir immer mit dem Wert 10^{-14} für das Ionenprodukt des Wassers.

Der pH-Wert oder der Wasserstoffionenexponent ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (60)$$

Das Löslichkeitsprodukt eines schwerlöslichen Stoffes besagt: Das Produkt der Ionenaktivitäten eines Stoffes über seinem Niederschlag ist bei gegebener Temperatur konstant. Für den Elektrolyten AB gilt:

$$L = a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^-} \quad (61)$$

Da es sich stets um schwer lösliche Stoffe handelt, kann man in der Regel die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen, ohne einen größeren Fehler zu begehen. Unter einer Protolyse versteht man die Abgabe eines Protons durch eine Säure und Übergabe an eine Base. Beteiligen sich Salze an diesen Reaktionen spricht man auch von einer Hydrolyse.

Unter der Hydrolyse eines Salzes versteht man die Reaktion des Anions bzw. Kations des Salzes mit dem Wasser unter Bildung von Hydroxid- bzw. Wasserstoffionen. Die Wasserstoffionenaktivität einer derartigen Lösung beträgt:

a) Salz einer starken Base und einer schwachen Säure:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{\frac{K_c K_w}{c}} \quad (62)$$

K_c ist die Dissoziationskonstante der schwachen Säure.

b) Salz einer schwachen Base und einer starken Säure:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{\frac{K_w c}{K_c}} \quad (63)$$

K_c ist die Dissoziationskonstante der schwachen Base.

Das Maß für die Hydrolyse ist der Hydrolysegrad, der gleich dem Verhältnis der hydrolysierten Menge zur Gesamtkonzentration ist.

$$\gamma = \frac{\text{Hydrolysierte Menge}}{\text{Gesamtkonzentration}}$$

Der Hydrolysegrad beträgt:

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_w}{K_c c}} \quad (64)$$

Eine Pufferlösung ist die Lösung einer schwachen Säure bzw. Base und eines ihrer Salze. Der pH-Wert dieser Lösungen ist bei geringem Zusatz weiterer Säure oder Base angenähert konstant.

Für Pufferlösungen aus schwachen Säuren und deren Salzen gilt:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_c \frac{c_{\text{Säure}}}{c_{\text{Salz}}} \quad (65)$$

und für Pufferlösungen aus schwachen Basen und deren Salzen:

$$a_{\text{OH}^-} = K_c \frac{c_{\text{Base}}}{c_{\text{Salz}}} \quad (66)$$

2.2.3. Rechenaufgaben

• 118. Aufgabe

Der pH -Wert einer schwachen einwertigen Säure wurde bei einer Konzentration von $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ zu 2,35 ermittelt. Berechne die Dissoziationskonstante!

Lösung: Aus dem pH -Wert der Lösung können wir die Wasserstoffionenaktivität berechnen.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

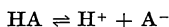
Zur Vereinfachung schreiben wir H^+ an Stelle von H_3O^+ .

$$2,35 = -\lg a_{\text{H}^+}$$

$$0,65 - 3 = \lg a_{\text{H}^+}$$

$$4,47 \cdot 10^{-3} = a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} \quad (f_a = 1)$$

Die vorliegende Säure HA dissoziiert nach der Gleichung:



Die Konzentration der Anionen und Kationen muß gleich groß sein. Die Konzentration der undissoziierten Säure ist gleich der Differenz zwischen der Gesamtkonzentration und dem dissoziierten Anteil:

$$c_{\text{HA}} = 0,15 - 0,00447$$

Wir setzen diesen Wert in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

$$K_c = \frac{(4,47 \cdot 10^{-3})^2}{0,15 - 0,00447}$$

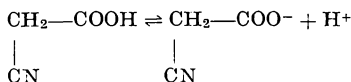
$$K_c = 1,37 \cdot 10^{-4}$$

Die Dissoziationskonstante der Säure beträgt $1,37 \cdot 10^{-4}$.

• 119. Aufgabe

Die Dissoziationskonstante der Cyanessigsäure beträgt bei 25°C $3,56 \cdot 10^{-3}$. Berechne den pH -Wert einer Lösung mit einer Konzentration von 50 g l^{-1} !

Lösung: Cyanessigsäure dissoziiert nach der Gleichung:



Die Molarität beträgt:

$$c = \frac{m}{M \cdot v} = \frac{50}{85} = 0,588 \text{ mol l}^{-1}$$

In der Lösung liegen somit folgende Konzentrationen vor:

$x \text{ mol l}^{-1}$	Wasserstoffionen
$x \text{ mol l}^{-1}$	Cyanacetationen
$(0,588 - x) \text{ mol l}^{-1}$	Cyaneessigsäure

Diese Konzentrationen setzen wir in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{x \cdot x}{0,588 - x} \\ 3,56 \cdot 10^{-3} &= \frac{x^2}{0,588 - x} \\ x^2 + 3,56 \cdot 10^{-3} x - 0,588 \cdot 3,56 \cdot 10^{-3} &= 0 \\ x &= 4,401 \cdot 10^{-2} \\ c_{\text{H}^+} &= 4,401 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Für den pH-Wert der Lösung erhalten wir:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+} \quad (f_a = 1) \\ \text{pH} &= -\lg(4,401 \cdot 10^{-2}) \\ \text{pH} &= -(0,64 - 1) \\ \text{pH} &= 1,36 \end{aligned}$$

Die Lösung besitzt einen pH-Wert von 1,36.

● 120. Aufgabe

Die Dissoziationskonstante der Chloressigsäure beträgt bei 25 °C $1,4 \cdot 10^{-3}$. Berechne

- den Dissoziationsgrad einer 0,5 M Lösung,
- den pH-Wert dieser Lösung und
- den Gefrierpunkt dieser Lösung, wenn die Dichte $1,1 \text{ gml}^{-1}$ beträgt!

Lösung: Zu a) Den Dissoziationsgrad können wir mit Gleichung (52) berechnen:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c \\ 1,4 \cdot 10^{-3} &= \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot 0,5 \\ \alpha^2 + 2,8 \cdot 10^{-3} \alpha - 2,8 \cdot 10^{-3} &= 0 \\ \alpha &= 0,052 \end{aligned}$$

Zu b) Die Konzentration der Wasserstoffionen ergibt sich aus dem Produkt Dissoziationsgrad mal Gesamtkonzentration:

$$c_{\text{H}^+} = c\alpha = 0,5 \cdot 0,052 = 0,026$$

$$p\text{H} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (f_a = 1)$$

$$p\text{H} = -\lg 0,026$$

$$p\text{H} = -(0,41 - 2)$$

$$p\text{H} = 1,59$$

Zu c) Durch den gelösten Stoff wird der Gefrierpunkt herabgesetzt. Zur Berechnung der Gefrierpunktniedrigung setzen wir die gegebenen Werte in die Gleichungen (49) und (47) ein:

$$\Delta T_e = E \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} [1 + \alpha (\nu - 1)]$$

$$\Delta T_e = 1,86 \frac{0,5 M_2 \cdot 1000}{M_2 (1100 - 0,5 M_2)} (1 + 0,052)$$

$$\Delta T_e = 0,929 \text{ K}$$

Der Dissoziationsgrad der 0,5 M Lösung ist 0,052, der $p\text{H}$ -Wert 1,59 und der Gefrierpunkt $-0,929^\circ\text{C}$.

● 121. Aufgabe

Berechne die Löslichkeit von Benzoesäure in g l^{-1} , wenn eine gesättigte Lösung den $p\text{H}$ -Wert 2,9 hat! $K_c = 6,46 \cdot 10^{-5}$

Lösung: Bei der Dissoziation der Benzoesäure entstehen die Wasserstoff- und Benzoationen im Verhältnis 1 : 1.



Die Konzentrationen der Wasserstoffionen können wir aus dem $p\text{H}$ -Wert ermitteln. Bei schwachen Säuren ist die Aktivitätskoeffizient 1, so daß Aktivität und Konzentration gleich sind.

$$p\text{H} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

$$2,9 = -\lg a_{\text{H}^+}$$

$$0,1 - 3 = \lg a_{\text{H}^+}$$

$$1,26 \cdot 10^{-3} = a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} \quad (f_a = 1)$$

Wir setzen diesen Wert in das Massenwirkungsgesetz ein. Die Konzentration der undissoziierten Benzoesäure ist ($c = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), d. h. gleich der Einwaage vermindert um den dissoziierten Anteil.

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}}$$

$$6,46 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{c - 1,26 \cdot 10^{-3}}$$

$$c = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{6,46 \cdot 10^{-5}} + 1,26 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,0258$$

Durch Multiplikation mit der Molmasse erhält man die Löslichkeit in g l^{-1} .

$$\frac{m}{v} = c \cdot M = 0,0258 \cdot 122 = 3,15 \text{ g l}^{-1}$$

Eine gesättigte Lösung von Benzoesäure enthält $3,15 \text{ g l}^{-1}$.

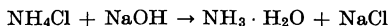
● 122. Aufgabe

In 500 ml 0,5 N Ammoniumchloridlösung werden 10 g wasserfreies Natriumhydroxid gelöst. Das Volumen der Lösung soll als konstant angesehen werden. Berechne den pH-Wert der Lösung, wenn die Dissoziationskonstante des Ammoniaks $1,79 \cdot 10^{-5}$ beträgt!

Lösung: Die Molzahl von 10 g Natriumhydroxid ist

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10}{40} = 0,25$$

Als stärkere Base verdrängt Natriumhydroxid Ammoniak aus den Ammoniumsalzen.



500 ml 0,5 N Ammoniumchloridlösung enthalten 0,25 mol Ammoniumchlorid. Diese reagieren mit 0,25 mol Natriumhydroxid unter Bildung von 0,25 mol Ammoniak. Am Ende der Reaktion liegen somit 500 ml einer 0,5 N Ammoniaklösung vor, die außerdem noch 0,25 mol Natriumchlorid enthalten. Dieses Salz hat aber keinen Einfluß auf den pH-Wert. Für die Dissoziation des Ammoniaks gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_4^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

$$1,79 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}$$

$$x^2 + 1,79 \cdot 10^{-5} x - 0,5 \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = 2,983 \cdot 10^{-3}$$

Damit können wir den pH-Wert der Lösung berechnen ($f_a = 1$):

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg \frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}}$$

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{10^{-14}}{2,983 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$\text{pH} = -(-14 - 0,47 + 3)$$

$$\text{pH} = 11,47$$

Der pH-Wert der Lösung beträgt 11,47.

● 123. Aufgabe

1 l einer Lösung enthält 0,5 mol Essigsäure und 0,5 mol Ameisensäure.

Berechne

- a) die Dissoziationsgrade der reinen Säuren und
- b) die Dissoziationsgrade der beiden Säuren in der Lösung.

Dissoziationskonstante der Ameisensäure: $1,77 \cdot 10^{-4}$ und der Essigsäure: $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Lösung: Zu a) Die Dissoziationsgrade können mit Gleichung (52) berechnet werden:

$$\text{Ameisensäure: } 1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} 0,5$$

$$\alpha^2 + 3,54 \cdot 10^{-4} \alpha - 3,54 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\alpha = 1,86 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Essigsäure: } 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} 0,5$$

$$\alpha^2 + 3,52 \cdot 10^{-5} \alpha - 3,52 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = 5,92 \cdot 10^{-3}$$

Der Dissoziationsgrad der Ameisensäure beträgt $1,86 \cdot 10^{-2}$ und der der Essigsäure $5,92 \cdot 10^{-3}$.

Zu b) Beim Mischen der beiden Säuren stammen die Wasserstoffionen von beiden Säuren. Der Dissoziationsgrad der Essigsäure soll α_1 und der der Ameisensäure α_2 betragen. Dann erhalten wir für die Konzentrationen der vorliegenden Stoffe:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+} &= 0,5 \alpha_1 + 0,5 \alpha_2 & c_{\text{A}_2^-} &= 0,5 \alpha_1 \\ c_{\text{H}_{2\text{A}}} &= 0,5 (1 - \alpha_1) & c_{\text{Form}} &= 0,5 \alpha_2 & c_{\text{A}_{\text{m.s.}}} &= 0,5 (1 - \alpha_2) \end{aligned}$$

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$\text{(I)} \quad K_1 = \frac{(0,5 \alpha_1 + 0,5 \alpha_2) \cdot 0,5 \alpha_1}{0,5 (1 - \alpha_1)}$$

$$\text{(II)} \quad K_2 = \frac{(0,5 \alpha_1 + 0,5 \alpha_2) \cdot 0,5 \alpha_2}{0,5 (1 - \alpha_2)}$$

Wir dividieren diese beiden Gleichungen und kürzen:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2)}{\alpha_2 (1 - \alpha_1)}$$

In den beiden Klammerausdrücken können wir die Dissoziationsgrade gegenüber 1 vernachlässigen.

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{K_2} \alpha_2 = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1,77 \cdot 10^{-4}} \alpha_2 = 0,0994 \alpha_2$$

Diesen Wert setzen wir in Gleichung (I) ein und berechnen α_2 :

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,5 \cdot 0,0994 \alpha_2 + 0,5 \alpha_2) \cdot 0,0994 \alpha_2}{1 - 0,0994 \alpha_2}$$

$$\alpha_2^2 = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,5497 \cdot 0,0994}$$

$$\alpha_2 = 1,795 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_1 = 0,0994 \cdot 1,795 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_1 = 1,784 \cdot 10^{-3}$$

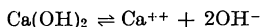
Der Dissoziationsgrad der Essigsäure in der Mischung beträgt $1,784 \cdot 10^{-3}$ und der der Ameisensäure $1,795 \cdot 10^{-2}$.

Vergleicht man die beiden Ergebnisse, so stellt man fest, daß der Dissoziationsgrad der stärkeren Säure (Ameisensäure) sich fast nicht verändert hat. Die schwächere Säure ist dagegen in ihrer Dissoziation zurückgedrängt worden. Die stärkere Säure verdrängt die schwächere.

• 124. Aufgabe

Berechne den pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxidlösung, wenn das Löslichkeitsprodukt $5,47 \cdot 10^{-6}$ beträgt!

Lösung: Calciumhydroxid dissoziiert nach der Gleichung:



Das Löslichkeitsprodukt lautet daher:

$$L = c_{\text{Ca}^{++}} \cdot C_{\text{OH}^-}^2$$

Wir nehmen an, daß sich $x \text{ mol l}^{-1}$ lösen. Diese bilden bei der Dissoziation $x \text{ mol}^{-1}$ Calciumionen und $2x \text{ mol}^{-1}$ Hydroxidionen. Wir setzen diese Werte in das Löslichkeitsprodukt ein:

$$5,47 \cdot 10^{-6} = x (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = 1,11 \cdot 10^{-2}$$

Die Konzentration der Hydroxidionen beträgt daher:

$$c_{\text{OH}^-} = 2x = 2 \cdot 1,11 \cdot 10^{-2} = 2,22 \cdot 10^{-2}$$

Der pH-Wert der Lösung beträgt ($f_a = 1$):

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_W}{a_{\text{OH}^-}} = -\lg \left(\frac{10^{-14}}{2,22 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\text{pH} = -(-14 - 0,35 + 2)$$

$$\text{pH} = 12,35$$

Eine gesättigte Calciumhydroxidlösung besitzt einen pH-Wert von 12,35.

• 125. Aufgabe

Berechne die maximale Magnesiumionenkonzentration in einer Lösung, die in 100 ml 10 ml 25%ige Ammoniaklösung (Dichte $0,91 \text{ g ml}^{-1}$) und 1 g Ammoniumchlorid enthält!

Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxid: $5,5 \cdot 10^{-12}$

Dissoziationskonstante von Ammoniak: $1,79 \cdot 10^{-5}$

Lösung: Wir berechnen zunächst nach Gleichung (66) die Konzentration der Hydroxidionen in der Pufferlösung ($f_a = 1$):

$$\alpha_{\text{OH}^-} = c_{\text{OH}^-} = K_c \frac{c_{\text{Base}}}{c_{\text{Salz}}} = 1,79 \cdot 10^{-5} \frac{10 \cdot 0,91 \cdot 0,25 \cdot 53,5}{17}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 1,28 \cdot 10^{-4}$$

Diesen Wert setzen wir in das Löslichkeitsprodukt für Magnesiumhydroxid ein:

$$L = c_{\text{Mg}^{++}} c_{\text{OH}^-}^2$$

$$5,5 \cdot 10^{-12} = c_{\text{Mg}^{++}} (1,28 \cdot 10^{-4})^2$$

$$c_{\text{Mg}^{++}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{(1,28 \cdot 10^{-4})^2}$$

$$c_{\text{Mg}^{++}} = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

Die Magnesiumionenkonzentration in der Lösung kann höchstens $3,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ betragen.

● 126. Aufgabe

50 ml einer Lösung, die 1 g Magnesiumchlorid enthalten, werden mit 50 ml 2 N Ammoniak versetzt. Wieviel g Ammoniumchlorid sind zuzusetzen, damit Magnesiumhydroxid nicht ausfällt?

Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxid: $5,5 \cdot 10^{-12}$

Dissoziationskonstante von Ammoniak: $1,79 \cdot 10^{-5}$.

Lösung: Wir berechnen zunächst die Konzentration der Hydroxidionen. In 100 ml sind 1 g Magnesiumchlorid enthalten, dies sind 10 g l^{-1} .

$$L = c_{\text{Mg}^{++}} c_{\text{OH}^-}^2$$

$$5,5 \cdot 10^{-12} = \frac{10}{95,3} \cdot c_{\text{OH}^-}^2$$

$$c_{\text{OH}^-}^2 = \frac{5,5 \cdot 10^{-12} \cdot 95,3}{10}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 7,24 \cdot 10^{-6}$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (66) ein und berechnen die Konzentration des Salzes:

$$\alpha_{\text{OH}^-} = K_c \frac{c_{\text{Base}}}{c_{\text{Salz}}} \quad (f_a = 1)$$

$$7,24 \cdot 10^{-6} = 1,79 \cdot 10^{-5} \frac{1}{x}$$

$$53,5$$

$$x = \frac{53,5 \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}{7,24 \cdot 10^{-6}}$$

$$x = 132 \text{ g l}^{-1}$$

Es sind 13,2 g Ammoniumchlorid zuzusetzen.

• 127. Aufgabe

Eine bei 25 °C gesättigte Benzoesäurelösung enthält 3,25 g l⁻¹ undissoziierte Benzoesäure. Berechne die Konzentration (in g l⁻¹) der Benzoationen in einer gesättigten Lösung von Benzoesäure in 0,01 N Chlorwasserstoffsäure und den Dissoziationsgrad in dieser Lösung! $K_c = 6,46 \cdot 10^{-5}$.

Lösung: Die Konzentration der undissoziierten Benzoesäure ist in einer gesättigten Lösung stets konstant. Sie beträgt

$$c_{\text{HB}} = \frac{m}{M_v} = \frac{3,25}{122} = 2,66 \cdot 10^{-2}$$

Die Wasserstoffionenkonzentration beträgt 10⁻² mol l⁻¹, da die Dissoziation der Benzoesäure durch die stärkere Chlorwasserstoffsäure zurückgedrängt wird. Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}}$$

$$6,46 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-2} c_{\text{B}^-}}{2,66 \cdot 10^{-2}}$$

$$c_{\text{B}^-} = 1,72 \cdot 10^{-4}$$

Dies entspricht einer Konzentration von

$$\frac{m}{v} = cM = 1,72 \cdot 10^{-4} \cdot 121 = 0,021 \text{ g l}^{-1}$$

Die gesamte Benzoesäure, dissoziiert und undissoziiert, die gelöst vorliegt, ist:

$$c_{\text{HB}} + c_{\text{B}^-} = 2,66 \cdot 10^{-2} + 1,72 \cdot 10^{-4} = 2,6772 \cdot 10^{-2}$$

Dies entspricht einem Dissoziationsgrad von

$$\alpha = \frac{1,72 \cdot 10^{-4}}{2,6772 \cdot 10^{-2}} = 6,45 \cdot 10^{-3}$$

In der gesättigten Lösung befinden sich 0,021 g l⁻¹ Benzoationen. Der Dissoziationsgrad der Benzoesäure beträgt 6,45 · 10⁻³.

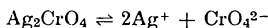
• 128. Aufgabe

Das Löslichkeitsprodukt des Silberchromats beträgt bei 20 °C 4,05 · 10⁻¹². Wie groß ist die Löslichkeit in mg l⁻¹

a) in reinem Wasser und

b) in einer 10⁻³ N Natriumchromatlösung?

Lösung: Zu a) Wir nehmen an, es lösen sich x mol l⁻¹ Silberchromat. Dann bilden diese nach der Gleichung



$2x$ mol l⁻¹ Silberionen und x mol l⁻¹ Chromationen. Das Löslichkeitsprodukt beträgt somit

$$L = c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

$$4,05 \cdot 10^{-12} = (2x)^2 x$$

$$4,05 \cdot 10^{-12} = 4x^3$$

$$x = 1,004 \cdot 10^{-4}$$

Für die Löslichkeit in reinem Wasser erhalten wir:

$$\frac{m}{v} = xM = 1,004 \cdot 10^{-4} \cdot 331,8 = \mathbf{0,0333 \text{ g l}^{-1}}$$

In reinem Wasser lösen sich 33,3 mg l⁻¹ Silberchromat.

Zu b) Wir berechnen zunächst die Konzentration der Silberionen:

$$4,05 \cdot 10^{-12} = c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}$$

Die Konzentration der Chromationen in einer 10⁻³ N Lösung ist $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹.

$$c_{\text{Ag}^+}^2 = \frac{4,05 \cdot 10^{-12}}{0,5 \cdot 10^{-3}}$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 9 \cdot 10^{-5}$$

Da 1 mol Silberchromat 2 mol Silberionen liefert, werden $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ Silberchromat gelöst. Dies sind

$$\frac{m}{v} = cM = 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 331,8$$

$$\frac{m}{v} = \mathbf{0,0149 \text{ g l}^{-1}}$$

In einer 10⁻³ N Natriumchromatlösung sind 14,9 mg l⁻¹ Silberchromat löslich.

Dieses Zahlenbeispiel zeigt, daß man einen Niederschlag nicht mit reinem Wasser auswaschen soll. Es empfiehlt sich stets, dem Waschwasser einen gleichionigen Zusatz beizufügen, da dadurch die Löslichkeit wesentlich herabgesetzt und eine Fehlerquelle vermieden wird.

● 129. Aufgabe

Schwefelwasserstoff wird bei 20 °C in eine 0,1 N Chlorwasserstoffsäure ($f_a = 0,79$) bis zur Sättigung eingeleitet. Das Löslichkeitsprodukt von Schwefelwasserstoff beträgt $8,4 \cdot 10^{-24}$. Wie groß ist die Konzentration der Sulfidionen?

Lösung: Schwefelwasserstoff ist eine sehr schwache Säure. Man kann daher die

Konzentration der undissoziierten Säure als praktisch konstant ansehen und mit der Dissoziationskonstanten zusammenfassen. Das Produkt ergibt dann das Löslichkeitsprodukt.

$$L = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{S}^{--}}$$

Die Aktivität der Wasserstoffionen ist nach Gleichung (54):

$$a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} f_a$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,1 \cdot 0,79 = 0,079$$

Wir setzen diesen Wert in die obige Gleichung ein:

$$8,4 \cdot 10^{-24} = (0,079)^2 a_{\text{S}^{--}}$$

$$a_{\text{S}^{--}} = \frac{8,4 \cdot 10^{-24}}{(0,079)^2}$$

$$a_{\text{S}^{--}} = 1,35 \cdot 10^{-21} \text{ mol l}^{-1}$$

Die Konzentration der Sulfidionen beträgt $1,35 \cdot 10^{-21} \text{ mol l}^{-1}$.

● 130. Aufgabe

Das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid beträgt $6,3 \cdot 10^{-13}$ und von Silberchlorid $1,61 \cdot 10^{-10}$. In welchem Verhältnis müssen die Chlorid- und Bromidionen stehen, damit eine quantitative Bestimmung mit Silbernitrat möglich ist? Die Fällung soll bei einem Restgehalt von $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ als vollständig betrachtet werden.

Lösung: Bei der Zugabe von Silbernitrat zu einer Lösung, die Chlorid- und Bromidionen enthält, wird stets zunächst Silberbromid ausfallen, bis das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid erreicht ist. Dies wird der Fall sein, wenn die Chloridionen folgende Konzentration besitzen:

$$c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^-} = 6,3 \cdot 10^{-13}$$

$$c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = 1,61 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{c_{\text{Br}^-}} = \frac{1,61 \cdot 10^{-10}}{c_{\text{Cl}^-}}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{1,61 \cdot 10^{-10}}{6,3 \cdot 10^{-13}} c_{\text{Br}^-}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = 2,55 \cdot 10^2 c_{\text{Br}^-}$$

Die Fällung soll beendet sein, wenn die Konzentration der Bromidionen $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ beträgt.

$$c_{\text{Cl}^-} = 2,55 \cdot 10^2 \cdot 10^{-5}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

Damit zu diesem Zeitpunkt noch kein Silberchlorid ausfällt, muß die Konzentration der Chloridionen kleiner als $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ sein.

• 131. Aufgabe

Die Löslichkeit von Thallium(I)-bromid beträgt bei 20 °C 0,0476 g/100 ml und von Thallium(I)-iodid $6,3 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml. Berechne die Ionenkonzentrationen in einer Lösung, die für beide Salze gesättigt ist!

Lösung: Wir berechnen zunächst die Löslichkeitsprodukte der beiden Salze:

$$L_{\text{TlBr}} = c_{\text{Tl}^+} c_{\text{Br}^-} = \left(\frac{0,0476 \cdot 10}{284,3} \right)^2 = 2,80 \cdot 10^{-6}$$

$$L_{\text{TlI}} = c_{\text{Tl}^+} c_{\text{I}^-} = \left(\frac{6,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{331,3} \right)^2 = 3,62 \cdot 10^{-8}$$

Zur Berechnung der Ionenkonzentrationen benötigen wir drei Gleichungen, da drei Unbekannte vorliegen. Die ersten beiden Gleichungen sind die obigen Löslichkeitsprodukte. Weiterhin muß auf Grund der Elektroneutralität die Konzentration der Kationen und Anionen gleich groß sein:

$$c_{\text{Tl}^+} = c_{\text{Br}^-} + c_{\text{I}^-}$$

Die beiden Löslichkeitsprodukte werden dividiert:

$$\frac{L_{\text{TlBr}}}{L_{\text{TlI}}} = \frac{c_{\text{Br}^-}}{c_{\text{I}^-}}$$

$$c_{\text{Br}^-} = \frac{2,80 \cdot 10^{-6}}{3,62 \cdot 10^{-8}} c_{\text{I}^-} = 77,5 c_{\text{I}^-}$$

Mit diesem Wert können wir die Iodidionenkonzentration berechnen.

$$L_{\text{TlI}} = (c_{\text{Br}^-} + c_{\text{I}^-}) c_{\text{I}^-}$$

$$3,62 \cdot 10^{-8} = (77,5 c_{\text{I}^-} + c_{\text{I}^-}) c_{\text{I}^-}$$

$$3,62 \cdot 10^{-8} = 78,5 c_{\text{I}^-}^2$$

$$c_{\text{I}^-} = \sqrt{\frac{3,62 \cdot 10^{-8}}{78,5}}$$

$$c_{\text{I}^-} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Für die beiden übrigen Ionenarten erhalten wir:

$$c_{\text{Br}^-} = 77,5 c_{\text{I}^-} = 7,5 \cdot 2,15 \cdot 10^{-3}$$

$$c_{\text{Br}^-} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_{\text{Tl}^+} = c_{\text{Br}^-} + c_{\text{I}^-} = 1,66 \cdot 10^{-3} + 2,15 \cdot 10^{-5}$$

$$c_{\text{Tl}^+} = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

In der gesättigten Lösung beträgt die Konzentration der Thalliumionen $1,68 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹, der Bromidionen $1,66 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹ und der Iodidionen $2,15 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹.

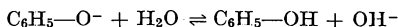
• 132. Aufgabe

Der Hydrolysegrad einer 0,1 M Natriumphenolatlösung beträgt bei 25 °C 0,03.

Berechne

- die Dissoziationskonstante des Phenols,
- die Hydrolysenkonstante und
- den pH -Wert der Lösung!

Lösung: Natriumphenolat hydrolysiert in wäßriger Lösung nach der Gleichung



Die Lösung muß also alkalisch reagieren, da ein Überschuß von Hydroxidionen vorliegt.

Zu a) Zur Berechnung der Dissoziationskonstanten lösen wir Gleichung (64) nach K_c auf:

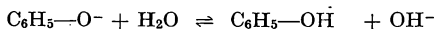
$$\gamma = \sqrt{\frac{K_w}{K_c c}}$$

$$K_c = \frac{K_w}{c\gamma^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{0,1 \cdot 0,03^2}$$

$$K_c = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

Die Dissoziationskonstante des Phenols beträgt $1,2 \cdot 10^{-10}$.

Zu b) Die Hydrolysenkonstante ist die Gleichgewichtskonstante für die Hydrolyse. Wenn der Hydrolysegrad 0,03 beträgt, so werden 3% hydrolysieren, und der Rest liegt als Phenolationen vor.



Im Gleichgewicht: $0,1 (1 - 0,03)$ $0,1 \cdot 0,03$ $0,1 \cdot 0,03$

$$K_H = \frac{(0,1 \cdot 0,03) \cdot (0,1 \cdot 0,03)}{0,1 (1 - 0,03)}$$

$$K_H = 9,28 \cdot 10^{-5}$$

Die Hydrolysenkonstante des Natriumphenolats ist $9,28 \cdot 10^{-5}$.

Zu c) Zur Berechnung des pH -Wertes benutzen wir Gleichung (62):

$$a_{H^+} = \sqrt{\frac{K_c K_w}{c}}$$

$$a_{H^+} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,1 \cdot 10^{-14}}{0,1}}$$

$$a_{H^+} = 3,63 \cdot 10^{-12}$$

Dies entspricht einem pH -Wert von:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 3,63 \cdot 10^{-12}$$

$$pH = -(0,56 - 12)$$

$$pH = 11,44$$

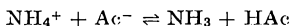
Eine 0,1 M Natriumphenolatlösung besitzt einen pH -Wert von 11,44.

• 133. Aufgabe

In Lösungen von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen hydrolysieren die Kationen und die Anionen. Berechne den pH -Wert und den Hydrolysegrad einer $0,01 \text{ N}$ Ammoniumacetatlösung!

Dissoziationskonstanten:	Ammoniak	$1,79 \cdot 10^{-5}$
	Essigsäure	$1,76 \cdot 10^{-5}$

Lösung: Die Gleichung für die Hydrolyse dieses Salzes lautet:



Zur Vereinfachung schreiben wir für die Acetationen die Abkürzung: Ac^- .

Säure und Base sind angenähert gleich schwach. Die Konzentrationen der beiden Ionenarten und der beiden undissoziierten Moleküle sind daher gleich groß.

$$(I) \quad c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{Ac}^-}$$

$$(II) \quad c_{\text{NH}_3} = c_{\text{HAc}}$$

Wir setzen in Gleichung (I) die beiden Massenwirkungsgesetze für die Dissoziation ein:

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{c_{\text{NH}_4^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_3}} \quad K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$$

Wir erhalten:

$$K_{\text{NH}_3} \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{OH}^-}} = K_{\text{HAc}} \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{H}^+}}$$

Wir kürzen auf beiden Seiten die undissoziierten Stoffe und setzen für

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{H}^+}}$$

ein:

$$K_{\text{NH}_3} \frac{c_{\text{H}^+}}{K_{\text{W}}} = K_{\text{HAc}} \frac{1}{c_{\text{H}^+}}$$

oder

$$c_{\text{H}^+}^2 = \frac{K_{\text{HAc}} K_{\text{W}}}{K_{\text{NH}_3}}$$

$$c_{\text{H}^+}^2 = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}}$$

$$c_{\text{H}^+} = 9,916 \cdot 10^{-8}$$

Der pH -Wert der Lösung ist somit:

$$pH = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 9,916 \cdot 10^{-8} \quad (f_a = 1)$$

$$pH = -(0,996 - 8)$$

$$pH = 7,00$$

Der Hydrolysegrad ist das Verhältnis der hydrolysierten Menge zur Gesamtkonzentration. Die hydrolysierte Menge ist in vorliegendem Falle gleich der Konzentration der undissoziierten Stoffe.

$$\gamma = \frac{c_{\text{HAc}}}{c} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{c \cdot K_{\text{HAc}}} = \frac{\sqrt{K_{\text{HAc}} K_w} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{\sqrt{K_{\text{NH}_3}} \cdot c \cdot K_{\text{HAc}}}$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{NH}_3} K_{\text{HAc}}} \cdot \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c}}$$

Da nur geringe Anteile des Salzes hydrolysieren, ist die Einwaage angenähert gleich der Konzentration der Ionen:

$$c \approx c_{\text{Ac}^-}$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}} = 5,63 \cdot 10^{-3}$$

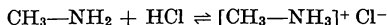
Die Lösung von Ammoniumacetat besitzt einen pH-Wert von 7,00, der Hydrolysegrad des Salzes ist $5,63 \cdot 10^{-3}$.

Aus dem Rechengang können wir erkennen, daß bei Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen die Hydrolyse unabhängig von der Konzentration ist, solange die obigen Vereinfachungen gültig sind. Mit steigender Verdünnung treten aber Abweichungen auf.

• 134. Aufgabe

Berechne den pH-Wert einer Lösung von 0,125 mol Methylamin in 1 l 0,05 N Chlorwasserstoffsäure. Die Dissoziationskonstante des Methylamins beträgt $4,38 \cdot 10^{-4}$.

Lösung: Methylamin wird durch die Chlorwasserstoffsäure neutralisiert.



Es bildet sich eine Pufferlösung mit 0,05 mol Salz und 0,125 mol — 0,05 mol = 0,075 mol Base. Die Aktivität der Hydroxidionen beträgt nach Gleichung (66)

$$a_{\text{OH}^-} = K_c \frac{c_{\text{Base}}}{c_{\text{Salz}}}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 4,38 \cdot 10^{-4} \frac{0,075}{0,05}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 6,57 \cdot 10^{-4}$$

Der pH-Wert ist

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{10^{-14}}{6,57 \cdot 10^{-4}} \right)$$

$$\text{pH} = -(-14 - 0,82 + 4)$$

$$\text{pH} = 10,82$$

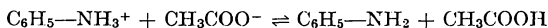
Die Lösung besitzt einen pH-Wert von 10,82.

● **135. Aufgabe**

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure beträgt bei 25° $1,76 \cdot 10^{-5}$ und die des Anilins $3,82 \cdot 10^{-10}$. Berechne

- die Hydrolysenkonstante des Anilinacetats,
- den Hydrolysegrad des Anilinacetats und
- den pH-Wert einer 0,1 N Lösung!

Lösung: Anilinacetat hydrolysiert nach der Gleichung:



Zu a) Zur Vereinfachung schreiben wir für Anilin: An und für das Kation: AnH^+ .

$$K_{\text{H}} = \frac{c_{\text{An}} c_{\text{HAc}}}{c_{\text{AnH}^+} c_{\text{Ac}^-}}$$

Die Gleichgewichtskonstanten der beteiligten Stoffe sind:

$$K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} \quad K_{\text{An}} = \frac{c_{\text{AnH}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{An}}}$$

Wir setzen diese Gleichungen in das Massenwirkungsgesetz für die Hydrolyse ein:

$$K_{\text{H}} = \frac{c_{\text{OH}^-} c_{\text{H}^+}}{K_{\text{An}} K_{\text{HAc}}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{An}} K_{\text{HAc}}}$$

$$K_{\text{H}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{3,82 \cdot 10^{-10} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 1,64$$

Die Hydrolysenkonstante des Anilinacetats beträgt 1,64.

Zu b) Bei einer Einwaage von c (in mol l^{-1}) und einem Hydrolysegrad γ beträgt die Konzentration der Essigsäure und des Anilins $c\gamma$. Die Konzentrationen der beiden Ionenarten sind $c(1 - \gamma)$.

$$K_{\text{H}} = \frac{c\gamma c\gamma}{c(1 - \gamma)c(1 - \gamma)}$$

$$1,64 = \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma)^2}$$

$$\sqrt{1,64} = \frac{\gamma}{1 - \gamma}$$

$$\gamma = 0,56$$

Der Hydrolysegrad ist unabhängig von der Konzentration, er beträgt 0,56.

Zu c) Zur Berechnung des pH-Wertes setzen wir die gewonnenen Ergebnisse in das Massenwirkungsgesetz für die Essigsäure ein:

$$c_{\text{Ac}^-} = c(1 - \gamma) = 0,44c$$

$$c_{\text{HAc}} = c\gamma = 0,56c$$

$$K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot 0,44 c}{0,56 c}$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,56}{0,44} = 2,24 \cdot 10^{-5}$$

Dies ergibt einen $p\text{H}$ -Wert von

$$p\text{H} = -\lg 2,24 \cdot 10^{-5} \quad (f_a = 1)$$

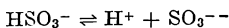
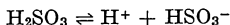
$$p\text{H} = -(0,35 - 5) = 4,65$$

Der $p\text{H}$ -Wert der Lösung ist 4,65.

• 136. Aufgabe

Berechne den $p\text{H}$ -Wert am isoelektrischen Punkt einer Lösung von 50 g l^{-1} Natriumhydrogensulfit bei 18°C . Die Dissoziationskonstanten der schwefligen Säure betragen $1,54 \cdot 10^{-2}$ und $1,02 \cdot 10^{-7}$.

Lösung: Schweflige Säure ist eine zweiwertige Säure und dissoziiert nach den Gleichungen:



Die HSO_3^- -Ionen besitzen amphoteren Charakter, da sie Protonen aufnehmen und auch abgeben können. Sie besitzen also zugleich sauren und basischen Charakter. Bei einem bestimmten $p\text{H}$ -Wert, dem isoelektrischen Punkt, sind die beiden Wirkungen gleich groß. Der Anteil der HSO_3^- -Ionen, der als Säure reagiert und SO_3^{--} -Ionen bildet, ist genauso groß wie der Teil, der als Base in die undissoziierte Form übergeht. Am isoelektrischen Punkt muß daher die Gleichung

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = c_{\text{SO}_3^{--}}$$

gelten.

Die beiden Dissoziationskonstanten sind:

$$K_{\text{I}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HSO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}} \quad \text{und} \quad K_{\text{II}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{SO}_3^{--}}}{c_{\text{HSO}_3^-}}$$

Wir multiplizieren diese beiden Gleichungen:

$$K_{\text{I}} K_{\text{II}} = \frac{c_{\text{H}^+}^2 c_{\text{SO}_3^{--}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}}$$

Am isoelektrischen Punkt gilt

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{I}} K_{\text{II}} = 1,54 \cdot 10^{-2} \cdot 1,02 \cdot 10^{-7}$$

$$c_{\text{H}^+} = 3,963 \cdot 10^{-5}$$

Dies entspricht einem $p\text{H}$ -Wert von

$$p\text{H} = -\lg (3,963 \cdot 10^{-5}) = -(0,60 - 5)$$

$$p\text{H} = 4,40$$

Der $p\text{H}$ -Wert am isoelektrischen Punkt ist 4,40. Er ist unabhängig von der vorliegenden Konzentration.

• 137. Aufgabe

Eine Lösung von 1 mol Zinkchlorid in 1000 g Wasser gefriert bei $-1,81\text{ }^{\circ}\text{C}$ und hat eine Dichte von $1,11\text{ g ml}^{-1}$. Berechne

- den osmotischen Koeffizienten,
- den osmotischen Druck bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und
- den Dampfdruck der Lösung bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$!

Lösung: Zinkchlorid ist ein Salz und damit ein echter Elektrolyt.

Der Dissoziationsgrad beträgt 1 und der VAN'T-HOFFsche Faktor nach Gleichung (56):

$$i = 1 + \alpha (f_0\nu - 1) = 3f_0 \text{ mit } \nu = 3$$

Zu a) Zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten setzen wir die gegebenen Werte in Gleichung (49) ein:

$$\Delta T_e = E \frac{m_2}{M_2} \frac{1000}{m_1} i$$

$$1,18 = 1,86 \frac{1 \cdot 1000}{1000} 3 f_0$$

$$f_0 = \frac{1,81}{1,86 \cdot 3}$$

$$f_0 = 0,324$$

Zu b) Zur Berechnung des osmotischen Druckes der Lösung benötigen wir das Volumen v_L . Es ist gleich dem Verhältnis der Masse zur Dichte.

$$v_L = \frac{m_1 + m_2}{1000 \varrho} = \frac{1000 + 136,4}{1000 \cdot 1,11} = 1,0238$$

Für den osmotischen Druck erhalten wir mit Gleichung (48):

$$\pi_e = \frac{n_2 RT}{v_L} i$$

$$\pi_e = \frac{1 \cdot 8,315 \cdot 293 \cdot 3 \cdot 0,324}{1,0238}$$

$$\pi_e = 2313 \text{ kPa}$$

Zu c) Der Dampfdruck von reinem Wasser beträgt bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach Tabelle 6 $2,338 \text{ kPa}$. In Gleichung (26) müssen wir die Molzahl des gelösten Stoffes mit dem VAN'T-HOFFschen Faktor multiplizieren.

$$\frac{p_0 - p_L}{p_0} = \frac{n_2 i}{n_1 + n_2 i}$$

$$\frac{2,338 - p_L}{2,338} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 0,324}{\frac{1000}{18} + 3 \cdot 0,324}$$

$$\frac{2,338 - p_L}{2,338} = 0,0172$$

$$p_L = 2,338 (1 - 0,0172)$$

$$p_L = 2,298 \text{ kPa}$$

Der osmotische Koeffizient beträgt 0,324, der osmotische Druck bei 20°C 2313 kPa und der Dampfdruck der Lösung bei der gleichen Temperatur 2,298 kPa.

• 138. Aufgabe

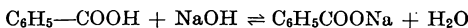
Berechne den Äquivalenzpunkt bei der Titration von 0,01 mol Benzoessäure in 100 ml mit

a) 0,1 N Natronlauge und mit

b) 0,001 N Natronlauge!

Dissoziationskonstante der Benzoesäure: $6,46 \cdot 10^{-5}$.

Lösung: Bei der Titration von Benzoesäure mit Natronlauge bildet sich Natriumbenzoat:



Zu a) Für 0,01 mol Benzoesäure werden 0,01 mol Natronlauge, d. h. 0,1 l einer 0,1 N Lösung, benötigt. Das Volumen nach der Titration ist 200 ml und enthält 0,01 mol Natriumbenzoat. Die Konzentration beträgt:

$$c = \frac{0,01 \cdot 1000}{200} = 0,05$$

Den pH-Wert können wir mit Gleichung (62) berechnen:

$$\alpha_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_c K_w}{c}} = \sqrt{\frac{6,46 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{0,05}} = 3,594 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\lg(3,594 \cdot 10^{-9}) = -(0,56 - 9) = 8,44$$

Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt beträgt 8,44.

Zu b) Zur Titration der 0,01 mol Benzoesäure werden ebenfalls 0,01 mol Natronlauge benötigt, dies sind 10 l. Das Gesamtvolumen ist 10,1 l. Die Konzentration beträgt

$$c = \frac{0,01 \cdot 1}{10,1} = 9,9 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{6,46 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{9,9 \cdot 10^{-4}}} = 2,554 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\lg(2,554 \cdot 10^{-8}) = -(0,41 - 8) = 7,59$$

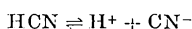
Bei Verwendung einer 0,001 N Natronlauge beträgt der pH-Wert am Äquivalenzpunkt 7,59.

• 139. Aufgabe

Der pH-Wert einer 0,5 M Cyanwasserstoffsäure soll durch Zugabe von Natrium-

cyanid um 2 pH-Einheiten vergrößert werden. Wieviel g l⁻¹ sind zuzusetzen, wenn die Dissoziationskonstante $4,93 \cdot 10^{-10}$ beträgt?

Lösung: Für die Dissoziation der Cyanwasserstoffsäure erhalten wir die Gleichung:



$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{HCN}}} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}$$

Im Nenner können wir x gegenüber 0,5 vernachlässigen.

$$4,93 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,5}$$

$$x = 1,57 \cdot 10^{-5}$$

Nach der Zugabe soll der pH-Wert um 2 Einheiten steigen. Dies entspricht einer Wasserstoffionenaktivität von $1,57 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Wir erhalten eine Pufferlösung, für die Gleichung (65) gültig ist:

$$a_{\text{H}^+} = K_c \frac{c_{\text{Säure}}}{c_{\text{Salz}}}$$

$$1,57 \cdot 10^{-7} = 4,93 \cdot 10^{-10} \frac{0,5}{c}$$

$$c = \frac{4,93 \cdot 10^{-10} \cdot 0,5}{1,57 \cdot 10^{-7}}$$

$$c = 1,57 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{m}{v} = cM = 1,57 \cdot 10^{-3} \cdot 49 = 0,077 \text{ g l}^{-1}$$

Es sind 0,077 g l⁻¹ Natriumcyanid zuzusetzen.

● 140. Aufgabe

Bei der Titration von 20 ml 1 N Propionsäure mit 0,5 N Natronlauge wird einmal Methylorange und einmal Phenolphthalein verwendet. Die Dissoziationskonstante der Propionsäure ist $1,32 \cdot 10^{-5}$.

Berechne den Verbrauch an Natronlauge, wenn die Umschlagsgebiete für Methylorange bei pH 4 und für Phenolphthalein bei pH 9 liegen!

Lösung: Zu a) Titration mit Methylorange als Indikator. Als Ergebnis der Titration erhält man eine Pufferlösung. Wenn x ml 1 N Natronlauge zugegeben werden, liegen noch $(20 - x)$ ml 1 N Propionsäure vor.

$$a_{\text{H}^+} = K_c \frac{c_{\text{Säure}}}{c_{\text{Salz}}}$$

$$10^{-4} = 1,32 \cdot 10^{-5} \frac{20 - x}{x}$$

$$x = 0,132 (20 - x)$$

$$x = \frac{2,64}{1,132}$$

$$x = 2,332 \text{ ml } 1 \text{ N Natronlauge}$$

Dies entspricht 4,664 ml 0,5 N Natronlauge, die bis zum Umschlag zugegeben wurden.

Zu b) In diesem Falle ist die Konzentration der Wasserstoffionen $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$.

$$10^{-9} = 1,32 \cdot 10^{-5} \frac{20 - x}{x}$$

$$x = 1,32 \cdot 10^4 (20 - x)$$

$$x = \frac{26,4 \cdot 10^4}{1,32 \cdot 10^4 + 1}$$

$$x = 19,999 \text{ ml } 1 \text{ N NaOH}$$

Dies entspricht einem Verbrauch von 39,998 ml 0,5 N NaOH.

Bei der Verwendung von Methylorange werden 4,664 ml und bei Phenolphthalein 39,998 ml 0,5 N NaOH verbraucht.

Aus diesem Beispiel kann man sehr gut erkennen, daß die Wahl des Indikators bei einer Maßanalyse entscheidend ist. Der Äquivalenzpunkt der Titration muß im Umschlagsbereich des Indikators liegen, wenn die Bestimmung zu richtigen Werten führen soll.

2.2.4. Übungsaufgaben

159. Bei welcher Temperatur gefriert eine 0,85%ige Bariumchloridlösung, wenn der osmotische Koeffizient 0,81 beträgt?
160. 2,65 g einer schwachen einwertigen Säure mit der Molmasse 120 g mol^{-1} werden in 40,3 g Wasser gelöst. Der Gefrierpunkt der Lösung beträgt $-1,18^\circ\text{C}$. Berechne den Dissoziationsgrad der Säure!
161. Berechne den osmotischen Koeffizienten einer Lösung von 0,1 M Kaliumhexacyanoferrat $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, die mit einer Lösung von 1,206 g Glucose in 100 ml Wasser isotonisch ist!
162. Berechne den Dissoziationsgrad einer 0,1 N Citronensäurelösung, wenn die Dissoziationskonstante $8,4 \cdot 10^{-4}$ beträgt!
163. Bei welcher Konzentration ist der Dissoziationsgrad einer Barbitursäure 0,05, wenn deren Dissoziationskonstante $9,8 \cdot 10^{-5}$ beträgt?
164. Bei welcher Konzentration ist der Dissoziationsgrad einer Benzoesäure ($K_c = 6,46 \cdot 10^{-5}$) genauso groß wie der einer 0,01 N Ameisensäure ($K_c = 1,77 \cdot 10^{-4}$)?
165. Der Gefrierpunkt einer Lösung von 0,2 mol Kaliumsulfat in 1000 g Wasser beträgt $-0,403^\circ\text{C}$. Berechne den osmotischen Koeffizienten der Lösung!
166. Berechne die Molmasse einer schwachen einwertigen Säure, wenn 2,64 g in 40 g Wasser den Gefrierpunkt um 1,178 K herabsetzen! Der Dissoziationsgrad beträgt 0,16.

167. Bei welcher Temperatur gefriert eine Lösung von 0,01 mol Kupfersulfat in 1000 g Wasser, wenn der osmotische Koeffizient 0,41 beträgt?
168. Berechne die Aktivität der Hydroxidionen in einer Lösung von 0,5 g Bariumhydroxid in 200 ml Wasser, wenn der mittlere Aktivitätskoeffizient 0,71 beträgt!
169. Berechne die Dissoziationskonstante einer schwachen einwertigen Base mit der Molmasse 56 g mol⁻¹, wenn eine Lösung von 9,8 g in 95 g Wasser eine Siedepunkterhöhung von 0,952 K zeigt und die Dichte 1,06 g ml⁻¹ beträgt!
170. Berechne den Dissoziationsgrad einer 1 N, einer 0,1 N und einer 0,01 N Essigsäure bei 25 °C, wenn die Dissoziationskonstante $1,76 \cdot 10^{-5}$ beträgt!
171. Eine 0,1 N Chloressigsäure zeigt eine Gefrierpunktsniedrigung von 0,207 K. Die Dichte der Lösung beträgt 1,01 g ml⁻¹. Berechne den Dissoziationsgrad und den osmotischen Druck bei 20 °C!
172. Berechne den pH-Wert einer Lösung von 0,5 mol l⁻¹ Kaliumhydroxid bei 20 °C, wenn der mittlere Aktivitätskoeffizient 0,666 beträgt!
173. Berechne die Neutralisationsenthalpie einer starken Säure mit einer starken Base zwischen 18 °C und 25 °C!
174. Berechne die Wasserstoffionenkonzentration in reinem Wasser bei 50 °C und den pH-Wert, wenn das Ionenprodukt $5,954 \cdot 10^{-14}$ beträgt!
175. Berechne den pH-Wert einer 0,18 N Ammoniaklösung, deren Dissoziationsgrad 0,01 beträgt! ($K_w = 10^{-14}$)
176. Der pH-Wert einer 0,1 N einwertigen Säure beträgt bei 20 °C 2,43. Berechne die Dissoziationskonstante der Säure!
177. Ein Niederschlag von Bariumsulfat wird einmal mit 200 ml Wasser und in einem anderen Falle mit 200 ml 0,01 N Schwefelsäure ausgewaschen. Wieviel mg des Niederschlages gehen in beiden Fällen in Lösung, wenn das Löslichkeitsprodukt $1,08 \cdot 10^{-10}$ beträgt?
178. In 100 g Wasser lösen sich bei 20 °C 0,74 g Silbersulfat. Berechne das Löslichkeitsprodukt!
179. Der mittlere Aktivitätskoeffizient einer 0,05 N Natronlauge beträgt 0,815. Berechne den pH-Wert der Lösung! ($K_w = 10^{-14}$)
180. Berechne die Löslichkeit von Calciumoxalat in g l⁻¹ bei 25 °C! ($L = 2,57 \cdot 10^{-9}$)
181. Der pH-Wert einer 0,1 N Ammoniaklösung beträgt bei 25 °C 11,12. Berechne den Dissoziationsgrad! ($K_w = 10^{-14}$)
182. Eine Lösung von 1 mol l⁻¹ eines Mangansalzes soll mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Welcher pH-Wert liegt vor, wenn die Fällung bei einer Konzentration von 10^{-4} mol l⁻¹ beendet ist und das Löslichkeitsprodukt des Schwefelwasserstoffs $8,4 \cdot 10^{-24}$ und des Mangan(II)-sulfids $7 \cdot 10^{-16}$ beträgt?
183. Berechne den Dissoziationsgrad und den pH-Wert von 1 l einer 0,1 N Essigsäure nach Zugabe von 1 mol Natriumacetat! ($K_c = 1,76 \cdot 10^{-5}$)
184. Eine angesäuerte Cobaltnitratlösung enthält je l 1,75 g Cobaltnitrat und 0,5 mol Salpetersäure ($f_a = 0,81$). Wieviel % des Cobaltgehaltes bleiben nach Sättigung der Lösung mit Schwefelwasserstoff in Lösung? Das Löslichkeitsprodukt des Cobaltsulfids beträgt bei 20 °C $1,9 \cdot 10^{-27}$.
185. Die Löslichkeit von Quecksilber(II)-iodid beträgt bei 25 °C $6 \cdot 10^{-3}$ g l⁻¹. Berechne das Löslichkeitsprodukt!

186. Berechne die Sulfidionenkonzentration in 100 ml einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung, die 1 ml 40%ige Chlorwasserstoffsäure (Dichte 1,20 g ml⁻¹, $f_a = 0,9$) enthält! Löslichkeitsprodukt des Schwefelwasserstoffs $8,4 \cdot 10^{-24}$.
187. Berechne den mittleren Aktivitätskoeffizienten von Thalliumchlorid, wenn die Löslichkeit bei 20 °C in Wasser $1,61 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹ beträgt! Löslichkeitsprodukt $2,02 \cdot 10^{-4}$.
188. Mit wieviel ml Wasser darf eine Calciumoxalatfällung gewaschen werden damit höchstens 0,5 mg Calciumoxalat in Lösung gehen? Löslichkeitsprodukt $2,57 \cdot 10^{-9}$.
189. Der Hydrolysegrad einer Kaliumcyanidlösung soll bei 20 °C 0,1 betragen. Wie groß muß die Einwaage in g l⁻¹ sein? Welcher pH-Wert stellt sich ein?
190. Berechne den pH-Wert und den Hydrolysegrad einer 0,1 M Natriumcarbonatlösung, wenn die Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei 25 °C $5,61 \cdot 10^{-11}$ beträgt?
191. Die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,1 M Kaliumcyanidlösung beträgt $5,5 \cdot 10^{-12}$ mol l⁻¹. Berechne die Dissoziationskonstante der Cyanwasserstoffsäure und den Hydrolysegrad bei 18 °C!
192. Wieviel mol Natriumacetat muß man zu 1 l 0,01 M Essigsäure ($K_c = 1,76 \cdot 10^{-5}$) geben, damit deren pH-Wert um 3 steigt?
193. Berechne die Änderung des pH-Wertes beim Auflösen von 0,9 g Ammoniumchlorid in 1 l 0,1 M Ammoniaklösung, wenn die Dissoziationskonstante bei 25 °C $1,79 \cdot 10^{-5}$ beträgt!
194. Wie groß ist der pH-Wert am Äquivalenzpunkt bei der Titration von 200 ml 0,01 M Ameisensäure mit 0,05 M Natronlauge? Die Dissoziationskonstante der Ameisensäure beträgt bei 18 °C $1,77 \cdot 10^{-4}$.
195. Eine 0,01 M Kaliumsalzlösung einer schwachen organischen Säure besitzt bei 18 °C den pH-Wert 9,85. Wie groß ist der Hydrolysegrad des Salzes und die Dissoziationskonstante der zugrunde liegenden Säure?
196. Wie ändert sich der pH-Wert, wenn man 1 ml einer 1 M Chlorwasserstoffsäure
 - a) zu 1 l 0,1 M Essigsäure,
 - b) zu 1 l einer Pufferlösung aus 0,1 M Essigsäure und 0,1 M Natriumacetat gibt?
197. Berechne den Hydrolysegrad und den pH-Wert einer 0,01 M Natriumformiatlösung bei 0 °C, bei 25 °C und bei 50 °C! Die Dissoziationskonstante der Ameisensäure soll in dem Temperaturintervall konstant sein und $1,77 \cdot 10^{-4}$ betragen.
198. Berechne den Hydrolysegrad und den pH-Wert einer 1 M, einer 0,1 M und einer 0,01 M Natriumacetatlösung bei 25 °C! Dissoziationskonstante der Essigsäure $1,76 \cdot 10^{-5}$.
199. Eine 0,5 M Ameisensäure (Dichte 1,05 ml⁻¹) dissoziiert bei 35 °C zu 1,8%. Berechne
 - a) die Konzentration der Säure in Massenprozent,
 - b) die Dissoziationskonstante,
 - c) den pH-Wert,
 - d) den osmotischen Druck und
 - e) den Siedepunkt der Lösung!

200. In eine 0,05 M Bernsteinsäure ($K_1 = 6,4 \cdot 10^{-5}$, $K_{II} = 3,3 \cdot 10^{-6}$) gibt man 0,06 mol Natriumhydroxid. Berechne die Konzentrationen der undissoziierten Bernsteinsäure, des einwertigen und des zweiwertigen Anions und den pH-Wert der Lösung! (Hinweis: Zur Lösung dienen die beiden Dissoziationskonstanten und das Ionenprodukt des Wassers. Auf Grund der Elektroneutralität muß die Konzentration der Kationen gleich der der Anionen sein. Die Summe der Konzentrationen der Bernsteinsäure und ihrer Anionen muß 0,05 M ergeben).

3. Chemische Thermodynamik

3.1. Anwendungen des 1. Hauptsatzes

3.1.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
innere Energie	u	J
molare innere Energie	U	J mol ⁻¹
Enthalpie	h	J
molare Enthalpie	H	J mol ⁻¹
Wärme	Q	J mol ⁻¹
Arbeit	W	J mol ⁻¹
Leistung	P	W, kW
Druck	p	kPa
Volumen	v	l
Temperatur	t	°C
absolute Temperatur	T	K
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Molmasse	M	g mol ⁻¹
Atommasse	A	g mol ⁻¹
Äquivalentmasse	$\bar{A}$	g val ⁻¹
Wertigkeit	z	val mol ⁻¹
Gaskonstante	R	kPa l mol ⁻¹ K ⁻¹
	R	J mol ⁻¹ K ⁻¹
spezifische Wärme	c	J g ⁻¹ K ⁻¹
Molwärme bei konstantem Volumen	C_v	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Molwärme bei konstantem Druck	C_p	J mol ⁻¹ K ⁻¹
mittlere Molwärme	$\bar{C}$	J mol ⁻¹ K ⁻¹
adiabatische Konstante	κ	—
polytrope Konstante	m	—
Reaktionsenthalpie	ΔH	J
Reaktionsenergie	ΔU	J
Standardbildungsenthalpie	ΔH_B	J mol ⁻¹
Verdampfungsenthalpie	ΔH_V	J mol ⁻¹
Volumenprozent	a_1	—

3.1.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik lautet:

Die Änderung der inneren Energie ist gleich der Summe der dem System in Form von Arbeit und Wärme zugeführten oder vom System abgeführten Energie.

$$dU = dQ + dW \quad (67)$$

Alle Energieänderungen werden stets vom System aus betrachtet. Wird Energie zugeführt, so erhält der Betrag ein + als Vorzeichen, das System wird energiereicher. Bei exothermen Vorgängen erhält der abgegebene Energiebetrag ein — als Vorzeichen, da das System Energie verliert. Energiemengen, die sich auf ein Mol beziehen, kennzeichnen wir durch große Buchstaben.

$$du = n dU$$

Die innere Energie ist eine Zustandsvariable. Ihre Änderung ist somit unabhängig vom Wege. dU ist ein totales Differential. Der absolute Wert der inneren Energie eines Stoffes ist nicht bekannt, wir rechnen daher stets nur mit den Änderungen der inneren Energie.

Für die Volumenarbeit eines idealen Gases gelten die folgenden Gleichungen:

a) Isobare Volumenänderung: ($p = \text{konst.}$)

$$w = - p (v_2 - v_1) = - nR (T_2 - T_1) \quad (68)$$

b) Isotherme reversible Volumenänderung: ($T = \text{konst.}$)

$$w = - 19,146 \, nT \lg \frac{v_2}{v_1} \quad (69)$$

(w in J, T in K, n in mol)

$$w = - 19,146 \, nT \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (70)$$

Bei einem reversiblen Vorgang stellt die von außen zu leistende Arbeit bei einer Kompression ein Minimum dar. Bei der Expansion des Gases leistet dieses das Maximum an Arbeit.

c) Adiabatische Volumenänderung:

$$(Q = 0)$$

$$w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{\kappa - 1} \quad (71)$$

oder

$$w = n C_V T_1 \left[\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right]$$

Für die Zustandsvariablen Druck, Volumen und Temperatur gelten bei einem adiabatischen Vorgang die Gleichungen von Poisson:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa} \quad (72)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} \quad (73)$$

Der Exponent κ ist das Verhältnis der Molwärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad (74)$$

d) Polytrope Volumenänderung: ($\dot{Q} \neq 0$)

$$w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{m-1} \quad (75)$$

Die Konstante m ist eine empirisch ermittelte Größe und beträgt

$$1 < m < \kappa$$

Für einen polytropen Prozeß gelten ebenfalls die Gleichungen von Poisson. Lediglich der Exponent beträgt m statt κ .

e) Isochore Prozesse: ($\Delta V = 0$)

Die Volumenarbeit ist gleich Null, da das Volumen konstant bleibt. Die Änderung der inneren Energie ist gleich der zu- oder abgeführten Wärmemenge Q_v .

$$\Delta u = n\Delta U = n Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (76)$$

f) Isobare Prozesse: ($\Delta p = 0$)

Die Wärme Q_p bei einem isobaren Prozeß ist gleich der Änderung der Enthalpie.

$$\Delta h = n\Delta H = n Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (77)$$

mit

$$dH = dU + p dV \quad (78)$$

Tritt bei der Temperatur T_u eine Phasenumwandlung ein, so beträgt die Änderung der Enthalpie für 1 mol:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_u} C_{p,1} dT + \Delta H_u + \int_{T_u}^{T_2} C_{p,2} dT \quad (79)$$

Für die Molwärmen idealer Gase bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen gilt der Zusammenhang:

$$C_p = C_v + R \quad (80)$$

Für die Abhängigkeit der Molwärmen C_p von der Temperatur kann man von dem Ansatz

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (81)$$

ausgehen. In Tabelle 10 (Anhang S. 345) sind für einige Gase diese Potenzreihen angegeben. Die Größen a , b und c sind Stoffkonstanten. Die mittlere Molwärme $\bar{C}_p$ ist

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (82)$$

Sie gilt für das Temperaturintervall von T_1 bis T_2 .

Die Molwärme einer Gasmischung ist

$$C_{p,M} = \frac{1}{100} \sum a_i C_{p,i} \quad (83)$$

wobei a_i die Volumenprozent und $C_{p,i}$ die Molwärmen der Einzelkomponenten sind. Für Lösungen gilt die gleiche Gleichung. An die Stelle der Volumenprozent treten hier die Molprozent. Zur Berechnung der spezifischen Wärme einer Lösung benutzt man die Massenprozent und die spezifischen Wärmen der Einzelkomponenten.

Für Festkörper gilt die Regel von DULONG und PETIT:

$$cA \approx 26,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

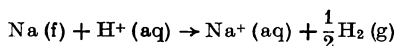
c ist die spezifische Wärme und A die Atommasse (in g mol⁻¹)

Bei einer chemischen Reaktion unterscheidet man zwischen der Reaktionswärme bei konstantem Volumen, der Reaktionsenergie ΔU , und der Reaktionswärme bei konstantem Druck, der Reaktionsenthalpie ΔH . Beide Größen unterscheiden sich um die Volumenarbeit.

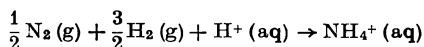
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

Δn_g ist gleich der Differenz der Molzahlen der *gasförmigen* Endprodukte und der *gasförmigen* Ausgangsprodukte. Die Reaktionswärme bezieht man stets auf einen Formelumsatz entsprechend der Reaktionsgleichung mit kleinsten ganzen Zahlen.

Nach dem Satz von HESS ist die Reaktionswärme unabhängig vom Wege der Reaktion. Diese Tatsache gestattet die Berechnung von Reaktionswärmen, deren Messung schwierig ist. Grundlage dazu sind die Bildungsenthalpien ΔH_B . Man versteht unter der Bildungsenthalpie die Reaktionsenthalpie, die beim Aufbau von 1 mol der Verbindung aus den Elementen umgesetzt wird. Die Werte für 298 K und 101,3 kPa bezeichnet man als Standardbildungsenthalpie (s. Tabellen 12, 13, 14 und 15). Bei Gasen wird auf den idealen Gaszustand extrapoliert. Die Standardbildungsenthalpie der Elemente ist Null.¹⁾ Bei den Ionen (Tabelle 14) bezieht man die Standardbildungsenthalpie auf das Wasserstoffion, das den Wert 0 erhält. Die Standardbildungsenthalpie der Natriumionen als Beispiel gilt für die Reaktion:



oder für die Ammoniumionen:



Die Standardbildungsenthalpie kann man aus den Verbrennungsenthalpien der Elemente und der Verbindung berechnen. Sie ist gleich der Differenz zwischen der Summe der Verbrennungsenthalpien der Elemente und der Verbrennungsenthalpie der Verbindung.

¹⁾ Bei der Benutzung von Tabellenwerken für die Standardbildungsenthalpie organischer Stoffe muß man darauf achten, ob Diamant oder Graphit als Bezugssubstanz gilt.

$$\Delta H_B = \sum n \Delta H_{Ox., Elem.} - \Delta H_{Ox., Verb.} \quad (86)$$

Aus den Standardbildungsenthalpien kann man die Reaktionsenthalpie berechnen. Die Reaktionsenthalpie ist gleich der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Endprodukte und der Ausgangsprodukte unter Berücksichtigung der Molzahlen.

$$\Delta H = \sum_E n \Delta H_B - \sum_A n \Delta H_B \quad (87)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärmen gilt der Satz von KIRCHHOFF: Der Temperaturkoeffizient der Reaktionswärme ist gleich der Differenz der Molwärmen der End- und Ausgangsstoffe der betreffenden Reaktion.

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \Delta n_i C_{p,i} \quad \frac{d \Delta U}{dT} = \Delta n_i C_{v,i}$$

oder

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n_i C_{p,i} dT \quad (88)$$

und

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n_i C_{v,i} dT \quad (89)$$

3.1.3. Rechenaufgaben

• 141. Aufgabe

Eine Druckluftanlage soll stündlich 500 m³ Luft von 100 kPa auf 2000 kPa komprimieren. Die angesaugte Luft hat eine Temperatur von 20°C.

- Welche Leistung in kW ist notwendig, wenn die Kompression reversibel isotherm erfolgt?
- Welche Wärme in kJ muß abgeführt werden?

Lösung: Zu a) Wir berechnen zunächst nach Gleichung (70) die Volumenarbeit.

$$w = - 19,146 \, nT \lg \frac{p_1}{p_2}$$

Nach der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase ist

$$nT = \frac{p_1 v}{R}$$

$$w = - 19,146 \frac{1 \cdot 500000}{8,315} \lg \frac{1}{20}$$

$$w = 1,5 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Die Leistung beträgt somit:

$$P = \frac{w}{t} = \frac{1,5 \cdot 10^8}{3600 \cdot 10^3}$$

$$P = 41,7 \text{ kW}$$

Bei einem isothermen Vorgang ist die Änderung der inneren Energie gleich Null, wenn wir Luft als ideales Gas betrachten.

Die Wärme ist dann nach Gleichung (67):

$$q = -w = -1,5 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Die Leistung, die zur Kompression erforderlich ist, beträgt 41,7 kW. Es sind $1,5 \cdot 10^5$ kJ abzuführen.

• 142. Aufgabe

1 m³ Luft von 20 °C und 101,3 kPa soll in die Bestandteile 79 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff entmischt werden. Welche Arbeit ist dazu erforderlich, wenn die Gase nachher die gleiche Temperatur und den gleichen Druck von 101,3 kPa besitzen sollen?

Lösung: Der Druck des Stickstoffs beträgt am Anfang 80 kPa und am Ende 101,3 kPa. Für Sauerstoff ist der Ausgangsdruck 21,3 kPa und der Enddruck ebenfalls 101,3 kPa. Da es sich um einen isothermen Vorgang handelt, gilt für die Arbeit die Gleichung (70):

$$w = w_{\text{N}_2} + w_{\text{O}_2}$$

$$w = -19,146 n_{\text{N}_2} T \lg \frac{p_1}{p_2} - 19,149 n_{\text{O}_2} T \lg \frac{p_1}{p_2}$$

$$\text{mit } n_i T = \frac{p_i v}{R}$$

$$w = -\frac{19,146}{8,315} \left(80 \cdot 1000 \lg \frac{80}{101,3} + 21,3 \cdot 1000 \lg \frac{21,3}{101,3} \right)$$

$$w = -\frac{19,146}{8,315} (80000 (-0,10237) + 21300 (-0,67778))$$

$$w = 5,21 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Zum Entmischen der Luft sind 52,1 kJ erforderlich.

• 143. Aufgabe

Berechne die Volumenarbeit bei einem polytropen Prozeß!

Lösung: Nach Gleichung (72), angewendet für polytrope Vorgänge, gilt

$$p v^m = k$$

Die Volumenarbeit ist gleich dem Produkt aus Druck und Volumenänderung:

$$dw = -p dv$$

oder

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Für p setzen wir die obige Gleichung ein:

$$w = -k \int_{v_1}^{v_2} v^{-m} dv$$

$$w = -\frac{k}{-m+1} (v_2^{-m+1} - v_1^{-m+1})$$

Wir vereinfachen dieses Ergebnis:

$$w = \frac{kv_2^{-m+1} - kv_1^{-m+1}}{m-1}$$

Nach Gleichung (72) ist:

$$p = kv^{-m}$$

Wir erhalten als Endergebnis:

$$w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{m-1}$$

Dieses Ergebnis stimmt mit Gleichung (75) überein.

• 144. Aufgabe

Helium, Sauerstoff und Methan werden bei 25 °C adiabatisch von 100 l auf 10 l komprimiert. Berechne die Endtemperatur der drei Gase!

Helium: $\kappa = 1,66$ Sauerstoff: $\kappa = 1,39$ Methan: $\kappa = 1,30$

Lösung: Die drei Gase sind Vertreter der ein-, zwei- und mehratomigen Gase. Die Endtemperatur beträgt nach Gleichung (73)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1}$$

Helium: $T_2 = 298 \left(\frac{100}{10} \right)^{0,66} = 1362 \text{ K} \underline{\triangle} 1089 \text{ °C}$

Sauerstoff: $T_2 = 298 \left(\frac{100}{10} \right)^{0,39} = 732 \text{ K} \underline{\triangle} 459 \text{ °C}$

Methan: $T_2 = 298 \left(\frac{100}{10} \right)^{0,3} = 595 \text{ K} \underline{\triangle} 322 \text{ °C}$

Nach der Kompression beträgt die Temperatur des Heliums 1089 °C, die des Sauerstoffs 459 °C und die des Methans 322 °C.

• 145. Aufgabe

Es sollen 100 m³ Wasserstoff je Stunde polytrop ($m = 1,25$) von 100 kPa auf 500 kPa komprimiert werden. Welche Leistung in kW muß der Kompressor besitzen, wenn der Wirkungsgrad 0,5 beträgt?

Lösung: Wir berechnen zunächst mit Gleichung (72) das Endvolumen.

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{1,25}$$

$$5 = \left(\frac{100}{v_2}\right)^{1,25}$$

Die Gleichung wird logarithmiert:

$$\lg 5 = 1,25 (2 - \lg v_2)$$

$$\lg v_2 = \frac{1,25 \cdot 2 - \lg 5}{1,25}$$

$$v_2 = 27,598$$

Das Endvolumen beträgt 27,598 m³.

Die zur Kompression erforderliche Arbeit, beträgt:

$$w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{m - 1}$$

$$w = \frac{500 \cdot 27,598 - 100 \cdot 100}{1,25 - 1}$$

$$w = 15\,196 \text{ kPa m}^3$$

Die Leistung ist gleich der Arbeit dividiert durch die Zeit und den Wirkungsgrad:

$$P = \frac{w}{t \eta} = \frac{15\,196}{3600 \cdot 0,5}$$

$$P = 8,442 \text{ kW}$$

Bei einem Wirkungsgrad von 0,5 beträgt die Leistung des Kompressors 8,442 kW.

● 146. Aufgabe

5 mol Wasserstoff werden bei 25 °C

a) reversibel isotherm und

b) adiabatisch ($\kappa = 1,40$)

von 100 kPa auf 500 kPa komprimiert. Berechne die nötige Arbeit für beide Vorgänge!

Lösung: Zu a) Wir setzen die gegebenen Werte in Gleichung (70) ein:

$$w = -19,146 \, nT \lg \frac{p_1}{p_2}$$

$$w = -19,146 \cdot 5 \cdot 298 \cdot \lg \frac{100}{500}$$

$$w = 1,994 \cdot 10^4 \text{ J}$$

$$w = 19,94 \text{ kJ}$$

Zu b) Das Ausgangsvolumen können wir mit der allgemeinen Zustandsgleichung berechnen.

$$v_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{5 \cdot 8,315 \cdot 298}{100} = 123,9$$

Nach der Kompression auf 500 kPa beträgt das Endvolumen:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa$$

$$5 = \left(\frac{123,9}{v_2} \right)^{1,4}$$

$$v_2 = 39,25$$

Die nötige Arbeit bei der adiabatischen Kompression ist:

$$w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{\kappa - 1}$$

$$w = \frac{500 \cdot 39,25 - 100 \cdot 123,9}{1,4 - 1}$$

$$w = 18087,5 \text{ kPa} \cdot \text{l}$$

$$w = 18,09 \text{ kJ}$$

Bei der isothermen Kompression sind 19,94 kJ und bei der adiabatischen Kompression 18,09 kJ erforderlich.

Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu der im Abschnitt 3.1.2. gemachten Bemerkung, wonach bei einem reversiblen isothermen Vorgang bei der Kompression die zu leistende Arbeit ein Minimum darstellt. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß das Ausgangs- und auch das Endvolumen in beiden Fällen gleich groß sind.

Bei der isothermen Kompression betrug das Ausgangsvolumen 123,9 l und das Endvolumen 24,78 l ($p v = \text{konst.}$). Für die adiabatische Kompression muß der Druck von 100 kPa auf p_2 erhöht werden, um das gleiche Endvolumen zu erhalten.

$$p_2 = p_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{1,4} = 100 \left(\frac{123,9}{24,78} \right)^{1,4}$$

$$p_2 = 951,8 \text{ kPa}$$

Die Volumenarbeit ist:

$$w = \frac{951,8 \cdot 24,78 - 100 \cdot 123,9}{1,4 - 1}$$

$$w = 27989 \text{ kPa} \cdot \text{l}$$

$$w = 27,989 \text{ kJ}$$

Bei adiabatischer Führung sind zur Kompression 28 kJ erforderlich.

● 147. Aufgabe

In einer Luftverflüssigungsanlage werden stündlich 75 m^3 Luft von 20°C und 100 kPa adiabatisch auf 2000 kPa komprimiert ($\kappa = 1,4$). Die mittlere Molwärme beträgt $29,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Wieviel Kühlwasser von 10°C ist nötig, wenn nach der Kompression eine Abkühlung auf 18°C erreicht werden soll und das Wasser eine Austrittstemperatur von 16°C besitzt?

Lösung: Wir berechnen zunächst die Temperatur der Luft nach der Kompression mit Gleichungen (73) und (72):

$$T_1 = 293 \text{ K} \quad v_1 = 75 \text{ m}^3 \quad v_2 = v_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa - 1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}$$

$$T_2 = 293 \left(\frac{2000}{100} \right)^{\frac{0,4}{1,4}}$$

$$\lg T_2 = \lg 293 + \frac{0,4}{1,4} \lg 20$$

$$\lg T_2 = 2,8386$$

$$T_2 = 690 \text{ K}$$

Bei der Kompression erwärmt sich die Luft auf 417°C . Es sollen stündlich 75 m^3 Luft verarbeitet werden. Die Molzahl beträgt:

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{100 \cdot 75000}{8,315 \cdot 293} = 3,1 \cdot 10^3$$

Die Luft soll von 417°C auf 18°C abgekühlt werden. Dazu ist eine Wärme von

$$q = n \bar{c}_p \Delta t = 3,1 \cdot 10^3 \cdot 29,31 (417 - 18) 10^{-3}$$

$$q = 36250 \text{ kJ}$$

abzuführen.

Die mittlere spezifische Wärme des Wassers beträgt $4,19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die benötigte Wassermenge, die von 10°C auf 16°C erwärmt wird, genügt der Gleichung:

$$q = m \bar{c} \Delta t$$

$$36250 = m \cdot 4,19 \cdot 6$$

$$m = 1442 \text{ kg}$$

Zur Abkühlung der komprimierten Luft sind stündlich 1442 kg Kühlwasser erforderlich.

● 148. Aufgabe

Bei der Kompression von Benzindämpfen mit Luft tritt bei 550°C Entzündung ein. Auf welchen Druck muß man ein Benzin-Luft-Gemisch polytrop komprimieren, damit

dieses Gasgemisch entzündet? Ausgangstemperatur 100 °C, Anfangsdruck 100 kPa, $m = 1,3$.

Welche Arbeit (in J) ist dabei zu leisten, wenn das Volumen am Anfang 0,5 l betrug?

Lösung: Durch Kombination der Gleichungen (72) und (73) erhalten wir die Beziehung zwischen dem Druck und der Temperatur bei polytropen Vorgängen.

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^m = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{m-1}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein und berechnen den Enddruck p_2 :

$$\left(\frac{823}{373}\right)^{1,3} = \left(\frac{p_2}{100}\right)^{0,3}$$

$$\lg p_2 = \frac{1,3}{0,3} (\lg 823 - \lg 373) + \lg 100$$

$$\lg p_2 = \frac{1,3}{0,3} 0,3437 + 2$$

$$\lg p_2 = 3,4890$$

$$p_2 = 3083 \text{ kPa}$$

Das Gasgemisch muß auf mindestens 3083 kPa komprimiert werden, damit Entzündung eintritt.

Das Endvolumen nach der Kompression ist:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{m-1}$$

$$\frac{823}{373} = \left(\frac{0,5}{v_2}\right)^{0,3}$$

$$\lg 823 - \lg 373 = 0,3 (\lg 0,5 - \lg v_2)$$

$$\frac{0,3437}{0,3} = -0,3010 - \lg v_2$$

$$\lg v_2 = -1,1457 - 0,3010$$

$$\lg v_2 = 0,5533 - 2$$

$$v_2 = 0,03575 \text{ l}$$

Die Volumenarbeit zur Kompression ist

$$w = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{m-1}$$

$$w = \frac{3083 \cdot 0,03575 - 100 \cdot 0,5}{1,3-1}$$

$$w = 200,7 \text{ kPa l}$$

$$w = 200,7 \text{ J}$$

Es sind zur Kompression 200,7 J notwendig.

● **149. Aufgabe**

Die Molwärme von Sauerstoff beträgt

$$C_p = (26,21 + 1,15 \cdot 10^{-2} T - 3,22 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Berechne die mittlere Molwärme zwischen 300 K und 500 K!

Lösung: Die mittlere Molwärme beträgt nach Gleichung (82)

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

Wir setzen die obige Potenzreihe für die Molwärme ein und integrieren von 300 K bis 500 K.:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{200} \int_{300}^{500} (26,21 + 1,15 \cdot 10^{-2} T - 3,22 \cdot 10^{-6} T^2) \, dT$$

$$\bar{C}_p = \frac{1}{200} (26,21 \cdot 200 + \frac{1}{2} 1,15 \cdot 10^{-2} (500^2 - 300^2) - \frac{1}{3} (500^3 - 300^3) 3,22 \cdot 10^{-6})$$

$$\bar{C}_p = \frac{1}{200} (5242 + 920 - 106)$$

$$\bar{C}_p = 30,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Die mittlere Molwärme des Sauerstoffs zwischen 300 K und 500 K beträgt 30,28 J K⁻¹ mol⁻¹.

● **150. Aufgabe**

1 m³ einer Gasmischung mit 40,4 Vol.-% Kohlenmonoxid, 43,9 Vol.-% Wasserstoff, 6,8 Vol.-% Kohlendioxid und 8,9 Vol.-% Stickstoff soll bei 101,3 kPa von 20 °C auf 60 °C erwärmt werden. Die mittleren Molwärmen betragen für Kohlenmonoxid 29,14 J K⁻¹ mol⁻¹, für Wasserstoff 28,89 J K⁻¹ mol⁻¹, für Kohlendioxid 37,30 J K⁻¹ mol⁻¹ und für Stickstoff 29,14 J K⁻¹ mol⁻¹. Berechne die zuzuführende Wärme!

Lösung: Die mittlere Molwärme der Gasmischung können wir mit Gleichung (83) berechnen:

$$\bar{C}_{p,M} = \frac{1}{100} \sum \alpha_i \bar{C}_{p,i}$$

$$\bar{C}_{p,M} = \frac{1}{100} (40,4 \cdot 29,14 + 43,9 \cdot 28,89 + 6,8 \cdot 37,3 + 8,9 \cdot 29,14)$$

$$\bar{C}_{p,M} = \frac{2958,5}{100}$$

$$\bar{C}_{p,M} = 29,585 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Die Molzahl der Gasmischung können wir mit der allgemeinen Zustandsgleichung berechnen:

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{101,3 \cdot 1000}{8,315 \cdot 293} = 41,58$$

Zur Erwärmung der Gasmischung wird die Wärme q benötigt:

$$q = n \bar{C}_{p,M} \Delta t = 41,58 \cdot 29,585 \quad (60 - 20)$$

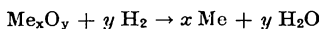
$$q = 49\,200 \text{ J}$$

1 m³ der Gasmischung benötigt 49,2 kJ zur Erwärmung um 40 K.

● 151. Aufgabe

Bei der Reduktion einer bestimmten Menge eines Metalloxids mit Wasserstoff erhielt man 0,4635 g Wasser. Das entstandene Metall wurde in Säuren gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wog 4,4120 g. Die spezifische Wärme des Metalls beträgt 0,1235 J g⁻¹ K⁻¹. Berechne Wertigkeit und Atommasse des Metalls!

Lösung: Die Reduktion des Metalloxids Me_xO_y erfolgt nach der Gleichung



Bei jeder chemischen Reaktion ist die Anzahl Grammäquivalente aller beteiligten Stoffe gleich groß. Aus der gebildeten Wassermenge können wir diese Anzahl für obige Reaktion berechnen.

$$\text{Anzahl val H}_2\text{O} = \frac{0,4635}{9} = 0,0515$$

Die Anzahl Grammäquivalente erhält man durch Division der Masse mit der Äquivalentmasse. Die Äquivalentmasse ist das Verhältnis von Molmasse und Wertigkeit. Das Metall wurde in einer Säure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es bildet sich ein Sulfid Me_xS_y. Die Anzahl val des Sulfids muß gleich der Anzahl val des Oxids sein, d. h. gleich 0,0515 val.

$$0,0515 = \frac{4,412}{\bar{A}_{\text{Me}_x\text{S}_y}}$$

$$\bar{A}_{\text{Me}_x\text{S}_y} = \frac{4,412}{0,0515} = 85,7 \text{ g val}^{-1}$$

Die Äquivalentmasse einer Verbindung ist gleich der Summe der Äquivalentmassen der beteiligten Elemente.

$$\bar{A}_{\text{Me}_x\text{S}_y} = \bar{A}_{\text{Me}} + \bar{A}_{\text{S}}$$

$$85,7 = \bar{A}_{\text{Me}} + 16,0$$

$$\bar{A}_{\text{Me}} = 85,7 - 16,0$$

$$\bar{A}_{\text{Me}} = 69,7 \text{ g val}^{-1}$$

Mit der Regel von DULONG-PETIT können wir die Atommasse angenähert berechnen:

$$A \approx \frac{26,8}{c} = \frac{26,8}{0,1235} = 217 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Atommasse muß stets ein ganzzahliges Vielfaches der Äquivalentmasse sein, in diesem Falle also 69,7 g mol⁻¹ oder 139,4 g mol⁻¹ oder 209,1 g mol⁻¹. Der letzte Wert

stimmt mit dem ermittelten angenähert überein. Die Wertigkeit des Metalls ist 3 val mol⁻¹ und seine Atommasse 209,1 g mol⁻¹.

● 152. Aufgabe

25 kg Brom sollen von 20 °C auf 80 °C bei konstantem Druck erwärmt werden. Berechne die Änderung der Enthalpie, wenn die Molwärme des flüssigen Broms 35,6 J K⁻¹mol⁻¹ und des gasförmigen Broms (30,98 + 0,004 T) J K⁻¹ mol⁻¹ betragen! Siedepunkt: 58 °C, Verdampfungsenthalpie: 31 066 J mol⁻¹.

Lösung: Bei der Erwärmung des Broms tritt bei 58 °C eine Phasenumwandlung ein. Das Brom siedet und geht damit restlos in den gasförmigen Zustand über. Die gesamte Enthalpieänderung setzt sich aus drei Beiträgen zusammen: Erwärmen bis 58 °C, Verdampfen, Erwärmen bis 80 °C.

$$\Delta h = n \left(\int_{T_1}^{T_u} C_{p,l} dT + \Delta H_v + \int_{T_u}^{T_2} C_{p,g} dT \right)$$

$$\Delta h = \frac{25\,000}{159,8} \left(\int_{293}^{331} 35,6 dT + 31\,066 + \int_{331}^{353} (30,98 + 0,004 T) dT \right)$$

$$\Delta h = \frac{25\,000}{159,8} \left(35,6 \cdot 38 + 31\,066 + 30,98 \cdot 22 + \frac{0,004 \cdot 22 \cdot 684}{2} \right)$$

$$\Delta h = \frac{25\,000}{159,8} \cdot 33\,130 \quad \text{Hinweis: } T_2^2 - T_1^2 = (T_2 + T_1)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta h = 5,183 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Die Änderung der Enthalpie beträgt 5,183 · 10³ kJ.

● 153. Aufgabe

Die spezifische Wärme des Ammoniaks beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur:

a) Stelle die Abhängigkeit der Molwärme von der Temperatur graphisch dar!

b) Berechne eine quadratische Näherungsformel für die Molwärme im Temperaturintervall von 0 °C bis 400 °C!

<i>t</i> in °C	<i>c</i> in J g ⁻¹ K ⁻¹
0	2,056
100	2,206
200	2,386
300	2,575
400	2,738

Lösung: Zu a) Zur graphischen Darstellung legen wir eine Wertetabelle an. Die spezifischen Wärmen sind zunächst in Molwärmen umzurechnen. Zu diesem Zwecke werden die gegebenen Werte mit der Molmasse multipliziert.

$$C_p = cM$$

<i>t</i> in °C	<i>c</i> in J g ⁻¹ K ⁻¹	<i>C_p</i> in J mol ⁻¹ K ⁻¹
0	2,056	34,952
100	2,206	37,502
200	2,386	40,562
300	2,575	43,775
400	2,738	46,546

Als Ordinate wählen wir die Molwärme und als Abszisse die Temperatur (Bild 8).

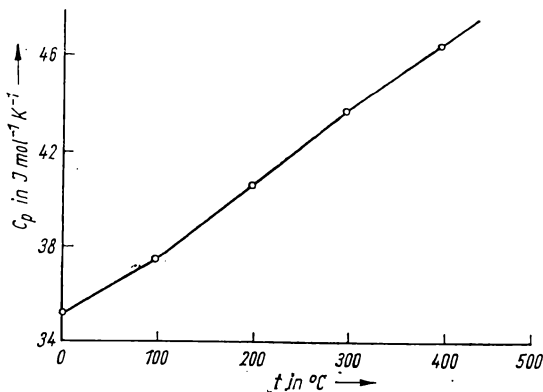


Bild 8. Lösung der 153. Aufgabe

Zu b) Wir gehen von dem allgemeinen Ansatz der Gleichung (81) aus.

$$C_p = a + bt + ct^2$$

Wir haben drei Unbekannte a , b und c , benötigen zur Lösung also drei Gleichungen. Um eine möglichst gute Näherungsgleichung zu erhalten, benutzen wir den 1., 3. und 5. Wert.

$$(I) \quad 34,952 = a \quad t = 0^\circ\text{C}$$

$$(II) \quad 40,562 = a + 200b + 200^2c \quad t = 200^\circ\text{C}$$

$$(III) \quad 46,546 = a + 400b + 400^2c \quad t = 400^\circ\text{C}$$

Wir setzen den Wert von a in Gleichung (II) ein und multiplizieren diese Gleichung mit 2.

$$40,562 = 34,952 + 200b + 4 \cdot 10^4c$$

$$(IV) \quad 11,22 = 400b + 8 \cdot 10^4c$$

Wir subtrahieren Gleichung (IV) von Gleichung (III):

$$0,374 = 8 \cdot 10^4c$$

$$c = 4,675 \cdot 10^{-6}$$

Um b zu erhalten, setzen wir diesen Wert in Gleichung (IV) ein:

$$11,22 = 400b + 8 \cdot 10^4 \cdot 4,675 \cdot 10^{-6}$$

$$11,22 = 400b + 0,374$$

$$b = 2,712 \cdot 10^{-2}$$

Die gesuchte Näherungsgleichung lautet:

$$C_p = 34,952 + 2,712 \cdot 10^{-2}t + 4,675 \cdot 10^{-6}t^2 \quad (t \text{ in } ^\circ\text{C})$$

Diese Temperaturfunktion wird in Kelvin umgerechnet:

$$C_p = 34,952 + 2,712 \cdot 10^{-2} (T - 273) + 4,675 \cdot 10^{-6} (T - 273)^2$$

$$C_p = (27,469 + 0,025 T + 4,675 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

● 154. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 153. Aufgabe die Enthalpieänderung beim Erwärmen von 150 kg Ammoniak von 0 °C auf 400 °C!

Lösung: Die Enthalpieänderung ist durch Gleichung (77) gegeben. Wir setzen die obige Gleichung ein und integrieren von 0 °C bis 400 °C.

$$\Delta h = n \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT = n \int_{t_1}^{t_2} C_p(t) dt$$

$$\Delta h = \frac{1,5 \cdot 10^5}{17} \int_0^{400} (34,952 + 2,712 \cdot 10^{-2} t + 4,675 \cdot 10^{-6} t^2) dT$$

$$\Delta h = \frac{1,5 \cdot 10^5}{17} \left(34,952 \cdot 400 + 0,5 \cdot 2,712 \cdot 10^{-2} \cdot 400^2 + \frac{1}{3} 4,675 \cdot 10^{-6} \cdot 400^3 \right)$$

$$\Delta h = \frac{1,5 \cdot 10^5 \cdot 14\,102 \cdot 10^{-3}}{17}$$

$$\Delta h = 1,244 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Die Enthalpieänderung beträgt $1,244 \cdot 10^5$ kJ.

● 155. Aufgabe

Beim Auflösen von Natriumnitrat beobachtet man eine Lösungsenthalpie von 20808 J mol⁻¹. Auf welche Temperatur kühlt sich 1 l Wasser von 20 °C ab, wenn 50 g Natriumnitrat gelöst werden? Die mittlere spezifische Wärme der Lösung soll 4,1868 J g⁻¹ K⁻¹ betragen.

Lösung: Die Lösungsenthalpie von Natriumnitrat ist positiv, d. h., die Lösung ist energiereicher als die Ausgangskomponenten. Dieser Energiezuwachs muß der Umgebung entzogen werden, bzw. die Lösung muß sich abkühlen.

Die Konzentration der Lösung ist:

$$c = \frac{m}{M_v} = \frac{50}{85 \cdot 1} = 0,588$$

Die gesamte Lösungswärme beträgt:

$$q = n\Delta H = 0,588 \cdot 20808 = 12235$$

Diese Wärme wird der Lösung entzogen.

$$q = m\bar{c}\Delta t$$

$$12235 = 1050 \cdot 4,1868 \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{12\,235}{1050 \cdot 4,1868} = 2,78 \text{ K}$$

Die Lösung kühlt sich von 20 °C auf 17,22 °C ab.

• 156. Aufgabe

Die spezifische Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 100 °C ist 2257 J g⁻¹, die mittlere spezifische Wärme von Wasserdampf 1,926 J g⁻¹ K⁻¹ und von flüssigem Wasser 4,1868 J g⁻¹ K⁻¹. Berechne die molare Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 60 °C!

Lösung: Wir berechnen zunächst die spezifische Verdampfungsenthalpie bei 60 °C. Durch Multiplikation mit der Molmasse erhalten wir die molare Verdampfungsenthalpie.

Die Enthalpie ist eine Zustandsvariable. Ihr Wert ist somit unabhängig vom Wege. Wir werden den Endzustand auf zwei verschiedenen Wegen erreichen. Die Änderung der Enthalpie muß dann gleich groß sein.

1. Weg: Wir verdampfen 1 g Wasser bei 100 °C und kühlen den Wasserdampf auf 60 °C ab. Die gesamte Änderung der Enthalpie setzt sich aus der spezifischen Verdampfungsenthalpie und der bei der Abkühlung zu entziehenden Wärme zusammen.

$$\Delta h = 2257 - 1,926 \cdot 40 = 2180$$

2. Weg: Wir kühlen Wasser von 100 °C auf 60 °C ab und verdampfen es dann bei dieser Temperatur.

$$\Delta h = -4,1868 \cdot 40 + x$$

Die beiden Enthalpieänderungen müssen gleich groß sein.

$$2180 = x - 167,4$$

$$x = 2347,4$$

Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v bei 60 °C ist

$$\Delta H_v = 2347,4 \cdot 18$$

$$\Delta H_v = 42\,253 \text{ J mol}^{-1}$$

Die molare Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 60 °C beträgt 42 253 J mol⁻¹.

• 157. Aufgabe

Berechne die Wärme, die nötig ist, um 50 kg Methanol von 100 °C auf 300 °C bei konstantem Volumen zu erwärmen!

$$C_p = (20,43 + 0,1034 T - 24,66 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Lösung: Die Molwärme eines idealen Gases bei konstantem Volumen ist

$$C_v = C_p - R$$

$$C_v = 20,43 - 8,315 + 0,1034 T - 24,66 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_v = 12,115 + 0,1034 T - 24,66 \cdot 10^{-6} T^2$$

Die nötige Wärme berechnen wir mit Gleichung (76):

$$\Delta u = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$\Delta u = \frac{50000}{32} \int_{373}^{573} (12,115 + 0,1034 T - 24,66 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta u = \frac{50000}{32} \left(12,115 \cdot 200 + \frac{1}{2} 0,1034 (573^2 - 373^2) - \frac{1}{3} 24,66 \cdot 10^{-6} (573^3 - 373^3) \right)$$

$$\Delta u = \frac{50000 \cdot 11086}{32}$$

$$\Delta u = 1,73 \cdot 10^7 \text{ J}$$

Zur Erwärmung von 50 kg Methanol von 100 °C auf 300 °C werden $1,73 \cdot 10^4 \text{ kJ}$ benötigt.

• 158. Aufgabe

Berechne die Bildungsenthalpie von Formaldehyd bei 600 K in kJ mol^{-1} , wenn die Standardbildungsenthalpie bei 298 K und 101,3 kPa $-28,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt! Die Molwärme des Formaldehyds beträgt:

$$C_p = (4,595 + 1,408 \cdot 10^{-2} T - 3,875 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

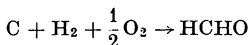
Die Molwärmen der Elementen betragen:

$$C_{p,C} = (1,10 + 4,8 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p,H_2} = (6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3} T + 0,279 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p,O_2} = (6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3} T - 0,77 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Lösung: Die Bildung von Formaldehyd aus den Elementen erfolgt nach der Gleichung:



Die Differenz der Molwärmen beträgt:

$$\Delta n_i C_{p,i} = C_{p,HCHO} - (C_{p,C} + C_{p,H_2} + 0,5 C_{p,O_2})$$

$$\Delta n_i C_{p,i} = -6,515 + 7,841 \cdot 10^{-3} T - 2,569 \cdot 10^{-6} T^2$$

Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsenthalpie ist durch Gleichung (88) gegeben.

$$\Delta H_{B,600} = \Delta H_{B,298} + \int_{298}^{600} \Delta n_i C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_{B,600} = -28300 + \int_{298}^{600} (-6,515 + 7,841 \cdot 10^{-3} T - 2,569 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_{B,600} = -28300 + \left[-6,515 \cdot 302 + 7,841 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 (600^2 - 298^2) - 2,569 \cdot 10^{-6} \frac{1}{3} (600^3 - 298^3) \right]$$

$$\Delta H_{B,600} = -28300 - 1968 + 1063 - 162$$

$$\Delta H_{B,600} = -29367 \text{ cal mol}^{-1}$$

Zur Umrechnung in die SI-Einheit Joule dient der Faktor 4,1868 J cal⁻¹.

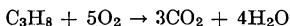
$$\Delta H_{B,600} = -29367 \cdot 4,1868 = -122954 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Bildungsenthalpie des Formaldehyds beträgt bei 600 K und 101,3 kPa -122,954 kJ mol⁻¹.

• 159. Aufgabe

Berechne den oberen und unteren Heizwert bei 25 °C und 101,3 kPa von Propan in kJ m⁻³, wenn das Molvolumen 22,0 l mol⁻¹ und die Verbrennungsenthalpie bei 25 °C -2221 kJ mol⁻¹ betragen! Verdampfungsenthalpie von Wasser: 44,17 kJ mol⁻¹.

Lösung: Die Verbrennung von Propan erfolgt nach der Gleichung:



Unter dem oberen Heizwert Δh_u versteht man die Verbrennungsenthalpie von Brennstoffen unter Bildung von flüssigem Wasser. Beim unteren Heizwert Δh_u wird die Bildung von dampfförmigem Wasser zugrunde gelegt.

Die Verbrennungsenthalpie gilt stets für die Bildung der bei 25 °C und 101,3 kPa stabilen Stoffe, d. h. für die Bildung von flüssigem Wasser.

Die Molzahl des Propans ist

$$n = \frac{1000 \text{ mol}}{22 \text{ m}^3} = 45,45 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Für den oberen Heizwert erhalten wir:

$$\Delta h_0 = n \Delta H = 45,45 (-2221)$$

$$\Delta h_0 = -100944 \text{ kJ m}^{-3}$$

Bei dem unteren Heizwert ist die Verdampfungsenthalpie des Wassers in Abzug zu bringen.

$$\Delta h_u = 45,45 (-2221 + 4 \cdot 44,17)$$

$$\Delta h_u = -92914 \text{ kJ m}^{-3}$$

Der obere Heizwert von 1 m³ Propan bei 25 °C beträgt -100944 kJ m⁻³ und der untere Heizwert -92914 kJ m⁻³.

• 160. Aufgabe

Berechne die Bildungsenthalpie bei 100 °C und 101,3 kPa

a) für flüssiges Wasser und

b) für Wasserdampf

aus folgenden Daten:

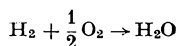
Bildungsenthalpie für flüssiges Wasser bei 20 °C: $-286,17 \text{ kJ mol}^{-1}$, spezifische Verdampfungswärme des Wassers bei 100 °C: 2257 J g^{-1} , Molwärmen:

$$\text{für O}_2: C_p = (27,2 + 0,0042 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{für H}_2: C_p = (27,2 + 0,0038 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{für H}_2\text{O (fl.): } C_p = 75,36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Lösung: Die chemische Gleichung für die Bildung von 1 mol Wasser lautet:



Wir berechnen die Differenz der Molwärmen:

$$\Delta n_i C_{p,i} = C_{p,\text{H}_2\text{O}} - (C_{p,\text{H}_2} + 0,5 C_{p,\text{O}_2})$$

$$\Delta n_i C_{p,i} = 75,36 - (27,2 + 0,0038 T + 13,6 + 0,0021 T)$$

$$\Delta n_i C_{p,i} = 34,56 - 0,0059 T$$

Zu a) Die Bildungsenthalpie für flüssiges Wasser bei 20 °C ist bekannt. Nach Gleichung (88) beträgt diese bei 100 °C:

$$\Delta H_{B,373} = \Delta H_{B,293} + \int_{293}^{373} \Delta n_i C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_{B,373} = -286170 + \int_{293}^{373} (34,56 - 0,0059 T) dT$$

$$\Delta H_{B,373} = -286170 + 34,56 \cdot 80 - 0,5 \cdot 0,0059 (373^2 - 293^2)$$

$$\Delta H_{B,373} = -286170 + 2765 - 157$$

$$\Delta H_{B,373} = -283562 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Bildungsenthalpie für flüssiges Wasser beträgt bei 100 °C $-283562 \text{ J mol}^{-1}$.

Zu b) Die Bildungsenthalpie für Wasserdampf unterscheidet sich von dem obigen Wert nur um die Verdampfungsenthalpie.

$$\Delta H_{B,373} = -283562 + 2257 \cdot 18$$

$$\Delta H_{B,373} = -242936 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Bildungsenthalpie für Wasserdampf von 100 °C beträgt $-242936 \text{ J mol}^{-1}$.

● 161. Aufgabe

Die Standardbildungsenthalpie des gasförmigen Formaldehyds beträgt bei 25 °C und 101,3 kPa $-118,49 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechne

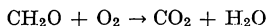
a) die Verbrennungsenthalpie des Formaldehyds und

b) die Reaktionsenthalpie für die Reaktion



Lösung: Aus der Tabelle 13 (Anhang) entnehmen wir die Verbrennungsenthalpie des Kohlenstoffs, die gleich der Standardbildungsenthalpie des Kohlendioxids ist, zu $-393,77 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Verbrennungsenthalpie des Wasserstoffs (= Standardbildungsenthalpie des Wassers) beträgt $286,17 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Verbrennung des Formaldehyds erfolgt nach der Gleichung:



Zur Berechnung der Verbrennungsenthalpie wenden wir Gleichung (86) an:

$$\Delta H_{\text{B}} = \sum \Delta H_{\text{Elem.}} - \Delta H_{\text{Verb.}}$$

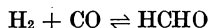
$$-118,49 = (-393,77 - 286,17) - \Delta H_{\text{Verb.}}$$

$$\Delta H_{\text{Verb.}} = -679,94 + 118,49$$

$$\Delta H_{\text{Verb.}} = -561,45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Verbrennungsenthalpie des Formaldehyds beträgt $-561,45 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Standardbildungsenthalpie von Kohlenmonoxid beträgt nach Tabelle 13 (Anhang) $-110,62 \text{ kJ mol}^{-1}$. Damit sind wir in der Lage, die Reaktionsenthalpie der Reaktion



bei 25°C zu berechnen. Nach Gleichung (87) ist die Reaktionsenthalpie die Differenz der Standardbildungsenthalpien der Endprodukte und der Ausgangsprodukte.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{B,HCHO}} - (\Delta H_{\text{B,H}_2} + \Delta H_{\text{B,CO}})$$

$$\Delta H = -118,49 - (0 - 110,62)$$

$$\Delta H = -7,87 \text{ kJ}$$

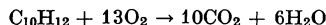
Die Reaktionsenthalpie beträgt bei 25°C $-7,87 \text{ kJ}$.

• 162. Aufgabe

Die Verbrennungswärme von 1 mol Tetralin mit Sauerstoff in einer kalorimetrischen Bombe beträgt bei 25°C $-5606 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechne

- die Verbrennungsenthalpie und
- die Standardbildungsenthalpie von Tetralin!

Lösung: Zu a) Die Verbrennung des Tetralins erfolgt nach der Gleichung:



Die Molzahl der gasförmigen Stoffe nimmt um 3 ab. Die gemessene Verbrennungswärme gilt für konstantes Volumen. Bei konstantem Druck erhalten wir die Verbrennungsenthalpie, die nach Gleichung (85)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

beträgt. Die Differenz der Molzahlen ist -3 , da Wasser flüssig anfällt und somit nicht berücksichtigt wird.

$$\Delta H = -5606 - 3 \cdot 8,315 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H = -5606 - 7,43$$

$$\Delta H = -5613,43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Verbrennungsenthalpie beträgt $-5613,43 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Zu b) Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie dient Gleichung (86):

$$\Delta H_B = \sum \Delta H_{\text{Elem.}} - \Delta H_{\text{verb.}}$$

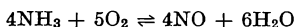
$$\Delta H_B = (-393,77 \cdot 10) + (-286,17 \cdot 6) - (-5613,43)$$

$$\Delta H_B = -41,29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Standardbildungsenthalpie des Tetralins beträgt bei 25°C $-41,29 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 163. Aufgabe

Berechne die Reaktionsenthalpie in kcal und in kJ der Reaktion



bei 500 K aus folgenden Daten:

$$\text{(I)} \quad \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \quad \Delta H_{298} = -22,0 \text{ kcal}$$

$$\text{(II)} \quad 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O (gasf.)} \quad \Delta H_{298} = -115,68 \text{ kcal}$$

$$\text{(III)} \quad \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} \quad \Delta H_{298} = +43,2 \text{ kcal}$$

Molwärmern in $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$\text{O}_2: C_p = 6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3} T - 0,77 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{NH}_3: C_p = 5,92 + 8,936 \cdot 10^{-3} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{NO}: C_p = 6,21 + 2,436 \cdot 10^{-3} T - 0,612 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{H}_2\text{O}: C_p = 7,256 + 2,298 \cdot 10^{-3} T + 0,283 \cdot 10^{-6} T^2$$

Lösung: Wir berechnen zunächst die Reaktionsenthalpie bei 25°C . Nach den gegebenen drei Reaktionen betragen die Bildungsenthalpien:

$$\Delta H_{\text{B,NH}_3} = -11,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{B,H}_2\text{O (gasf.)}} = -57,84 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{B,NO}} = +21,6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Die Reaktionsenthalpie ist die Differenz der Bildungsenthalpien.

$$\Delta H_{298} = (\Delta H_{\text{B,H}_2\text{O}} + 4\Delta H_{\text{B,NO}}) - (4\Delta H_{\text{B,NH}_3})$$

Die Standardbildungsenthalpie der Elemente ist für die bei 25°C stabile Form gleich Null.

$$\Delta H_{298} = -6 \cdot 57,84 + 4 \cdot 21,6 + 4 \cdot 11,0$$

$$\Delta H_{298} = -347,04 + 86,4 + 44,0$$

$$\Delta H_{298} = -216,64 \text{ kcal}$$

Diesen Wert müssen wir mit der Gleichung (88) auf 500 K umrechnen. Zu diesem Zweck berechnen wir die Differenz der Molwärmern.

$$\begin{aligned}
 \Delta n_1 C_{p,1} &= (6C_{p,H_2O} + 4C_{p,NO}) - (4C_{p,NH_3} + 5C_{p,O_2}) \\
 &\quad 24,84 + 9,744 \cdot 10^{-3} T - 2,448 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 &\quad + 43,536 + 13,788 \cdot 10^{-3} T + 1,698 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{(I)} \quad &\quad \frac{68,376 + 23,532 \cdot 10^{-3} T - 0,750 \cdot 10^{-6} T^2}{31,30 + 13,73 \cdot 10^{-3} T - 3,85 \cdot 10^{-6} T^2} \\
 &\quad + 23,68 + 35,852 \cdot 10^{-3} T - 7,056 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{(II)} \quad &\quad 54,98 + 49,582 \cdot 10^{-3} T - 10,906 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{(I)-(II)} \quad &\quad 13,396 - 26,05 \cdot 10^{-3} T + 10,156 \cdot 10^{-6} T^2
 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis setzen wir in Gleichung (88) ein:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{500} &= -216\,640 + \int_{298}^{500} (13,396 - 26,05 \cdot 10^{-3} T + 10,156 \cdot 10^{-6} T^2) dT \\
 \Delta H_{500} &= -216\,640 + 13,396 \cdot 202 - \frac{1}{2} 26,05 \cdot 10^{-3} \cdot (500^2 - 298^2) + \frac{1}{3} 10,156 \cdot 10^{-6} \times \\
 &\quad \times (500^3 - 298^3) \\
 \Delta H_{500} &= -216\,640 + 2706 - 2100 + 335 \\
 \Delta H_{500} &= -215\,699 \text{ cal}
 \end{aligned}$$

Die Umrechnung in Joule ergibt:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{500} &= -215\,699 \cdot 4,1868 \\
 \Delta H_{500} &= -903\,089 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Die Reaktionsenthalpie bei 500 K beträgt $-215,7$ kcal bzw. $-903,1$ kJ. Natürlich kann man auch erst alle Ausgangswerte in die Maßeinheit Joule umrechnen. Der Rechenweg ist der gleiche, der Arbeitsaufwand wesentlich größer.

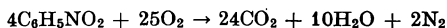
● 164. Aufgabe

Beim Verbrennen von 11,5 g Nitrobenzol in einer kalorimetrischen Bombe bei 25°C beobachtet man eine Verbrennungswärme von $-289,52$ kJ. Berechne die Standardbildungsenthalpie von Nitrobenzol!

Lösung: Die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen für 1 mol beträgt:

$$\Delta U = -\frac{289,52 \cdot 123}{11,5} = -3096,61$$

Die Verbrennung des Nitrobenzols erfolgt nach der Gleichung:



Die Molzahl der gasförmigen Stoffe nimmt für 1 mol Nitrobenzol um 0,25 zu:

$$\Delta n = \frac{1}{4} (24 + 2 - 25) = 0,25$$

Dies ergibt eine Verbrennungsenthalpie von

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = -3096,61 + 0,25 \cdot 8,315 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H = -3095,99$$

Zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie setzen wir diesen Wert in Gleichung (86) ein:

$$\Delta H_B = 6 (-393,77) + 2,5 (-286,17) - (-3095,99)$$

$$\Delta H_B = +17,95 \text{ kJ mol}^{-1}$$

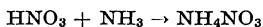
Die Standardbildungsenthalpie von Nitrobenzol beträgt $+17,95 \text{ kJ mol}^{-1}$.

● 165. Aufgabe

In eine 25 %ige Salpetersäure wird bei 20°C bis zum vollständigen Umsatz Ammoniak eingeleitet. Die Bildungsenthalpien bei 20°C betragen für Ammoniak $-46,05 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Salpetersäure $-144,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für Ammoniumnitrat $-364,80 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Lösungsenthalpie für Salpetersäure ist $-61,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für Ammoniumnitrat $+26,50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Festes Ammoniumnitrat besitzt eine spezifische Wärme von $1,67 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Berechne:

- die Konzentration der Ammoniumnitratlösung in Massenprozent,
- die Reaktionsenthalpie der Neutralisation und
- die Endtemperatur, wenn mit einem Wärmeverlust von 25 % an die Umgebung gerechnet wird!

Lösung: Zu a) Die Gleichung für die Neutralisation ist:



Nach der Gleichung bilden 63 g Salpetersäure 80 g Ammoniumnitrat. Die Lösung enthielt 25 g Salpetersäure in 100 g. Diese bilden

$$\frac{80 \cdot 25}{63} \text{ g} = 31,75 \text{ g Ammoniumnitrat}$$

Die Gesamtmasse der Lösung hat sich auf

$$\begin{array}{r} 75 \text{ g Wasser} \\ + 31,75 \text{ g Ammoniumnitrat} \\ \hline = 106,75 \text{ g} \end{array}$$

erhöht. Die Konzentration der Lösung ist:

$$\frac{31,75}{106,75} \cdot 100 = 29,74 \%$$

Die Ammoniumnitratlösung besitzt eine Konzentration von 29,74 %.

Zu b) Die Reaktionsenthalpie ist die Differenz der Bildungsenthalpien. Die Bildungsenthalpien der gelösten Stoffe betragen:

$$\text{HNO}_3 \cdot \text{aq}: \quad \Delta H_{\text{B}} = -144,03 - 61,55 = -205,58$$

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{aq}: \quad \Delta H_{\text{B}} = -364,80 + 26,50 = -338,30$$

Für die Reaktionsenthalpie erhalten wir:

$$\Delta H = -338,30 - (-205,58 - 46,05)$$

$$\Delta H = -86,67 \text{ kJ}$$

Die Reaktionsenthalpie für die Neutralisation der Salpetersäure mit Ammoniak beträgt $-86,67 \text{ kJ}$.

Zu c) Wir rechnen mit 100 g Lösung. Diese enthält $29,74 \text{ g}$ Ammoniumnitrat. Dies sind

$$\frac{29,74}{80} \text{ mol} = 0,3718 \text{ mol}$$

Die frei werdende Energie beträgt für 1 mol $86,67 \text{ kJ}$. Für die obigen $0,3718 \text{ mol}$ sind dies

$$-86,67 \cdot 0,3718 \text{ kJ} = -32,22 \text{ kJ}$$

25% gehen durch Abstrahlung usw. verloren, es verbleiben:

$$q = -32,22 \cdot \frac{3}{4} \text{ kJ} = -24,165 \text{ kJ}$$

Die spezifische Wärme der Lösung berechnen wir nach Gleichung (83) (spezifische Wärme des Wassers $4,1868 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$):

$$c = 0,2974 \cdot 1,67 + 0,7026 \cdot 4,1868 = 3,438$$

Damit können wir die Endtemperatur der Lösung ermitteln.

$$q = mc\Delta t$$

$$24165 = 100 \cdot 3,438 \cdot \Delta t$$

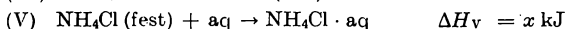
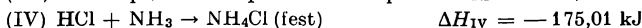
$$\Delta t = 70,29 \text{ K}$$

Die Lösung erwärmt sich um $70,29 \text{ K}$. Die Endtemperatur beträgt $90,29^\circ\text{C}$.

• 166. Aufgabe

Die Lösungsenthalpie von Ammoniak beträgt $-35,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ und von Chlorwasserstoff $-72,43 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktionsenthalpie für die Reaktion zwischen diesen beiden Lösungen ist $-50,66 \text{ kJ}$. Berechne die Lösungsenthalpie von Ammoniumchlorid, wenn die Reaktionsenthalpie für die Reaktion der beiden Gase Chlorwasserstoff und Ammoniak zu festen Ammoniumchlorid $-175,01 \text{ kJ}$ beträgt!

Lösung: Alle gelösten Stoffe sollen das Zeichen aq erhalten.



Zur Gewinnung von gelöstem Ammoniumchlorid können wir zwei Wege einschlagen. Die Reaktionsenthalpie muß in beiden Fällen gleich groß sein (Satz von Hess).

1. Weg: Ammoniak und Chlorwasserstoff werden in Wasser gelöst (I + II), und die beiden Lösungen reagieren zu Ammoniumchlorid (III). Die gesamte Reaktionsenthalpie ist die Summe der drei Teilbeträge:

$$\Delta H = -35,17 - 72,43 - 50,66 = -158,26$$

2. Weg: Wir lassen die beiden Gase Ammoniak und Chlorwasserstoff reagieren (IV) und lösen das gebildete Ammoniumchlorid in Wasser auf (V.)

$$\Delta H = -175,01 + \Delta H_V$$

Die beiden Beträge müssen gleich groß sein:

$$-158,26 = -175,01 + \Delta H_V$$

$$\Delta H_V = 16,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Lösungsenthalpie von Ammoniumchlorid beträgt $16,75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 167. Aufgabe

Die Neutralisationsenthalpien mit Natronlauge betragen bei 18°C und je $0,5$ molaren Lösungen

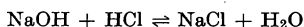
mit Chlorwasserstoffsäure $-57,57 \text{ kJ}$,

mit Cyanwasserstoffsäure $-11,93 \text{ kJ}$ und

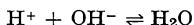
mit schwefliger Säure (zu Natriumhydrogensulfid) $-69,50 \text{ kJ}$.

Berechne die Dissoziationsenthalpien der Säuren, wenn die Hydrolyse unberücksichtigt bleiben soll. Chlorwasserstoffsäure kann als völlig dissoziiert angesehen werden.

Lösung: a) Chlorwasserstoffsäure: Die Neutralisation erfolgt nach der Gleichung:

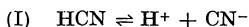


Da beide Ausgangsstoffe völlig dissoziiert sind, beteiligen sich die Natrium- und die Chloridionen nicht an der Reaktion.

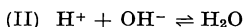


$$\Delta H = -57,57 \text{ kJ}$$

b) Cyanwasserstoffsäure: Die Reaktion erfolgt in zwei Schritten:

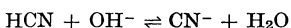


$$\Delta H = x \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -57,57 \text{ kJ}$$

Die Gesamtreaktion ist die Summe der beiden Teilschritte:



$$\Delta H = -11,93 \text{ kJ}$$

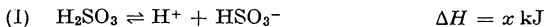
Die Dissoziationsenthalpie beträgt somit:

$$\Delta H_D = -11,93 - (-57,57)$$

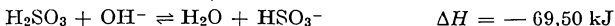
$$\Delta H_D = 45,64 \text{ kJ}$$

Die Dissoziationsenthalpie des Cyanwasserstoffs beträgt $+45,64 \text{ kJ}$.

c) Schweflige Säure: Hier erfolgt ebenfalls zunächst die Dissoziation und anschließend die Neutralisation der Wasserstoffionen.



Gesamtreaktion:



Die Dissoziationsenthalpie beträgt:

$$\Delta H_D = -69,50 - (-57,57)$$

$$\Delta H_D = -11,93 \text{ kJ}$$

Die Dissoziationsenthalpie der schwefligen Säure beträgt $-11,93 \text{ kJ}$.

Die Dissoziation des Cyanwasserstoffs ist eine endotherme Reaktion und die Dissoziation der schwefligen Säure eine exotherme Reaktion.

3.1.4. Übungsaufgaben

201. Ein Kompressor soll in der Stunde 30000 l Luft von 22°C und 100 kPa auf 250 kPa komprimieren. Wieviel Kühlwasser ist erforderlich, wenn dieses mit 14°C zufließt und das abfließende Wasser eine Temperatur von 20°C besitzt?
202. 15 kg Sauerstoff sollen isotherm bei 30°C von 200 kPa auf 10000 kPa verdichtet werden. Berechne die benötigte Arbeit in kpm und in kJ!
203. Bei der isothermen Kompression von 1 m^3 Stickstoff von 150°C und 506,5 kPa werden 1151,4 kJ für die notwendige Arbeit benötigt. Berechne den Enddruck des Gases!
204. In einer Stahlflasche befinden sich bei 22°C 25 l Wasserstoff unter einem Druck von 4050 kPa, die isotherm auf ein Volumen von 200 l ausgedehnt werden sollen. Berechne die Arbeit, die das Gas dabei leistet, und die erforderliche Wärme!
205. 1000 m^3 Stickstoff werden bei 120°C isotherm von 100 kPa auf 1500 kPa komprimiert. Berechne
 - a) die für die Kompression nötige Arbeit und
 - b) die frei werdende Wärme!
206. In einem Zylinder von $0,02 \text{ m}^3$ befindet sich bei 20°C Sauerstoff unter einem Druck von 500 kPa. Berechne das Volumen, die Endtemperatur und die vom Gas geleistete Volumenarbeit, wenn das Gas durch einen Kolben
 - a) isotherm,
 - b) adiabatisch ($\kappa = 1,39$) und
 - c) polytrop ($m = 1,25$)
 auf 100 kPa entspannt wird!
207. Bei der Auflösung von 0,334 g eines Metalls in verdünnter Chlorwasserstoffsäure werden 132,8 ml Wasserstoff von 10°C und 103,3 kPa erhalten. Berechne die Wertigkeit des Metalls, wenn die spezifische Wärme $0,456 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt!

208. Berechne die Teilarbeitsbeträge und die Arbeitssumme des folgenden Kreisprozesses:

1 mol Wasserstoff wird von 101,3 kPa und 300 K isotherm auf das doppelte Volumen ausgedehnt und dann adiabatisch um 100 K entspannt ($\kappa = 1,40$). Anschließend erfolgt eine isotherme Kompression. Der Kreisprozeß wird durch eine adiabatische Verdichtung zum Ausgangszustand geschlossen. Stelle den gesamten Vorgang in einem V, T -Diagramm graphisch dar! (Hinweis: Das Volumen V_4 erhält man aus der Proportion $V_2 : V_1 = V_3 : V_4$.)

209. Berechne die Änderung der Enthalpie beim Erwärmen von 100 g Sauerstoff bei konstantem Druck von 0°C auf 500°C ($p = 101,3$ kPa). $C_p = (26,21 + 1,15 \cdot 10^{-5} T - 3,22 \cdot 10^{-6} T^2)$ J mol⁻¹ K⁻¹.

210. 1 mol Wasserstoff wird bei 25°C und 100 kPa auf 10 kPa adiabatisch ($\kappa = 1,40$) ausgedehnt. Wie groß sind das Endvolumen und die Endtemperatur? Welche Volumenarbeit muß hierbei das Gas leisten? Welche Daten würde man bei einer isothermen Expansion erhalten?

211. 50 m³ Stickstoff sollen von 200°C auf 400°C bei einem konstanten Druck von 101,3 kPa erwärmt werden. Berechne das Endvolumen und die benötigte Wärme!

$$C_p = (26,38 + 7,616 \cdot 10^{-3} T - 1,444 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

212. Welche Wärme wird bei der Abkühlung von 100 m³ einer Gasmischung mit der Zusammensetzung 45 Vol.-% Wasserstoff, 12 Vol.-% Stickstoff, 25 Vol.-% Kohlenmonoxid und 18 Vol.-% Kohlendioxid von 600 K auf 550 K frei, wenn der Druck 101,3 kPa beträgt und die Molwärmen (s. Tabelle 11) in dem Temperaturintervall als konstant angesehen werden?

213. In einer Stahlflasche von 50 l Inhalt ist Sauerstoff unter einem Druck von 10000 kPa und 20°C enthalten. Bei der plötzlichen Gasentnahme fällt der Druck adiabatisch ($\kappa = 1,39$) auf 5000 kPa, worauf das Ventil rasch geschlossen wird.

a) Welcher Druck stellt sich nach dem Temperatúrausgleich mit der Umgebung auf 20°C in der Flasche ein?

b) Wieviel kg Sauerstoff waren am Anfang in der Flasche?

c) Wieviel kg Sauerstoff sind nach der Entnahme noch zurückgeblieben?

214. Ein Kompressor saugt 600 m³ h⁻¹ Luft an und verdichtet sie adiabatisch von 100 kPa auf 2500 kPa ($\kappa = 1,40$). Berechne das austretende Luftvolumen und die Endtemperatur, wenn die Temperatur zu Beginn 18°C betrug!

215. Die Molwärme des Formaldehyds beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur:
- | T in K | C_p in J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
|----------|--|
| 300 | 35,46 |
| 600 | 48,15 |
| 900 | 59,16 |
| 1200 | 66,65 |
| 1500 | 71,18 |
- Berechne eine Näherungsgleichung für die Temperaturabhängigkeit der Molwärme in diesem Intervall! Überprüfe die Genauigkeit bei 600 K und bei 1200 K!

216. 1 kg Benzol wird bei 25°C mit Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß vollständig verbrannt. Welche Wärme wird dabei frei, wenn die Standardbildungsenthalpie des Benzols 46,56 kJ mol⁻¹ beträgt

217. Die Verbrennungsenthalpie des Chinons beträgt -2748,63 kJ mol⁻¹. Berechne die Standardbildungsenthalpie des Chinons!

218. Wieviel Gramm Kaliumhexacyanoferrat $K_4[Fe(CN)_6]$ darf man höchstens in 500 ml Wasser bei 20°C auflösen, damit die Temperatur nicht unter 15°C absinkt? Molare Lösungsenthalpie $50,24 \text{ kJ mol}^{-1}$, mittlere spezifische Wärme der Lösung $4,1868 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
219. Berechne die Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion bei 25°C und $101,3 \text{ kPa}$, wenn in einer kalorimetrischen Bombe eine Reaktionsenergie von $-564,88 \text{ kJ}$ gefunden wurde!
220. Wie groß ist die Standardbildungsenthalpie des Methans aus Graphit und Wasserstoff, wenn die Verbrennungsenthalpie $-890,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt?
221. In einer kalorimetrischen Bombe wird bei 25°C Acetylen vollständig verbrannt, wobei $1,98 \text{ g}$ Kohlendioxid erhalten werden. Welche Wärme wird frei, wenn die Standardbildungsenthalpie des Acetylens $225,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt?
222. Berechne die Neutralisationsenthalpie je Grammäquivalent von Schwefelsäure und Natronlauge!
Die Standardbildungsenthalpien betragen: Na_2SO_4 : $-1383,74 \text{ kJ mol}^{-1}$, H_2SO_4 : $-811,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ und NaOH : $-426,63 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Lösungsenthalpien betragen für Na_2SO_4 : $-2,09 \text{ kJ mol}^{-1}$, für H_2SO_4 : $-74,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für NaOH : $-42,29 \text{ kJ mol}^{-1}$.
223. Die Bildungsenthalpie des Ammoniaks bei 18°C und $101,3 \text{ kPa}$ beträgt $-46,055 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechne die Bildungsenthalpie bei 800°C , wenn die Molwärmen den folgenden Gleichungen genügen:
- $$\begin{aligned} \text{H}_2: \quad C_p &= (27,21 + 0,0038 T) & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{N}_2: \quad C_p &= (27,21 + 0,0042 T) & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{NH}_3: C_p &= (24,79 + 3,753 \cdot 10^{-2} T - 7,39 \cdot 10^{-6} T^2) & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$
224. Berechne die Reaktionsenthalpie für die Veresterung von Äthylalkohol mit Essigsäure, wenn die Verbrennungsenthalpien des Äthylalkohols $-1366,99 \text{ kJ mol}^{-1}$, des Äthylacetats $-2255,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der Essigsäure $-873,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen! (Hinweise: Zunächst muß eine allgemeine Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie und den Verbrennungsenthalpien bei organischen Reaktionen aufgestellt werden!)
225. Berechne die Verbrennungsenthalpie von 25 m^3 Propan bei 25°C und $101,3 \text{ kPa}$, wenn die Standardbildungsenthalpie des Propans $-103,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt!
226. Berechne die Bildungsenthalpie von Äthylen bei 200°C und $101,3 \text{ kPa}$! Die Verbrennungsenthalpie des Äthylens beträgt bei 25°C $-1412,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, und die Molwärmen betragen:
- $$\begin{aligned} \text{C}: \quad C_p &= (4,61 + 2,01 \cdot 10^{-2} T - 5,02 \cdot 10^{-6} T^2) & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{H}_2: \quad C_p &= (27,21 + 3,77 \cdot 10^{-3} T) & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{C}_2\text{H}_4: C_p &= (11,33 + 0,122 T - 3,793 \cdot 10^{-5} T^2) & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$
227. Welche Wärme muß beim Brennen von 500 kg Kalkstein CaCO_3 zugeführt werden, wenn die Standardbildungsenthalpien des Calciumcarbonats $-1212,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ und des Calciumoxids $-635,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen?
228. In einem geschlossenen Gefäß wird Toluol bei 25°C vollständig verbrannt, wobei $425,13 \text{ kJ}$ frei werden. Die Standardbildungsenthalpie des flüssigen Toluols ist $+15,07 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wie groß ist die Einwaage an Toluol?
229. Die Verbrennungsenthalpie des Benzols beträgt bei 25°C und $101,3 \text{ kPa}$ -3267 ,

kJ mol^{-1} . Berechne die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsenergie bei 25°C für die Bildung von 1 mol Benzol aus gasförmigem Acetylen!

230. Die Standardbildungsenthalpie des Kohlenmonoxids beträgt $-110,62 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechne die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Kohlenmonoxid als Funktion der Temperatur! Die Molwärmen betragen:

$$\text{C: } C_p = (4,61 + 2,01 \cdot 10^{-2} T - 5,02 \cdot 10^{-6} T^2) \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{CO: } C_p = (26,17 + 8,75 \cdot 10^{-3} T - 1,92 \cdot 10^{-6} T^2) \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{O}_2: C_p = (26,21 + 1,15 \cdot 10^{-2} T - 3,22 \cdot 10^{-6} T^2) \quad \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3.2. Anwendung des 2. Hauptsatzes

3.2.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Druck	p	kPa
Volumen	v	l
absolute Temperatur	T	K
Gaskonstante	R	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Molzahl (Stoffmenge)	n	mol
Wärme	q, Q	J, J mol^{-1}
Entropie	s	J K^{-1}
molare Entropie	S	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Reaktionsentropie	ΔS	J K^{-1}
Molwärme bei konstantem Volumen	C_v	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Molwärmen bei konstantem Druck	C_p	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
freie Enthalpie	g, G	J, J mol^{-1}
freie Energie	f, F	J, J mol^{-1}
Reaktionsenthalpie	ΔH	J
Reaktionsenergie	ΔU	J
freie Reaktionsenergie	ΔF	J
freie Reaktionsenthalpie,		
Reaktionsnutzarbeit	ΔG	J
Grundreaktionsnutzarbeit	ΔG_0	J
Gleichgewichtskonstante	K_p, K_c	—
Dissoziationskonstante (thermische)	K_p	—
Dissoziationsgrad	α	—
konventionelle chemische Konstante	i	—
Verdampfungsenthalpie	ΔH_v	J mol^{-1}
Schmelzenthalpie	ΔH_G	J mol^{-1}
Sublimationsenthalpie	ΔH_s	J mol^{-1}
Bildungsenthalpie	ΔH_B	J mol^{-1}

3.2.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Die Entropie ist eine weitere thermodynamische Zustandsvariable. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes. Man kann sie als Maß für die Unordnung des Systems auffassen. Der Ordnungszustand eines Systems nimmt mit wachsender

Entropie ab, d. h., je größer der Ordnungszustand, desto geringer ist seine Entropie. Nach dem NERNSTschen Wärmesatz strebt die Entropie eines reinen festen Stoffes beim absoluten Nullpunkt dem Werte Null zu.

$$\lim_{T \rightarrow 0} s = 0$$

In einem abgeschlossenen System verläuft ein Vorgang immer so, daß die Entropie des Systems zunimmt (*irreversibler Vorgang*)

$$s_2 > s_1$$

oder konstant bleibt (*reversibler Vorgang*).

$$ds = 0 \quad s_2 = s_1$$

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung in einem abgeschlossenen System, das mit seiner Umgebung keinen Energie- oder Stoffaustausch gestattet.

Bei einem nicht abgeschlossenen System, das mit seiner Umgebung im Wärmeaustausch steht, ist die Entropieänderung bei einem reversiblen Vorgang durch die Gleichung

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (90)$$

gegeben. Die Entropieänderung beträgt bei einem isochoren Vorgang:

$$s_2 - s_1 = \Delta s = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} \quad (v = \text{konst.}) \quad (91)$$

und bei einem isobaren Vorgang:

$$s_2 - s_1 = \Delta s = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad (p = \text{konst.}) \quad (92)$$

Zur Berechnung der Entropie muß die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen vom absoluten Nullpunkt an bekannt sein. Bei Phasenumwandlungen ist die Enthalpieänderung mit zu berücksichtigen. Erfolgt bei der Temperatur T_G das Schmelzen, so gilt:

$$s = n \left[\int_0^{T_G} C_{p(l)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_G}{T_G} + \int_{T_G}^T C_{p(n)} \frac{dT}{T} \right] \quad (93)$$

T_G ist der Schmelzpunkt und ΔH_G die Schmelzenthalpie.

Bei einem *isothermen* Vorgang beträgt die Entropieänderung:

$$\Delta s = 19,146 n \lg \frac{v_2}{v_1} = 19,146 n \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (T = \text{konst.}, \Delta s \text{ in JK}^{-1}, n \text{ in mol}) \quad (94)$$

Ändern sich gleichzeitig mehrere Variable, so wird der Gesamtvorgang in Teilschritte zerlegt. Die Entropieänderung ist dann gleich der Summe der Entropieänderungen der Teilschritte (s. 170. Aufgabe). Das Vermischen zweier idealer Gase ist infolge

der Diffusion ein irreversibler Vorgang, der mit einer Zunahme der Entropie des Systems verbunden ist. Die Mischungsentropie bei konstantem Druck und konstanter Temperatur beträgt:

$$\Delta s = -19,146 (n_1 \lg x_1 + n_2 \lg x_2 + \dots) \quad (\Delta s \text{ in J K}^{-1}, n \text{ in mol}) \quad (95)$$

Die Entropieänderung bei chemischen Reaktionen nennt man Reaktionsentropie ΔS . Als Grundlage dienen die Standardentropien der an der Reaktion beteiligten Stoffe, die den Absolutwert der Entropie bei 298 K und 101,3 kPa darstellen. Sie sind für einige Stoffe in den Tabellen 12, 13 und 15 (Anhang) angegeben worden. Die Entropien der Ionen in Tabelle 14 (Anhang) bezieht man auf das Wasserstoffion, das die Entropie 0 erhält. Der Absolutwert der Entropie des Wasserstoffions ist etwa $-20,934 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Werte gelten für 1 molare wäßrige Lösungen bei 298 K ($f_a = 1$).

Die Reaktionsentropie bei 298 K ist die Differenz der Standardentropien der End- und Ausgangsstoffe unter Berücksichtigung der Stoffmengen (Molzahlen). Bei von 298 K abweichenden Temperaturen muß die Reaktionsentropie noch auf die gewünschte Temperatur umgerechnet werden:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta n_i C_{p,i} \frac{dT}{T} \quad (p = \text{konst.}) \quad (96)$$

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besitzt mehrere Formulierungen. Er macht Aussagen über die Richtung des freiwilligen Ablaufes eines Prozesses.

Bei einem von selbst verlaufenden Vorgang in einem abgeschlossenen System erhöht sich stets die Entropie des Systems und strebt einem Höchstwert zu. Im Gleichgewichtszustand ist die Entropieänderung gleich Null.

Zur Berechnung des Gleichgewichts in einem nicht abgeschlossenen System dient bei einem isotherm-isobaren Vorgang die freie Enthalpie $g(G)$ oder das thermodynamische Potential und bei einem isotherm-isochoren Vorgang die freie Energie $f(F)$.

$$g \equiv h - Ts \quad f \equiv u - Ts \quad (97)$$

Die absoluten Beträge dieser Größen sind nicht bekannt, so daß wir nur Änderungen betrachten können.

Die Änderung der inneren Energie ΔU ist die Summe der Änderungen der freien Energie ΔF und der gebundenen Energie $T\Delta S$. Die freie Energie ist der Teil der inneren Energie, der bei einem reversiblen Vorgang in Arbeit verwandelbar ist. Für 1 mol gilt:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S \quad (V = \text{konst.}) \quad (98)$$

Die Änderung der Enthalpie ΔH ist die Summe der Änderungen der freien Enthalpie ΔG und der gebundenen Energie $T\Delta S$. Die freie Enthalpie ist der Teil der Enthalpie, der bei einem reversiblen Vorgang in Arbeit verwandelbar ist. Für 1 mol gilt:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (p = \text{konst.}) \quad (99)$$

Die Änderung der freien Enthalpie bei einer chemischen Reaktion ergibt, die freie Reaktionsenthalpie oder die Reaktionsnutzarbeit. Das Vorzeichen dieser Größe gibt

Auskunft über die Richtung einer Reaktion bei konstantem Druck. Für ein nicht abgeschlossenes System gilt:

$\Delta G = 0$ Gleichgewichtszustand

$\Delta G < 0$ freiwilliger Ablauf der Reaktion

$\Delta G > 0$ freiwilliger Ablauf der Gegenreaktion

Bei einer chemischen Reaktion bei konstantem Volumen müssen wir die freie Reaktionsenergie betrachten.

Die freie Reaktionsenthalpie oder die Reaktionsnutzarbeit ΔG setzt sich aus zwei Beträgen zusammen, der Grundreaktionsnutzarbeit oder dem thermodynamischen Standardpotential der Reaktion ΔG_0 und der Restreaktionsnutzarbeit.

$$\Delta G = 19,146 T \left(\lg \frac{p_C p_D}{p_A p_B} - \lg K_p \right) \quad (\Delta G \text{ und } \Delta G_0 \text{ in J, } T \text{ in K}) \quad (100)$$

$$\Delta G_0 = -19,146 T \lg K_p \quad (101)$$

p_i sind die Ausgangs- bzw. Enddrücke (nicht die Gleichgewichtsdrücke!) der einzelnen Reaktionspartner. Aus der Ableitung der Gleichung (100) mit Hilfe des 2. Hauptsatzes folgt, daß die Grundreaktionsnutzarbeit für jeden einzelnen Partner der Gleichung

$$\Delta G_0 = -19,146 T \lg \frac{p_i}{101,3 \text{ kPa}} \quad (p_i \text{ in kPa}) \quad (102)$$

genügt. Diese Gleichung gilt auch für die Verdampfungsgleichgewichte. Betragen die Partialdrücke aller Gase 101,3 kPa bzw. die Aktivitäten 1 mol l⁻¹, so ist

$$\Delta G = \Delta G_0 = \Delta H - T \Delta S \quad (103)$$

Die Temperaturabhängigkeit physikalischer Gleichgewichte ist durch die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON gegeben. Für den Schmelzvorgang lautet diese:

$$\Delta H_G = T \frac{dp}{dT} (V_n - V_t)$$

V_n ist das Molvolumen der Flüssigkeit und V_t des Festkörpers. Für den Sublimationsvorgang gilt (V_g ist das Molvolumen des Gases):

$$\Delta H_S = T \frac{dp}{dT} (V_g - V_t)$$

und für die Verdampfung:

$$\Delta H_V = T \frac{dp}{dT} (V_g - V_n) \quad (104)$$

Bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens gegenüber dem Gasvolumen und unter der Annahme, daß sich der Dampf über der Flüssigkeit wie ein ideales Gas verhält, geht Gleichung (104) in die Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} \quad (105)$$

über. Bei konstanter Verdampfungsenthalpie ΔH_v ergibt die Integration der Gleichung (105):

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_v}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H_v \text{ in J mol}^{-1}, T \text{ in K}) \quad (106)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen gelten die Gleichungen von VAN'T HOFF:

Reaktionsisobare:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (p = \text{konst.}) \quad (107)$$

Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (v = \text{konst.}) \quad (108)$$

Bei konstanter Reaktionsenthalpie erhalten wir bei der Integration:

$$\lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = - \frac{\Delta H}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\Delta H \text{ in J}, T \text{ in K}) \quad (109)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p kann man näherungsweise nach der Gleichung von NERNST berechnen:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}}{19,146 T} + 1,75 \Delta n \lg T + (\sum n_i - \sum n'_i) \quad (110)$$

Δn ist die Änderung der Molzahlen, n sind die Molzahlen der Endstoffe und n' , die Molzahlen der Ausgangsstoffe. Dabei werden aber nur die gasförmigen Stoffe berücksichtigt. Die konventionellen chemischen Konstanten i sind in der Tabelle 16 (Anhang) für einige Gase zusammengefaßt.

Zur Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten bei einer Temperatur T müssen folgende Größen bekannt sein:

1. Standardbildungsenthalpien und Standardentropien aller beteiligten Stoffe (Tabellen 12, 13, 14 und 15) bei 25 °C und 101,3 kPa.
2. Molwärmen in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 298 K und T (Tabellen 10 und 11).

Der Rechengang umfaßt folgende Schritte:

1. Nach Gleichung (87) wird die Reaktionsenthalpie bei 298 K berechnet und dieser Wert nach Gleichung (88) auf T umgerechnet.
2. Die gleiche Rechenoperation wird für die Reaktionsentropie nach Gleichung (96) durchgeführt.
3. Die beiden erhaltenen Werte werden in Gleichung (103) eingesetzt und die Grundreaktionsnutzarbeit ermittelt.
4. Gleichung (101) liefert die gesuchte Gleichgewichtskonstante K_p .

3.2.3. Rechenaufgaben

• 168. Aufgabe

1 mol Wasserstoff wird von 25 °C und 100 kPa auf 200 °C erwärmt. Die Molwärme genügt der Gleichung

$$C_p = (27,21 + 0,00377 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Anschließend wird das Gas isotherm komprimiert. Welcher Enddruck muß sich einstellen, damit die Änderung der Entropie für den Gesamtvorgang Null beträgt?

Lösung: Bei Erwärmung des Gases tritt eine Erhöhung der Entropie ein, die nach Gleichung (92)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{298}^{437} \frac{27,21 + 0,00377 T}{T} dT$$

beträgt.

$$\Delta S = 27,21 \cdot 2,303 \lg \frac{473}{298} + 0,00377 (473 - 298)$$

$$\Delta S = 12,574 + 0,660$$

$$\Delta S = 13,234 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Damit die gesamte Entropieänderung Null beträgt, muß sich die Entropie bei der Kompression um den gleichen Betrag 13,234 J mol⁻¹ K⁻¹ erniedrigen.

$$\Delta S = 19,146 \lg \frac{p_1}{p_2}$$

$$-13,234 = 19,146 (\lg 100 - \lg p_2)$$

$$\lg p_2 = 2 + \frac{13,234}{19,146}$$

$$\lg p_2 = 2,6912$$

$$p_2 = 491 \text{ kPa}$$

Beim Erwärmen von 1 mol Wasserstoff von 25 °C auf 200 °C und Kompression von 100 kPa auf 491 kPa tritt keine Änderung der Entropie ein.

• 169. Aufgabe

Wie ändert sich die Entropie des Wassers beim Abkühlen von 100 kg Wasserdampf von 120 °C und 101,3 kPa auf flüssiges Wasser von 80 °C? Verdampfungsenthalpie: 40,738 kJ. Spezifische Wärme des Wasserdampfes 2,01 J g⁻¹ K⁻¹ und des flüssigen Wassers 4,23 J g⁻¹ K⁻¹.

Lösung: Die Entropieänderung bei einem isobaren Vorgang genügt der Gleichung (93). Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$\begin{aligned}\Delta s &= n \left(\int_{T_1}^{T_s} C_{p(g)} \frac{dT}{T} + \frac{H_v}{T_s} + \int_{T_s}^{T_2} C_{p(l)} \frac{dT}{T} \right) \\ \Delta s &= \frac{10^5}{18} \left(\int_{393}^{373} \frac{2,01 \cdot 18}{T} dT - \frac{40738}{373} + \int_{373}^{353} \frac{4,23 \cdot 18}{T} dT \right) \\ \Delta s &= \frac{10^5}{18} \left(36,18 \cdot 2,303 \lg \frac{373}{393} - \frac{40738}{373} + 76,14 \cdot 2,303 \lg \frac{353}{373} \right) \\ \Delta s &= \frac{10^5}{18} (-1,8895 - 109,217 - 4,1964) \\ \Delta s &= -6,41 \cdot 10^5 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Beim Abkühlen von 100 kg Wasserdampf von 120 °C auf 80 °C nimmt die Entropie um $6,41 \cdot 10^5 \text{ J K}^{-1}$ ab.

• 170. Aufgabe

Die Standardentropie des Stickstoffs beträgt bei 25 °C und 101,3 kPa $191,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Berechne die Entropie von 1 mol bei 500 °C und 1013 kPa, wenn die Molwärme der Gleichung

$$C_p = (27,21 + 0,0042 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

genügt!

Lösung: Die gesamte Entropieänderung setzt sich aus zwei Beträgen zusammen. Wir berechnen zunächst die Erhöhung der Entropie beim Erwärmen von 25 °C auf 500 °C bei 101,3 kPa.

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{298}^{773} \frac{27,21 + 0,0042 T}{T} dT \\ \Delta S &= 27,21 \cdot 2,303 \lg \frac{773}{298} + 0,0042 (773 - 298) \\ \Delta S &= 27,934 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Bei der Kompression des Stickstoffs nimmt die Entropie ab.

$$\Delta S = 19,146 \lg \frac{p_1}{p_2} = 19,146 \lg \frac{101,3}{1013} = -19,146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die Entropie des Stickstoffs bei 500 °C und 1013 kPa beträgt somit:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 191,76 + 27,934 - 19,146 \\ \Delta S &= 200,548 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

1 mol Stickstoff besitzt bei 500 °C und 1013 kPa eine Entropie von $200,548 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

• 171. Aufgabe

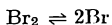
Berechne die Reaktionsentropie für die Dissoziation von Brom bei 1000 K, wenn die Molwärme für atomares Brom $20,934 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und für molekulares Brom $(30,98 + 0,0042 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ betragen!

Lösung: Wir entnehmen der Tabelle 12 (Anhang) die Standardentropien für die beiden Stoffe. Sie betragen

für Br: $175,05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und

für Br₂: $245,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Die Dissoziation des Broms erfolgt nach der Gleichung



Die Reaktionsentropie ist:

$$\Delta S_{298} = 2 \cdot 175,05 - 245,47 = 104,63$$

und die Differenz der Molwärmen:

$$\Delta n_i C_{p,i} = 2 \cdot 20,934 - (30,98 + 0,0042 T)$$

$$\Delta n_i C_{p,i} = 10,888 - 0,0042 T$$

Mit Gleichung (96) berechnen wir die Reaktionsentropie bei 1000 K:

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta n_i C_{p,i} \frac{dT}{T} = 104,63 + \int_{298}^{1000} \frac{10,888 - 0,0042 T}{T} dT$$

$$\Delta S_{1000} = 104,63 + 10,888 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1000}{298} - 0,0042 (1000 - 298)$$

$$\Delta S_{1000} = 104,63 + 13,18 - 2,948$$

$$\Delta S_{1000} = 114,862 \text{ J K}^{-1}$$

Die Reaktionsentropie bei 1000 K für die Dissoziation von Brom beträgt $114,862 \text{ J K}^{-1}$.

• 172. Aufgabe

In einem Autoklaven von 10 l Inhalt werden 120 g Äthylchlorid von 20°C auf 60°C erwärmt. Berechne die Änderung der Entropie, wenn die mittlere Molwärme C_p $65,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt!

Lösung: Die Änderung der Entropie eines isochoren Vorganges genügt der Gleichung (91). Die Molwärme C_v beträgt nach Gleichung (80):

$$C_v = C_p - R$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$\Delta s = \frac{120}{64,5} \int_{293}^{333} (65,9 - 8,315) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta s = \frac{120}{64,5} \cdot 57,585 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{333}{293}$$

$$\Delta s = 13,711 \text{ J K}^{-1}$$

Die Entropie nimmt um $13,711 \text{ J K}^{-1}$ zu.

• 173. Aufgabe

Berechne die Entropieänderungen für die einzelnen Teilschritte und für den gesamten folgenden Kreisprozeß! 1 mol Wasserstoff wird von 100 kPa und 300 K auf das doppelte Volumen ausgedehnt und dann adiabatisch um 100 K entspannt. Anschließend erfolgt eine isotherme Kompression auf das halbe Volumen. Der Kreisprozeß wird durch eine adiabatische Verdichtung zum Ausgangszustand geschlossen ($\kappa = 1,4$).

Lösung: Wir berechnen zunächst für alle Teilschritte die Zustandsgrößen p , V und T .

Zustand 1 (Ausgang): $p_1 = 100 \text{ kPa}$, $T_1 = 300 \text{ K}$

$$V_1 = \frac{RT}{p} = \frac{8,315 \cdot 300}{100} = 24,945$$

Zustand 2: $V_2 = 2V_1 = 2 \cdot 24,945 \text{ l mol}^{-1} = 49,89 \text{ l mol}^{-1}$ $T_2 = 300 \text{ K}$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{100 \cdot 24,945}{49,89} = 50$$

Zustand 3: $T_3 = 200 \text{ K}$

Das neue Volumen berechnen wir nach Gleichung (73):

$$\frac{200}{300} = \frac{49,89^{1,4-1}}{V_3}$$

$$\lg 200 - \lg 300 = 0,4 (\lg 49,89 - \lg V_3)$$

$$\lg V_3 = 2,1382$$

$$V_3 = 137,5$$

Der Druck ergibt sich aus der allgemeinen Zustandsgleichung

$$p_3 = \frac{RT}{V} = \frac{8,315 \cdot 200}{137,5} = 12,1$$

Zustand 4: $T_4 = 200 \text{ K}$ $V_4 = 0,5 \cdot V_3 = 68,75 \text{ l mol}^{-1}$

$$p_4 = \frac{p_3 V_3}{V_4} = \frac{12,1 \cdot 137,5}{68,75} = 24,2$$

Der Endzustand ist mit dem Ausgangszustand identisch. Wir stellen die Ergebnisse in einer Tabelle zusammen.

	p in kPa	V in l mol ⁻¹	T in K
Zustand 1 (Ausgang)	100	24,945	300
Zustand 2	50	49,89	300
Zustand 3	12,1	137,5	200
Zustand 4	24,2	68,75	200
Zustand 5 (Endzust.)	100	24,945	300

Die Entropieänderung des 1. Teilschrittes ist:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 19,146 \lg \frac{p_1}{p_2} = 19,146 \lg \frac{100}{50} = 5,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Für den 2. und 4. Teilschritt muß die Entropieänderung Null betragen, da bei einem adiabatischen Vorgang kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Wenn $Q = 0$ ist, dann ist die Entropieänderung ebenfalls Null.

Für den 3. Teilschritt erhalten wir:

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = 19,146 \lg \frac{p_3}{p_4} = 19,146 \lg \frac{12,1}{24,2} = -5,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die gesamte Entropieänderung des Kreisprozesses ist gleich Null.

$$\Sigma \Delta S = 0$$

Die Entropie ist eine Zustandsvariable. Bei zwei gleichen Zuständen muß auch die Entropie gleich sein. Bei jedem Kreisprozeß muß daher die Entropieänderung Null betragen.

• 174. Aufgabe

Wie groß sind die Änderungen der Entropie, der freien Enthalpie und der inneren Energie, wenn man 2 l Wasserstoff und 10 l Stickstoff bei 20 °C und 100 kPa mischt? Die Mischungsenthalpie soll 0 betragen.

Lösung: Bei der Herstellung einer idealen Gasmischung tritt keine Temperaturänderung ein, da die Mischungsenthalpie 0 ist. Die Änderung der inneren Energie ist daher 0.

$$\Delta u = 0$$

Die Mischungsentropie berechnen wir mit Gleichung (95). Die Molenbrüche sind das Verhältnis des Partialvolumens zum Gesamtvolumen.

$$\begin{aligned} \Delta s &= -19,146 (n_{\text{H}_2} \lg x_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \lg x_{\text{N}_2}) \\ \Delta s &= -19,146 \left(\frac{100 \cdot 2}{8,315 \cdot 293} \lg \frac{2}{12} + \frac{100 \cdot 10}{8,315 \cdot 293} \lg \frac{10}{12} \right) \\ \Delta s &= 1,845 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Die Änderung der freien Enthalpie erhalten wir aus Gleichung (99):

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s = 0 - 293 \cdot 1,845 = -540,6 \text{ J}$$

Die Änderung der inneren Energie ist Null, der Entropie $1,845 \text{ J K}^{-1}$ und der freien Enthalpie $-540,7 \text{ J}$.

• 175. Aufgabe

Berechne;

a) die Bildungsenthalpie von Fluorwasserstoff bei 100 kPa und 1 000 K und

b) die Entropie von Fluorwasserstoff bei 1000 K,

wenn die Standardbildungsenthalpie $-269,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Standardentropie $173,84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ betragen!

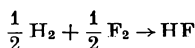
Molwärmen:

$$\text{für } \text{H}_2: C_p = (28,8 + 0,276 \cdot 10^{-3} T + 1,168 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{für } \text{F}_2: C_p = (27,6 + 14,72 \cdot 10^{-3} T - 5,64 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{für } \text{HF}: C_p = (29,4 - 1,671 \cdot 10^{-3} T + 2,38 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Lösung: Die Bildung von 1 mol Fluorwasserstoff aus den Elementen erfolgt nach der Gleichung:



Die Differenz der Molwärmen beträgt:

$$\Delta n_i C_{p,i} = C_{p,\text{HF}} - (0,5 C_{p,\text{H}_2} + 0,5 C_{p,\text{F}_2})$$

$$\Delta n_i C_{p,i} = 1,2 - 9,17 \cdot 10^{-3} T + 4,62 \cdot 10^{-6} T^2$$

Die Bildungsenthalpie des Fluorwasserstoffs bei 1000 K beträgt:

$$\Delta H_{\text{B},1000} = \Delta H_{\text{B},298} + \int_{298}^{1000} \Delta n_{ip} C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_{\text{B},1000} = -269840 + \int_{298}^{1000} (1,2 - 9,17 \cdot 10^{-3} T + 4,62 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_{\text{B},1000} = -269840 + 1,2 \cdot 702 - 0,5 \cdot 9,17 \cdot 10^{-3} \cdot$$

$$(1000^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot 4,62 \cdot 10^{-6} (1000^3 - 298^3)$$

$$\Delta H_{\text{B},1000} = -271640 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Entropie des Fluorwasserstoffs berechnen wir mit Gleichung (92):

$$S_{1000} = S_{298} + \int_{298}^{1000} C_p \frac{dT}{T}$$

Die Molwärme und die Entropie bei 298 K sind gegeben.

$$S_{1000} = 173,84 + \frac{29,4 - 1,671 \cdot 10^{-3} T + 2,38 \cdot 10^{-6} T^2}{T} dT$$

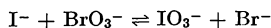
$$S_{1000} = 173,84 + 29,4 \cdot 2,303 \lg \frac{1000}{298} - 1,671 \cdot 10^{-3} \cdot 702 + \\ + 0,5 \cdot 2,38 \cdot 10^{-6} (1000^2 - 298^2)$$

$$S_{1000} = 209,38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die Bildungsenthalpie von Fluorwasserstoff beträgt bei 100 kPa und 1 000 K $-271,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Entropie $209,38 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

• 176. Aufgabe

Berechne die Gleichgewichtskonstante bei 25°C für die Reaktion



Lösung: Die Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der Ionen entnehmen wir der Tabelle 14 (Anhang):

	ΔH_{298} in kJ mol^{-1}	ΔS_{298} in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
I^-	$-55,68$	$105,9$
IO_3^-	$-226,92$	$117,2$
Br^-	$-119,74$	$82,5$
BrO_3^-	$-51,08$	$161,2$

Wir berechnen zunächst die Reaktionsenthalpie und -entropie:

$$\Delta H = (-226,92 - 119,74) - (-55,68 - 51,08) = -239,9$$

$$\Delta S = (117,2 + 82,5) - (105,9 + 161,2) = -67,4$$

Die Grundreaktionsnutzarbeit ist

$$\Delta G_0 = \Delta H - T\Delta S = -239\,900 + 298 \cdot 67,4$$

$$\Delta G_0 = -219\,815 \text{ J}$$

Mit Gleichung (101) können wir die Gleichgewichtskonstante berechnen.

$$\lg K_c = -\frac{\Delta G_0}{19,146 T} = -\frac{-219\,815}{19,146 \cdot 298} = 38,53$$

$$K_c = 3,4 \cdot 10^{38}$$

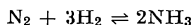
Die Gleichgewichtskonstante beträgt $2,4 \cdot 10^{38}$. Die Reaktion verläuft somit im Sinne der chemischen Gleichung praktisch vollständig nach rechts.

• 177. Aufgabe

Berechne die Reaktionsnutzarbeit für die Darstellung von Ammoniak bei 600 K,

wenn die Gleichgewichtskonstante K_p $1,48 \cdot 10^{-3}$ und die Partialdrücke je $1/3$ kPa betragen!

Lösung: Die Darstellung von Ammoniak verläuft nach der Gleichung:



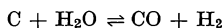
Die Reaktionsnutzarbeit können wir mit Gleichung (100) berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta G &= 19,146 \text{ T} \left(\lg \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} - \lg K_p \right) \\ \Delta G &= 19,146 \cdot 600 \left(\lg \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2 \cdot 101,3^2}{\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^3} - \lg 1,48 \cdot 10^{-3} \right) \\ \Delta G &= 19,146 \cdot 600 \cdot 7,8063 \\ \Delta G &= 89,676 \text{ KJ}\end{aligned}$$

Die Reaktionsnutzarbeit beträgt 89,676 kJ. Sie ist größer als Null. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen freiwillig nach links, d. h., Ammoniak zerfällt unter Bildung von Wasserstoff und Stickstoff.

● 178. Aufgabe

Die Gleichgewichtskonstante K_p für die Bildung von Wassergas



beträgt bei 800 K $2,78 \cdot 10^{-2}$. Kann man Wasserdampf von 100 kPa mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff von je 50 kPa reagieren lassen?

Lösung: Die Frage nach der Richtung einer chemischen Reaktion wird durch das Vorzeichen der Reaktionsnutzarbeit beantwortet. Wir setzen die gegebenen Werte in Gleichung (100) ein.

$$\begin{aligned}\Delta G &= 19,146 \text{ T} \left(\lg \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} - \lg K_p \right) \\ \Delta G &= 19,146 \cdot 800 \left(\lg \frac{50 \cdot 50}{100 \cdot 101,3} - \lg 2,78 \cdot 10^{-2} \right) \\ \Delta G &= 19,146 \cdot 800 \cdot 0,9483 \\ \Delta G &= 14\,525 \text{ J}\end{aligned}$$

Die Reaktionsnutzarbeit ist größer als Null. Die Reaktion verläuft freiwillig nicht in der geforderten Form.

● 179. Aufgabe

Berechne die thermodynamischen Daten und die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



bei 25 °C!

Lösung: Zur Berechnung der thermodynamischen Daten benötigen wir zunächst die Standardbildungsenthalpien und Standardentropien aller beteiligten Stoffe bei 25 °C und 101,3 kPa, die wir den Tabellen 12, 13 und 15 entnehmen.

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹
C ₂ H ₄	+ 52,59	219,68
O ₂	0	205,28
CO ₂	— 393,77	213,86
H ₂ O (g)	— 242,16	188,95

Die Reaktionsenthalpie bei 25 °C beträgt:

$$\Delta H_{298} = 2 (-393,77) + 2 (-242,16) - (+52,59)$$

$$\Delta H_{298} = -1324,45 \text{ kJ}$$

Für die Reaktionsentropie erhalten wir:

$$\Delta S_{298} = (2 \cdot 213,86 + 2 \cdot 188,95) - (219,68 + 3 \cdot 205,28)$$

$$\Delta S_{298} = -29,9 \text{ J K}^{-1}$$

Die Grundreaktionsnutzarbeit ist:

$$\Delta G_0 = \Delta H - T\Delta S = -1324450 + 298 \cdot 29,9$$

$$\Delta G_0 = -1315540 \text{ J}$$

Die Gleichgewichtskonstante berechnen wir mit Gleichung (101):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_0}{19,146 T} = \frac{1315540}{19,146 \cdot 298}$$

$$\lg K_p = 230,57$$

$$K_p = 4 \cdot 10^{230}$$

Die Reaktion verläuft im Sinne der chemischen Gleichung vollständig nach rechts.

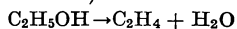
• 180. Aufgabe

Äthylalkohol kann beim Erhitzen in Äthylen oder Diäthyläther übergehen. Welche der beiden Reaktionen erfordert bei 25 °C die geringere Reaktionsnutzarbeit?

Lösung: Wir entnehmen den Tabellen 13 und 15 die benötigten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien bei 25 °C und 101,3 kPa.

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹
C ₂ H ₅ OH	— 278,51	159,1
C ₂ H ₄	+ 52,59	219,7
(C ₂ H ₅) ₂ O	— 281,77	251,2
H ₂ O (fl.)	— 286,17	70,8

a) Bildung von Äthylen:



Wir berechnen die Reaktionsenthalpie und -entropie:

$$\Delta H_{298} = (52,59 - 286,17) - (-278,51) = 44,93 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298} = (219,7 + 70,8) - (159,1) = 131,4 \text{ J K}^{-1}$$

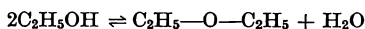
Die Reaktionsnutzarbeit bei 25 °C ist:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 44930 - 298 \cdot 131,4$$

$$\Delta G = 5770 \text{ J}$$

Die Reaktionsnutzarbeit ist positiv, die Reaktion verläuft freiwillig nach links, d. h. unter Bildung von Äthylalkohol.

b) Bildung von Diäthyläther:



Die Reaktionsenthalpie und -entropie betragen:

$$\Delta H_{298} = (-281,77 - 286,17) - (-278,51 \cdot 2) = -10,92 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298} = (251,2 + 70,8) - 2(159,1) = 3,8 \text{ J K}^{-1}$$

Die Reaktionsnutzarbeit für die Darstellung von Diäthyläther ist:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -10920 - 298 \cdot 3,8$$

$$\Delta G = -12050 \text{ J}$$

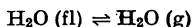
Die Reaktionsnutzarbeit ist negativ, die Reaktion verläuft freiwillig nach rechts. Bei 25 °C wird also Diäthyläther gebildet und nicht Äthylen.

● 181. Aufgabe

Berechne den Dampfdruck des Wassers bei 0 °C aus folgenden Daten:

	H ₂ O (fl)	H ₂ O (g)
C_p in J mol ⁻¹ K ⁻¹	75,43	34,1 + 0,0021 T
ΔH_{298} in J mol ⁻¹	-286168	-242165
S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹	70,76	188,95

Lösung: Wir berechnen für das Gleichgewicht



die thermodynamischen Daten.

Differenz der Molwärmen:

$$\Delta C_p = (34,1 + 0,0021 T) - 75,43 = -41,33 + 0,0021 T$$

Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta H_{298} = (-242165) - (-286168) = 44003$$

Verdampfungsentropie:

$$\Delta S_{298} = 188,95 - 70,76 = 118,19$$

Diese Werte sind auf 273 K umzurechnen.

$$\Delta H_{273} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{273} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{273} = 44003 + \int_{298}^{273} (-41,33 + 0,0021 T) dT$$

$$\Delta H_{273} = 44003 + (-41,33 (273 - 298) + 0,5 (273^2 - 298^2) \cdot 0,0021)$$

$$\Delta H_{273} = 45020 \text{ J mol}^{-1}$$

Für die Verdampfungsentropie bei 273 K erhalten wir:

$$\Delta S_{273} = 118,19 + \int_{298}^{273} \frac{-41,33 + 0,0021 T}{T} dT$$

$$\Delta S_{273} = 118,19 + 3,64 - 0,05$$

$$\Delta S_{273} = 121,78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die Grundreaktionsnutzarbeit ist:

$$\Delta G_0 = \Delta H - T\Delta S = 45020 - 273 \cdot 121,78$$

$$\Delta G_0 = 11774 \text{ J mol}^{-1}$$

Der Dampfdruck des Wassers bei 273 K beträgt nach Gleichung (102):

$$\lg \frac{p}{101,3} = -\frac{\Delta G_0}{19,146 T} = -\frac{11774}{19,146 \cdot 273}$$

$$\lg \frac{p}{101,3} = -2,2526 = 0,7474 - 3$$

$$p = 5,59 \cdot 10^{-3} \cdot 101,3$$

$$p = 0,566 \text{ kPa}$$

Der Dampfdruck des Wassers bei 0°C beträgt 0,566 kPa. (Tatsächlicher Wert: 0,611 kPa).

• 182. Aufgabe

Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 25°C 33,167 kPa, die Standardbildungsenthalpie bei 25°C und 101,3 kPa $-286,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Standardentropie $70,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Berechne die Standardbildungsenthalpie und die Standardentro-

pie des Wasserdampfes, wenn die Verdampfungsenthalpie bei 25 °C 44,0 kJ mol⁻¹ beträgt!

Lösung: Durch Verdampfung des flüssigen Wassers erhalten wir Wasserdampf. Nach dem HESSschen Satz ist die Standardbildungsenthalpie des Wasserdampfes somit:

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})} + \Delta H_v$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -286,17 + 44,0 = -242,17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zur Berechnung der Standardentropie des Wasserdampfes gehen wir von flüssigem Wasser aus. Dieses wird bei 25 °C verdampft und der Dampf von 33,167 kPa auf 101,3 kPa komprimiert.

Die Standardentropie beträgt:

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} = S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})} + \Delta S_v + \Delta S_p$$

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 70,76 + \frac{44000}{298} + 19,146 \lg \frac{33,167}{101,3}$$

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 189,58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die Standardbildungsenthalpie des Wasserdampfes bei 25 °C und 101,3 kPa beträgt -242,17 kJ mol⁻¹ und die Standardentropie 189,58 J mol⁻¹ K⁻¹. Die Abweichung gegenüber dem tabellierten Wert (188,95) ergibt sich daraus, daß Gleichung (94) nur für ideale Gase gültig ist.

• 183. Aufgabe

Der Dampfdruck von unterkühltem Wasser beträgt bei -8 °C 334,51 Pa und bei -4 °C 453,83 Pa. Für Eis erhält man 309,44 Pa und 436,76 Pa. Wie groß ist die Schmelzenthalpie des Eises bei -6 °C?

Lösung: Die Schmelzenthalpie ist die Differenz zwischen der Sublimationsenthalpie (Übergang des Eises in den Dampfzustand) und der Verdampfungsenthalpie (Übergang des unterkühlten Wassers in den Dampfzustand). Wir berechnen mit Gleichung (106) die beiden Enthalpien und bilden dann die Differenz.

Sublimationsenthalpie ΔH_s :

$$\lg \frac{436,76}{309,44} = -\frac{\Delta H_s}{19,146} \left(\frac{1}{269} - \frac{1}{265} \right)$$

$$\Delta H_s = \frac{19,146 \cdot 269 \cdot 265}{4} \lg \frac{436,76}{309,44}$$

$$\Delta H_s = 51066 \text{ J mol}^{-1}$$

Verdampfungsenthalpie ΔH_v :

$$\Delta H_v = \frac{19,146 \cdot 269 \cdot 265}{4} \lg \frac{453,83}{334,51}$$

$$\Delta H_v = 45209 \text{ J mol}^{-1}$$

Für die Schmelzenthalpie erhalten wir:

$$\Delta H_G = \Delta H_S - \Delta H_V = 51\,066 - 45\,209 = 5857 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Schmelzenthalpie des Eises bei -6°C beträgt 5857 J mol^{-1} .

• 184. Aufgabe

Berechne den Dissoziationsgrad von Iod bei 600 K und 1 kPa aus folgenden Daten:

	ΔH_{298} in kJ mol^{-1}	S_{298} in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	C_p in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{I}_2 (\text{g})$	62,43	260,84	$30,98 + 0,004 T$
I	107,14	180,87	20,93

Lösung: Bei der Dissoziation des Iods bildet sich atomares Iod.



Zur Berechnung des Dissoziationsgrades benötigen wir zunächst die Reaktionsenthalpie und -entropie bei 600 K.

$$\Delta n_i C_{p,i} = 2 \cdot 20,93 - (30,98 + 0,004 T)$$

$$\Delta n_i C_{p,i} = 10,88 - 0,004 T$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt:

$$\Delta H_{298} = 2 \cdot 107,14 - 62,43 = 151,85$$

$$\Delta H_{600} = 151\,850 + \int_{298}^{600} (10,88 - 0,004 T) dT$$

$$\Delta H_{600} = 151\,850 + 10,88 (600 - 298) - 0,5 \cdot 0,004 (600^2 - 298^2)$$

$$\Delta H_{600} = 154\,572 \text{ J}$$

Für die Reaktionsentropie erhalten wir:

$$\Delta S_{298} = 2 \cdot 180,87 - 260,84 = 100,9$$

$$\Delta S_{600} = 100,9 + \int_{298}^{600} \frac{10,88 - 0,004 T}{T} dT$$

$$\Delta S_{600} = 100,9 + 10,88 \cdot 2,303 \lg \frac{600}{298} - 0,004 \cdot 302$$

$$\Delta S_{600} = 107,27 \text{ J K}^{-1}$$

Mit diesen beiden Größen berechnen wir die Dissoziationskonstante K_p :

$$\Delta G_{O, 600} = \Delta H - T \Delta S = 154\,572 - 600 \cdot 107,27 = 90\,210$$

$$\lg K_p = -\frac{90\,210}{19,146 \cdot 600} = -7,853 = 0,147 - 8$$

$$K_p = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

Die Dissoziationskonstante genügt der Gleichung (42):

$$K_p = \frac{4 \alpha^2}{1 - \alpha^2} p$$

Da der Dissoziationsgrad eine sehr kleine Größe ist, können wir ihn im Nenner gegenüber 1 vernachlässigen.

$$\alpha^2 = \frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}$$

$$\alpha = \sqrt{0,35 \cdot 10^{-8}}$$

$$\alpha = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

Der Dissoziationsgrad von Iod bei 600 K beträgt $5,9 \cdot 10^{-5}$.

• 185. Aufgabe

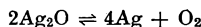
Die Dissoziationsdrücke des Silberoxids in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben bei 178 °C 67,86 kPa und bei 183 °C 80,66 kPa. Die Molwärmen betragen:

$$\text{für Ag: } C_p = (23,45 + 6,3 \cdot 10^{-3} T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{für Ag}_2\text{O: } C_p = (58,07 + 37,3 \cdot 10^{-3} T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{für O}_2: C_p = (27,21 + 4,2 \cdot 10^{-3} T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Berechne die Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie und Grundreaktionsnutzarbeit bei 25 °C für die Reaktion



Lösung: Die Differenz der Molwärmen ist

$$\Delta n_1 C_{p,1} = 4 \cdot (23,45 + 6,3 \cdot 10^{-3} T) + (27,21 + 4,2 \cdot 10^{-3} T) - 2 (58,07 + 37,3 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta n_1 C_{p,1} = 4,87 - 45,2 \cdot 10^{-3} T$$

Wir berechnen zunächst die Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie und Grundreaktionsnutzarbeit bei 178 °C = 451 K.

$$\Delta H_{451} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{451} (4,87 - 45,2 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta H_{451} = \Delta H_{298} + 4,87 (451 - 298) - 45,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot (451^2 - 298^2)$$

$$\Delta H_{451} = \Delta H_{298} - 1846$$

$$\Delta S_{451} = S_{298} + \int_{298}^{451} \frac{4,87 - 45,2 \cdot 10^{-3} T}{T} dT$$

$$\Delta S_{451} = \Delta S_{298} + 4,87 \cdot 2,303 \lg \frac{451}{298} - 45,2 \cdot 10^{-3} \cdot 153$$

$$\Delta S_{451} = \Delta S_{298} - 4,903$$

Die Grundreaktionsnutzarbeit können wir nach Gleichung (101) berechnen.

$$\Delta G_{0, 451} = -19,146 T \lg p_{O_2}$$

$$\Delta G_{0, 451} = -19,146 \cdot 451 \lg \frac{67,86}{101,3}$$

$$\Delta G_{0, 451} = 1503 \text{ J}$$

Nach Gleichung (103) erhalten wir:

$$\Delta G_0 = \Delta H - T \Delta S$$

$$1503 = (\Delta H_{298} - 1846) - 451 (\Delta S_{298} - 4,903)$$

$$1137,8 = \Delta H_{298} - 451 \Delta S_{298} \quad (I)$$

Damit haben wir die erste Gleichung zur Berechnung der gesuchten Größen ermittelt. Wir führen die gleiche Rechnung nochmals bei 456 K durch.

$$\Delta H_{456} = \Delta H_{298} + 4,87 (456 - 298) - 45,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot (456^2 - 298^2)$$

$$\Delta H_{456} = \Delta H_{298} - 1926$$

$$\Delta S_{456} = \Delta S_{298} + 4,87 \cdot 2,303 \lg \frac{456}{298} - 45,2 \cdot 10^{-3} (456 - 298)$$

$$\Delta S_{456} = \Delta S_{298} - 5,079$$

Für die Grundreaktionsnutzarbeit erhalten wir:

$$\Delta G_{0, 456} = -19,146 \cdot 456 \lg \frac{80,66}{101,1}$$

$$\Delta G_{0, 456} = 867 \text{ J}$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (103) ein und erhalten so die zweite Gleichung:

$$\Delta G_0 = \Delta H - T \Delta S$$

$$867 = (\Delta H_{298} - 1926) - 456 (\Delta S_{298} - 5,079) \quad (II)$$

$$477 = \Delta H_{298} - 456 \Delta S_{298}$$

Wir subtrahieren die beiden Gleichungen:

$$(I) - (II): 660,8 = 5 \Delta S_{298}$$

$$\Delta S_{298} = 132,16 \text{ J K}^{-1}$$

Die Reaktionsenthalpie bei 298 K ist:

$$447 = \Delta H_{298} - 456 \cdot 132,16$$

$$\Delta H_{298} = 60712 \text{ J}$$

Damit können wir auch die Grundreaktionsnutzarbeit bei 298 K berechnen:

$$\Delta G_{0, 298} = 60712 - 298 \cdot 132,16$$

$$\Delta G_{0, 298} = 21328 \text{ J}$$

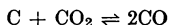
Die Grundreaktionsnutzarbeit beträgt bei 25 °C 21 328 J, die Reaktionsenthalpie 60712 J und die Reaktionsentropie 132,16 J K⁻¹.

• 186. Aufgabe

Berechne für das BOUDOUARD-Gleichgewicht die Reaktionsenthalpie, die Reaktionsentropie und die Gleichgewichtskonstante bei 700 °C aus folgenden Daten:

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	ΔS_{298} in J mol ⁻¹	$\bar{C}_p$ in J mol ⁻¹ K ⁻¹
C (Graphit)	0	5,69	15,57
CO	-110,62	198,12	30,65
CO ₂	-393,77	213,86	46,31

Lösung: Wir berechnen zunächst für die Reaktion



die Reaktionsenthalpie und -entropie bei 25 °C.

$$\Delta H_{298} = 2(-110,62) - (-393,77) = 172,53$$

$$\Delta S_{298} = 2(198,12) - (5,69 + 213,86) = 176,69$$

Die Differenz der mittleren Molwärme ist:

$$\Delta n_1 \bar{C}_{p,1} = 2 \cdot 30,65 - (15,57 + 46,31) = -0,58$$

Für 700 °C erhält man folgende Werte:

$$\Delta H_{973} = H_{298} + \int_{298}^{973} -0,58 \, dT$$

$$\Delta H_{973} = 172 530 - 0,58 (973 - 298) = 172 140 \text{ J}$$

$$\Delta S_{973} = S_{298} + \int_{298}^{973} \frac{-0,58}{T} \, dT$$

$$\Delta S_{973} = 176,63 - 0,58 \cdot 2,303 \lg \frac{973}{298} = 175,97 \text{ J K}^{-1}$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten benötigen wir die Grundreaktionsnutzarbeit.

$$\Delta G_0 = 172 140 - 175,97 \cdot 973 = 921$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_0}{19,146 \cdot 973} = -\frac{921}{19,146 \cdot 973}$$

$$\lg K_p = -0,04944 = 0,95056 - 1$$

$$K_p = 0,892$$

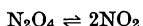
Die Reaktionsenthalpie des BOUDOUARD-Gleichgewichts beträgt bei 700 °C 172,14 kJ, die Reaktionsentropie 175,97 J K⁻¹ und die Gleichgewichtskonstante K_p 0,892.

• 187. Aufgabe

Die Dissoziationskonstante für Distickstofftetroxid beträgt bei 60 °C und 101,3 kPa 1,562. Berechne die Dissoziationskonstante bei 100 °C und 101,3 kPa aus folgenden Daten:

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	C_p in J mol ⁻¹ K ⁻¹
N ₂ O ₄	12,81	37,68
NO ₂	33,62	47,73

Lösung: Für die Dissoziation des Distickstofftetroxids gilt die Gleichung: {



Die Differenz der mittleren Molwärmern ist:

$$\Delta n_i C_{p,i} = 2 \cdot 47,73 - 37,68 = 57,78$$

Für die Reaktionsenthalpie bei 25 °C erhalten wir:

$$\Delta H_{298} = 2 \cdot 33,62 - 12,81 = 54,43$$

Bei einer beliebigen Temperatur T ist die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T 57,78 \, dT$$

$$\Delta H_T = 54430 + 57,78 (T - 298) = 37212 + 57,78 T$$

Dieses Ergebnis setzen wir in Gleichung (107) ein und berechnen die Dissoziationskonstante bei 100 °C.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2} = \frac{37212 + 57,78 T}{R T^2}$$

Wir trennen die Variablen und integrieren von 333 K bis 373 K:

$$\int_{\ln K_{p, 333}}^{\ln K_{p, 373}} d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{333}^{373} \frac{37212 + 57,78 T}{T^2} dT$$

$$\ln K_{p, 373} = \ln K_{p, 333} + \frac{1}{R} \left(-37212 \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{333} \right) + 57,78 \cdot 2,303 \lg \frac{373}{333} \right)$$

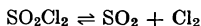
$$\lg K_{p, 373} = 1,1618$$

$$K_{p, 373} = 14,51$$

Die Dissoziationskonstante beträgt bei 100 °C 14,51.

• 188. Aufgabe

Die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Sulfurylchlorids



genügt der Gleichung

$$\lg K_p = -\frac{2250}{T} + 1,75 \lg T - 4,55 \cdot 10^{-4} T + 2,2$$

Berechne die Reaktionsenthalpie

a) als Funktion der Temperatur und

b) bei 1000 K!

Lösung: Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie wenden wir Gleichung (107) an. Wir formen zunächst den natürlichen in den dekadischen Logarithmus um.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = 2,303 \frac{d \lg K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

Auflösung nach der gesuchten Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H = R T^2 \cdot 2,303 \frac{d \lg K_p}{dT}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p ist als Funktion der Temperatur bekannt. Wir müssen diese Gleichung nach T differenzieren.

$$\frac{d \lg K_p}{dT} = \frac{2250}{T^2} + \frac{1,75}{2,303 T} - 4,55 \cdot 10^{-4}$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt somit:

$$\Delta H = R T^2 \cdot 2,303 \left(\frac{2250}{T^2} + \frac{1,75}{2,303 T} - 4,55 \cdot 10^{-4} \right)$$

$$\Delta H = 19,146 \left(2250 + \frac{1,75 T}{2,303} - 4,55 \cdot 10^{-4} T^2 \right)$$

$$\Delta H = (43078 + 14,549 T - 8,711 \cdot 10^{-3} T^2) \text{ J}$$

Für 1000 K erhalten wir:

$$\Delta H = 43078 + 14,549 \cdot 1000 - 8,711 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2$$

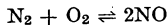
$$\Delta H = 48916 \text{ J}$$

Die Reaktionsenthalpie bei 1000 K beträgt 48,92 kJ.

• 189. Aufgabe

Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Stickstoffoxid aus den Elementen bei 1000 K, wenn die Standardbildungsenthalpie $90,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die chemischen Konstanten für Stickstoff, 2,6 für Sauerstoff 2,8 und für Stickstoffoxid 3,5 betragen!

Lösung: Die Gleichung für die Bildung von Stickstoffoxid lautet:



Die Reaktionsenthalpie beträgt

$$\Delta H = 2 \cdot 90,43 = 180,86$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten benutzen wir Gleichung (110). Die Differenz der Molzahlen Δn ist Null.

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}}{19,146 T} + (\sum n_i - \sum n'_i)$$

$$\lg K_p = -\frac{180860}{19,146 \cdot 1000} + (2 \cdot 3,5 - 2,8 - 2,6)$$

$$\lg K_p = -9,447 + 1,6$$

$$\lg K_p = -7,847 = 0,153 - 8$$

$$K_p = 1,42 \cdot 10^{-8}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 1000 K $1,42 \cdot 10^{-8}$.

• 190. Aufgabe

Welcher Wert ergibt sich für die obige Gleichgewichtskonstante (189. Aufgabe), wenn die Standardentropien für Stickstoff $191,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, für Sauerstoff $205,28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und für Stickstoffoxid $210,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ betragen? Die Differenz der Molwärmern soll Null betragen.

Lösung: Wir berechnen zunächst die Reaktionsentropie:

$$\Delta S = 2 \cdot 210,76 - (191,76 + 205,28) = 24,48$$

Unter der Annahme, daß die Differenz der Molwärmern Null ist, müssen die Reaktionsenthalpie und -entropie konstant sein. Mit Gleichung (103) berechnen wir die Grundreaktionsnutzarbeit:

$$\Delta G_0 = \Delta H - T\Delta S = 180860 - 1000 \cdot 24,48 = 156380$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt somit:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_0}{19,146 \cdot 1000} = -\frac{156380}{19146}$$

$$\lg K_p = -8,167 = 0,833 - 9$$

$$K_p = 6,81 \cdot 10^{-9}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt $6,81 \cdot 10^{-9}$.

• 191. Aufgabe

Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Darstellung von Methan



bei 900 K aus folgenden Daten:

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\bar{C}_p$ in J mol ⁻¹ K ⁻¹
C (Graphit)	0	5,69	14,61
H ₂	0	130,75	29,39
CH ₄	-74,82	186,15	51,83

Lösung: Die Differenz der mittleren Molwären ist:

$$\Delta n_i \bar{C}_{p,i} = 51,83 - (14,61 + 2 \cdot 29,39) = -21,56 \text{ J K}^{-1}$$

Die Reaktionsenthalpie und -entropie bei 25 °C betragen:

$$\Delta H_{298} = -74,82 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298} = 186,15 - (5,69 + 2 \cdot 130,75) = -81,04 \text{ J K}^{-1}$$

Diese Werte müssen auf 900 K umgerechnet werden.

$$\Delta H_{900} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{900} \Delta n_i \bar{C}_{p,i} dT$$

$$\Delta H_{900} = -74820 + \int_{298}^{900} -21,56 dT$$

$$\Delta H_{900} = -74820 - 21,56 (900 - 298)$$

$$\Delta H_{900} = -87799 \text{ J}$$

$$\Delta S_{900} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{900} \frac{-21,56}{T} dT$$

$$\Delta S_{900} = -81,04 - 21,56 \cdot 2,303 \lg \frac{900}{298}$$

$$\Delta S_{900} = -104,88 \text{ J K}^{-1}$$

Die Grundreaktionsnutzarbeit beträgt:

$$\Delta G_0 = \Delta H_{900} - T \Delta S_{900} = -87799 + 900 \cdot 104,88$$

$$\Delta G_0 = 6593 \text{ J}$$

Dies ergibt eine Gleichgewichtskonstante von

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_0}{19,146 \cdot T} = -\frac{6593}{19,146 \cdot 900} = -0,3826$$

$$K_p = 0,414$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p für die Darstellung von Methan beträgt bei 900 K 0,414.

• 192. Aufgabe

Der Dissoziationsgrad von Iod bei 1 kPa und 1200 K beträgt 0,133. Berechne die Grundreaktionsnutzarbeit für diese thermische Dissoziation!

Lösung: Die Dissoziation des Iods erfolgt nach der Gleichung



Die Dissoziationskonstante beträgt nach Gleichung (42):

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p$$

Wir berechnen zunächst den Logarithmus der Dissoziationskonstanten:

$$\lg K_p = \lg \frac{4 \cdot 0,133^2}{1 - 0,133^2}$$

$$\lg K_p = -1,1425$$

Diesen Wert setzen wir in Gleichung (101) ein und erhalten die Grundreaktionsnutzarbeit:

$$\Delta G_0 = -19,146 \, T \lg K_p$$

$$\Delta G_0 = -19,146 \cdot 1200 (-1,1425)$$

$$\Delta G_0 = +26250 \, \text{J}$$

Die Grundreaktionsnutzarbeit beträgt bei 1200 K + 26250 J.

• 193. Aufgabe

Berechne den Druck des Kohlendioxids, der beim Erhitzen von Calciumcarbonat auf 1000 K auftritt!

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\bar{C}_p$ in J mol ⁻¹ K ⁻¹
CaCO ₃	-1 212,08	92,95	106,76
CaO	-635,14	39,77	55,27
CO ₂	-393,77	213,86	49,40

Lösung: Die Gleichgewichtskonstante K_p für das heterogene Gleichgewicht



ist

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Wir berechnen zunächst die Reaktionsenthalpie und -entropie bei 298 K:

$$\Delta H_{298} = (-635,14 - 393,67) - (-1212,08) = 183,17$$

$$\Delta S_{298} = (39,77 + 213,86) - 92,95 = 160,68$$

Die Differenz der mittleren Molwärmen ist:

$$\Delta n_i \bar{C}_{p,i} = (55,27 + 49,40) - 106,76 = -2,09$$

Für 1000 K erhalten wir:

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1000} -2,09 \, dT = 183\,170 - 2,09 \cdot 702$$

$$\Delta H_{1000} = 181\,703 \text{ J}$$

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{1000} \frac{-2,09}{T} \, dT = 160,68 - 2,09 \cdot 2,303 \lg \frac{1000}{298}$$

$$\Delta S_{1000} = 158,18 \text{ J K}^{-1}$$

Dies ergibt eine Grundreaktionsnutzarbeit von:

$$\Delta G_{0,1000} = 181\,703 - 1000 \cdot 158,18 = 23\,523$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt nach Gleichung (101):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_0}{19,146 \cdot T} = -\frac{23\,523}{19,146 \cdot 1000} = -1,2286$$

$$K_p = 0,059$$

Dies ergibt einen Druck des Kohlendioxids von

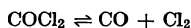
$$p_{\text{CO}_2} = 0,059 \cdot 101,3 = 5,98 \text{ kPa}$$

Der Druck des Kohlendioxids beträgt bei 1000 K 5,98 kPa.

● 194. Aufgabe

Bei einem Druck von 101,3 kPa beträgt der Dissoziationsgrad des Phosgens bei 553 °C 0,80 und bei 603 °C 0,91. Berechne die Reaktionsenthalpie für die Bildung des Phosgens aus Kohlenoxid und Chlor für dieses Temperaturintervall!

Lösung: Die Dissoziation des Phosgens erfolgt nach der Gleichung



Diese Reaktion entspricht der Gleichung (43). Die Dissoziationskonstante ist

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p$$

Wir berechnen die beiden Konstanten und können dann mit Gleichung (109) die Dissoziationsenthalpie ermitteln.

$$K_{p, 526} = \frac{0,8^2}{1 - 0,8^2} = \frac{0,64}{0,36} = 1,778$$

$$K_{p, 576} = \frac{0,91^2}{1 - 0,91^2} = \frac{0,8281}{0,1719} = 4,817$$

Für die Dissoziationsenthalpie erhalten wir:

$$\lg \frac{4,817}{1,778} = - \frac{\Delta H}{19,146} \left(\frac{1}{876} - \frac{1}{826} \right)$$

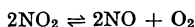
$$\Delta H = \frac{19,146 \cdot 876 \cdot 826}{50} \lg \frac{4,817}{1,778}$$

$$\Delta H = 119950 \text{ J}$$

Die Dissoziationsenthalpie beträgt 119950 J. Die Bildung des Phosgens ist der entgegengesetzte Vorgang zur Dissoziation. Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Phosgen aus Chlor und Kohlenmonoxid beträgt daher -119950 J .

• 195. Aufgabe

Welche Reaktionsenthalpie besitzt die Reaktion



bei 25°C , wenn die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Stickstoffdioxid aus Stickstoffoxid und Sauerstoff bei 230°C $6,8 \cdot 10^5$ beträgt?

Die individuellen chemischen Konstanten betragen für Stickstoffdioxid 3,5, für Stickstoffoxid 3,5 und für Sauerstoff 2,8.

Lösung: Wir lösen die Aufgabe mit der NERNSTSchen Näherungsgleichung (110). Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Stickstoffdioxid ist der reziproke Wert der Dissoziationskonstanten. Wir setzen die gegebenen Werte in Gleichung (110) ein:

$$\lg \frac{1}{6,9 \cdot 10^5} = - \frac{\Delta H_{298}}{19,146 \cdot 503} + 1,75 \lg 503 + (7,0 + 2,8 - 7,0)$$

$$- 5,8325 = - \frac{\Delta H_{298}}{19,146 \cdot 503} + 4,78 + 2,8$$

$$\Delta H_{298} = 13,4125 \cdot 19,146 \cdot 503$$

$$\Delta H_{298} = 129170 \text{ J}$$

Die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation von Stickstoffdioxid beträgt 129170 J. Dieses Ergebnis ist selbstverständlich nur eine Näherungslösung, da die Gleichung von NERNST nicht exakt gültig ist.

• 196. Aufgabe

Die Grundreaktionsnutzarbeit bei 25°C für die Reaktion



beträgt 256990 J und für die Reaktion



228830 J. Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



bei 25°C !

Lösung: Die Reaktion (III) ist die Differenz der beiden Reaktionen (I) und (II). Kohlendioxid zerfällt in Kohlenmonoxid und Sauerstoff (I). Im zweiten Schritt wird Wasserstoff durch den gebildeten Sauerstoff zu Wasser oxidiert (Umkehrung der Reaktion II).

Die Grundreaktionsnutzarbeit der Reaktion (III) muß daher die Differenz der beiden gegebenen Werte sein.

$$\Delta G_{\text{III}} = \Delta G_{\text{I}} - \Delta G_{\text{II}} = 256\,990 - 228\,830 = 28\,160$$

Damit können wir die Gleichgewichtskonstante berechnen.

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G_0}{19,146 \, T} = - \frac{28\,160}{19,146 \cdot 298} = -4,9356$$

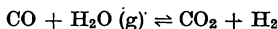
$$\lg K_p = 0,0644 - 5$$

$$K_p = 1,16 \cdot 10^{-5}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 25 °C $1,16 \cdot 10^{-5}$.

• 197. Aufgabe

Wie groß ist der relative und der maximale Fehler, der bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



mit Hilfe der Grundreaktionsnutzarbeit auftritt? Die Genauigkeit der Normalentropien ist $\pm 0,05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die der Standardenthalpien $\pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 25 °C und 101,3 kPa.

Lösung: Den Tabellen 12 und 13 (Anhang) entnehmen wir die folgenden Werte:

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹
CO ₂	-393,77	213,86
H ₂	0	130,75
H ₂ O (g)	-242,16	188,95
CO	-110,62	198,12

Die Gleichgewichtskonstante berechnen wir in der üblichen Weise

$$\Delta H_{298} = (-393,77) - (-110,62 - 242,16) = -40,99$$

$$\Delta S_{298} = (213,86 + 130,75) - (198,12 + 188,95) = -42,46$$

$$\Delta G_0 = -40\,990 + 298 \cdot 42,46 = -28\,337$$

$$\lg K_p = - \frac{-28\,337}{19,146 \cdot 298} = 4,9666$$

$$K_p = 9,26 \cdot 10^{-4}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt $9,3 \cdot 10^{-4}$.

Die Reaktionsenthalpie und -entropie sind Summen*und Differenzen von einzelnen Meßwerten. Der maximale Fehler ist in diesem Falle gleich der Summe der Meßfehler.

$$\Delta(\Delta H_{298}) = \pm 3 \cdot 0,1 = \pm 0,3$$

$$\Delta(\Delta S_{298}) = \pm 4 \cdot 0,05 = \pm 0,2$$

$$\Delta(\Delta G_0) = \pm (300 + 298 \cdot 0,2) = \pm 360$$

Wir differenzieren die Gleichung (101):

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G_0}{19,146 T} - \frac{d K_p}{2,303 K_p} = - \frac{d \Delta G_0}{19,146 T}$$

und ersetzen die Differentiale durch die Differenzen:

$$\frac{\Delta K_p}{K_p} = - \frac{\Delta (\Delta G_0)}{8,315 T}$$

Der errechnete Fehler der Grundreaktionsnutzarbeit wird eingesetzt.

$$\frac{\Delta K_p}{K_p} = \pm \frac{360}{8,315 \cdot 298} = \pm 0,15$$

Der relative Fehler der Gleichgewichtskonstanten beträgt $\pm 0,15$.

$$\Delta K_p = \pm 0,15 \cdot K_p = \pm 0,15 \cdot 9,3 \cdot 10^4$$

$$\Delta K_p = \pm 1,4 \cdot 10^4$$

Der maximale Fehler ist $\pm 1,4 \cdot 10^4$.

Aus der obigen Rechnung geht hervor, daß die Ermittlungen der Gleichgewichtskonstanten aus den tabellierten Standardenthalpien und -entropien mit einem erheblichen Fehler belastet sind. Die Genauigkeit wird aber mit steigender Temperatur zunehmen, wenn die Molwärmen der beteiligten Stoffe hinreichend genau bekannt sind, da die Reaktionstemperatur bei der Fehlerberechnung im Nenner steht.

3.2.4. Übungsaufgaben

Die Standardbildungsenthalpien bei 25 °C und 101,3 kPa und Standardentropien sind den Tabellen 12, 13, 14 und 15 zu entnehmen. Die Molwärmen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt und die konventionellen chemischen Konstanten in der Tabelle 16.

231. 120 kg Eis von -5°C sollen zum Schmelzen gebracht und dann auf 15°C erwärmt werden. Die spezifische Wärme des Eises beträgt $2,03 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die molare Schmelzwärme $6,016 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechne die Änderung der Entropie!

232. Wie ändert sich die Entropie von 1 mol Schwefeldioxid beim Erwärmen von 300 K auf 1000 K

a) bei konstantem Druck und

b) bei konstantem Volumen,

wenn die Molwärme $C_p = (32,24 + 22,2 \cdot 10^{-3} T - 3,48 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt?

233. Die molare Verdampfungsenthalpie des Wassers beträgt bei 0°C 45008 J mol^{-1} , bei 50°C 43124 J mol^{-1} und bei 100°C 40738 J mol^{-1} . Berechne die Verdampfungsentropien für diese Temperaturen! Die Dampfdrücke sind der Tabelle 6 zu entnehmen.
234. 5 kg Sauerstoff von 10^4 kPa und einem Volumen von 180 l sollen auf 100 kPa und 18000 l entspannt werden. Berechne die Änderung der Entropie!
235. In ein geschlossenes Gefäß mit 5000 g Wasser von 30°C wurden 1000 g Eis von -10°C eingefüllt. Die Schmelzwärme des Eises ist $333,56 \text{ J g}^{-1}$, die spezifische Wärme des Eises $2,031 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die des Wassers $4,187 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Berechne die Entropieänderung des Systems!
236. Berechne die molare Schmelzwärme des Eises bei -10°C und die Schmelzentropie bei der gleichen Temperatur unter Verwendung der Zahlenangaben in Übungsaufgabe 235!
237. 1 mol Stickstoff wird bei 25°C und $101,3 \text{ kPa}$ so lange erhitzt, bis sich sein Volumen bei konstantem Druck verdreifacht hat. Molwärme: $C_p = (27,21 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Berechne die Volumenarbeit und die Änderung der Entropie!
238. Der Dissoziationsdruck von Quecksilber(II)-oxid:

$$2\text{HgO (f)} \rightleftharpoons 2\text{Hg (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$$
 beträgt bei 420°C $51,6 \text{ kPa}$ und die Dissoziationsenthalpie $153,86 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechne die Reaktionsentropie für die gleiche Temperatur!
239. Wie ändert sich die Entropie und die Enthalpie beim Erwärmen von 1 kg Chlor von 0°C auf 500°C , wenn die Molwärme $C_p = (30,98 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt?
240. 100 g Quecksilber werden bei $101,3 \text{ kPa}$ bei 357°C verdampft. Die spezifische Verdampfungswärme beträgt $287,63 \text{ J g}^{-1}$. Berechne die Änderungen der Entropie, der Enthalpie, der freien Energie und der freien Enthalpie!
241. Berechne die Entropie von 1 mol Methan bei 500°C , wenn das Volumen konstant bleibt und die Entropie bei 25°C $186,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt! Die Molwärme bei konstantem Druck beträgt $C_p = (24,70 + 0,04 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (von 0°C bis 150°C) und $C_p = (31,40 + 0,021 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (von 150°C bis 500°C).
242. Berechne die Standardentropie des Benzoldampfes bei 25°C , wenn die Standardentropie des flüssigen Benzols $173,75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt! Verdampfungsenthalpie 33821 J mol^{-1} , Dampfdruck bei 25°C $12,51 \text{ kPa}$.
243. Berechne die Änderung der Entropie von 1 kg Luft von $1,5 \cdot 10^3 \text{ kPa}$ und 100 l , die bei der isothermen Expansion auf 100 kPa auftritt! Mittlere Molmasse der Luft 29 g mol^{-1} .
244. Die Dissoziationskonstante K_p des Iods beträgt bei 930°C $8,33 \cdot 10^{-2}$. Wie verläuft die Reaktion, wenn
 a) $p_1 = p_2 = 101,3 \text{ kPa}$
 b) $p_1 = 25,3 \text{ kPa}$, $p_2 = 76,0 \text{ kPa}$
 c) $p_1 = 10,3 \text{ kPa}$, $p_2 = 91,0 \text{ kPa}$
 betragen?
245. Feuchtes Silbercarbonat soll bei 110°C im Luftstrom getrocknet werden. Wie groß muß der Partialdruck des Kohlendioxids in der Luft sein, damit das Silber-

carbonat nicht in Silberoxid und Kohlendioxid zerfällt?

Die mittleren Molwärmen betragen:

Ag_2CO_3 : $111,37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; Ag_2O : $68,66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

CO_2 : $40,19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

246. Berechne die Änderungen der inneren Energie, der Enthalpie, der Entropie und der freien Enthalpie, wenn 10 mol Chlor isotherm bei 25°C von 1000 l auf 100 l komprimiert werden!

247. Berechne die Änderungen der thermodynamischen Funktionen U , H , S , G und W_v beim Verdampfen von 1 mol Benzol am Siedepunkt $80,2^\circ\text{C}$! Verdampfungsenthalpie $395,23 \text{ kJ kg}^{-1}$.

248. Berechne für die Darstellung von Ammoniak die Grundreaktionsnutzarbeit bei 25°C und 101,3 kPa!

249. Berechne im Anschluß an Übungsaufgabe 248 die Änderung der freien Enthalpie, wenn bei 101,3 kPa und 25°C Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 eingesetzt werden! Der Druck des Ammoniaks soll am Ende 101,3 kPa betragen.

250. Berechne für die Dissoziation des Wasserstoffs bei 1500 K und 101,3 kPa die Reaktionsenthalpie und die Änderung der freien Enthalpie! Molwärmen:

H_2 : $C_p = (27,21 + 0,0038 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

H : $C_p = 20,93 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

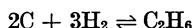
Berechne die Dissoziationskonstante des Wasserstoffs bei 2000 K!

251. Die Dissoziationskonstante des Distickstofftetroxids beträgt bei 400 K 47,29. Berechne den Dissoziationsgrad bei 300 K und 101,3 kPa, wenn die Reaktionsenthalpie der Gleichung

$$\Delta H = R(6191,6 + 1,75 T + 0,011 T^2 - 3,286 \cdot 10^{-5} T^3)$$

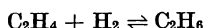
genügt!

252. Berechne den Partialdruck des Wasserstoffs bei einem Druck von 202,6 kPa bei 200°C für das Gleichgewicht:



Die mittleren Molwärmen betragen für Kohlenstoff $15,58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, für Wasserstoff $29,10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und für Ethan $71,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

253. Für die Reaktion



beträgt die Differenz der Molwärmen $(-28,34 + 0,031 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Berechne die Grundreaktionsnutzarbeit ΔG_0 und $\lg K_p$ als Funktion der Temperatur! Weiterhin ist für 800 K die Gleichgewichtskonstante und der Dissoziationsgrad von Ethan bei 101,3 kPa zu berechnen!

254. Der Dampfdruck von flüssigem Fluor genügt der Gleichung:

$$\lg p = -\frac{350,6}{T} + 7,885 \quad (p \text{ in kPa})$$

Berechne die Verdampfungsenthalpie!

255. Berechne den Dissoziationsgrad von Brom bei 1000 K und 101,3 kPa! Molwärmen:

Br_2 : $C_p = (30,98 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

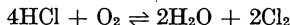
Br : $C_p = 20,93 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

256. Berechne für die Dissoziation des Chlorwasserstoffs bei 1000 K

a) die Dissoziationskonstante und

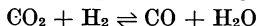
b) den Dissoziationsgrad bei einem Druck von 1013 kPa!

257. Eine Mischung von 4 mol Chlorwasserstoff, 1 mol Sauerstoff, 2 mol Wasserdampf und 2 mol Chlor wird bei 101,3 kPa auf 700 K erwärmt. Nach welcher Seite stellt sich das Gleichgewicht



ein, wenn die Gleichgewichtskonstante 40,8 beträgt? Wie groß ist die Reaktionsnutzarbeit?

258. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion

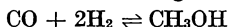


gilt die Gleichung

$$\lg K = -\frac{2192}{T} + 3,462 - 0,428 \lg T$$

Berechne die Reaktionsenthalpie bei 600 K!

259. Berechne die Gleichgewichtskonstante der Methanolsynthese



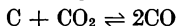
bei 101,3 kPa und 400 K! Molwärmen:

$$\text{CO}: C_p = (27,21 + 0,0042 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{H}_2: C_p = (27,21 + 0,0038 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{OH}: C_p = (18,97 + 0,1398 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

260. Die Gleichgewichtsmischung der Reaktion



hat bei 101,3 kPa folgende Zusammensetzung:

t in °C	Vol.-% CO	Vol.-% CO ₂
600	27,1	72,9
700	61,8	38,2

Berechne die Gleichgewichtskonstanten für 600 °C und 700 °C! Wie groß sind die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie zwischen 600 °C und 700 °C, wenn beide als konstant angesehen werden?

261. Die Reaktionsenthalpie der Dissoziation des Kohlendioxids in Kohlenmonoxid und Sauerstoff beträgt bei 101,3 kPa und 25 °C 566,31 kJ. Die Dissoziationskonstante bei 1200 K beträgt $3,276 \cdot 10^{-16}$. Berechne die Dissoziationskonstante bei 1400 K

a) angenähert nach Gleichung (109),

b) mit der NERNSTschen Näherungsgleichung (110) und

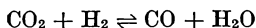
c) mit Gleichung (107), wenn die Molwärmen

für CO und O₂: $C_p = (27,21 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und

für CO₂: $C_p = (32,24 + 0,022 T - 3,48 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

betragen!

262. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



beträgt bei 800 K 0,247, bei 1000 K 0,719 und bei 1200 K 1,41. Berechne die Reaktionsentropie und die Reaktionsenthalpie bei 1000 K!

263. Berechne für die Darstellung von Ammoniak

- die Reaktionsenthalpie bei 25 °C,
- die Reaktionsenthalpie bei 400 °C,
- mit Gleichung (109) die Gleichgewichtskonstante bei 400 °C, wenn diese bei 500 °C $1,482 \cdot 10^{-5}$ beträgt und
- die Reaktionsentropie bei 400 °C!

Die Molwärmen betragen:

$$\text{NH}_3: C_p = (28,05 + 0,026 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{N}_2: C_p = (27,21 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{H}_2: C_p = (27,21 + 0,0038 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

264. Berechne den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten für die Darstellung von Schwefeltrioxid, wenn die Molwärmen

$$\text{für SO}_3: C_p = (18,84 + 0,067 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

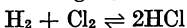
$$\text{für SO}_2: C_p = (32,24 + 0,022 T - 3,48 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ und}$$

$$\text{für O}_2: C_p = (26,21 + 1,15 \cdot 10^{-2} T - 3,22 \cdot 10^{-6} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

betragen!

265. Die Neutralisationsenthalpie beträgt bei 20 °C $-57,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der pH-Wert 7,0. Berechne die Neutralisationsentropie!

266. Berechne $\lg K_p$ als Funktion der Temperatur für die Reaktion



unter der Annahme, daß die Molwärmen (s. Tabelle 11) sich in dem Temperaturintervall zwischen 25 °C und T nicht ändern,

- nach Gleichung (101) und
- angenähert nach Gleichung (110)!

267. Berechne im Anschluß an Übungsaufgabe 266 die Gleichgewichtskonstanten bei 600 K, die sich aus den beiden abgeleiteten Gleichungen ergeben!

268. Bei der Isomerisierung kann n-Pentan in Isopentan und Tetramethylmethan übergehen. Die freien Bildungsenthalpien $\Delta G_B (= \Delta H_B - T\Delta S)$ der drei Isomeren betragen bei 700 K:

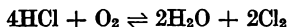
$$\text{n-Pentan} \quad -193,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Isopentan} \quad 189,20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Tetramethylmethan} \quad 202,89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Berechne die Zusammensetzung des Isomerengemisches bei 700 K in Mol-%!

269. Berechne für den DEACON-Prozeß



die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C und 101,3 kPa in der Gasphase!

70. Berechne im Anschluß an Übungsaufgabe 269 die Gleichgewichtskonstante bei 1000 K

a) nach Gleichung (110) und

b) nach Gleichung (101), wenn die Molwärmen den Gleichungen:

$$\text{HCl: } C_p = (27,21 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{O}_2: C_p = (27,21 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O: } C_p = (34,12 + 0,002 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Cl}_2: C_p = (30,98 + 0,004 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

genügen!

4. Elektrochemie

4.1. Elektromotorische Kräfte

4.1.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Normalpotential	e_0	V
Einzelpotential	e	V
elektromotorische Kraft	E	V
Katoden- und Anodenpotential	e_K, e_A	V
elektrische Arbeit	W_{el}	Wh
FARADAYsche Konstante	F	Ah val ⁻¹
Temperatur	t	°C
absolute Temperatur	T	K
Ladungsänderung	z	val mol ⁻¹
Aktivität	a	mol l ⁻¹
Molarität	c	mol l ⁻¹
Aktivitätskoeffizient	f_a	—
Gleichgewichtskonstante	K_c, K_A	—
Löslichkeitsprodukt	L	—
Ionenprodukt des Wassers	K_w	—
pH-Wert	pH	—
Reaktionsenthalpie	ΔH	J
freie Reaktionsenthalpie,		
Reaktionsnutzarbeit	ΔG	J
Bildungsenthalpie	ΔH_B	J mol ⁻¹
Reaktionsentropie	ΔS	JK ⁻¹
Grundreaktionsnutzarbeit	ΔG_0	J

4.1.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Ein galvanisches Element oder eine galvanische Kette besteht aus zwei Halbelementen, die durch einen Stromschlüssel oder ein Diaphragma so miteinander verbunden werden, daß zwischen beiden eine Ionenwanderung erfolgen kann. Jedes Halbelement ist aus einer Lösung und einer Elektrode aufgebaut. Das Potential der Elektrode muß von der Aktivität der Lösung abhängig sein. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, der Katode und der Anode, nennt man elektromotorische Kraft (EMK), Ur- oder Zellspannung.

$$E = e_K - e_A \quad (111)$$

Die Katode ist die Elektrode mit dem größeren Potential. An der Katode erfolgen stets Reduktionsvorgänge. Kationen werden abgeschieden oder Nichtmetalle gehen als Anionen in Lösung.

Die Anode ist die Elektrode mit dem kleineren Potential. An der Anode erfolgen stets Oxydationsvorgänge. Anionen werden abgeschieden oder Metalle gehen als Kationen in Lösung.

Das Katoden- und Anodenpotential, auch Galvanispannung genannt, genügt der NERNSTschen bzw. PETERSschen Gleichung:

$$a \text{ Red.} \rightleftharpoons b \text{ Ox.} + z \ominus$$

$$e = e_0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox.}]^b}{[\text{Red.}]^a} \quad (112)$$

Der Faktor vor dem Logarithmus beträgt:

bei 15 °C 0,057/z,

bei 20 °C 0,058/z und

bei 25 °C 0,059/z.

Die Standardpotentiale e_0 der wichtigsten Halbelemente sind in den Tabellen 17, 18, 19 und 20 im Anhang zusammengestellt.

Die in der NERNSTschen Gleichung enthaltenen Ausdrücke [Ox.] und [Red.] sind die Aktivitäten der Oxydations- bzw. Reduktionsmittel. Vorkommende Koeffizienten in der chemischen Gleichung des potentialbildenden Vorganges erscheinen in Gleichung (112) als Exponenten. Für das Lösungsmittel und die kondensierten Phasen (Metalle, Niederschläge usw.) ist der Molenbruch als Konzentrationsmaß zu verwenden. Bei reinen Stoffen ist dieser gleich 1. Bei stark verdünnten Lösungen kann man die Aktivitäten durch die Molaritäten ersetzen, da dann der Aktivitätskoeffizient annähernd 1 beträgt. Bei Gasen wird der Partialdruck p_i in 101,325 kPa eingesetzt, d. h. der gemessene Partialdruck ist jeweils mit dem Umrechnungsfaktor 101,325 kPa zu dividieren.

Die elektrische Arbeit, die von einem galvanischen Element geleistet wird, beträgt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$\Delta G = W_{el} = -zFE \quad (113)$$

F ist die FARADAYSche Konstante, die 26,8 Ah val⁻¹ oder 96490 As val⁻¹ beträgt. Für die Grundreaktionsnutzarbeit ΔG_0 erhalten wir:

$$\Delta G_0 = -zFE_0 = -zF(e_{0,K} - e_{0,A})$$

Mit Gleichung (101) können wir aus den Standardpotentialen die Gleichgewichtskonstante K_a berechnen:

$$\lg K_a = \frac{e_{0,K} - e_{0,A}}{0,058} \cdot z \quad (\text{bei } 20^\circ\text{C, } e_0 \text{ in V})$$

Die elektromotorische Kraft ist abhängig von der Temperatur. Es gilt dafür die Gleichung:

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (114)$$

Für kleine Temperaturintervalle kann man den Differentialquotienten durch den

Differenzenquotienten ersetzen. Mit Gleichung (114) kann man die Reaktionsenthalpie von elektrochemischen Reaktionen durch EMK-Messung ermitteln. Diese Methode ist sehr genau und besser als die Messung auf kalorimetrischem Wege.

Die EMK-Messung (Potentiometrie) dient vor allem zur Bestimmung der Aktivität einer Lösung. In diesem Falle muß das Potential der zweiten Elektrode bekannt sein. Man verwendet zur Lösung dieser Aufgaben Bezugs Elektroden. Dies sind Halbelemente mit bekanntem Einzelpotential.

Wasserstoffelektrode: $e = -0,058 \text{ pH}$ (bei 20°C , e in V)

Kalomelektrode: $e = 0,2690 - 0,058 \lg a_{\text{Cl}^-}$ (bei 20°C , e in V)

bei 20°C : $0,1 \text{ N Kalomelektrode } e = 0,3338 \text{ V}$

$1 \text{ N Kalomelektrode } e = 0,2814 \text{ V}$

gesättigte Kalomelektrode $e = 0,2450 \text{ V}$

Silberchloridelektrode: $e = 0,2222 - 0,058 \lg a_{\text{Cl}^-}$ (bei 20°C , e in V)

bei 20°C : $0,1 \text{ N Silberchloridelektrode } e = 0,2867 \text{ V}$

$1 \text{ N Silberchloridelektrode } e = 0,2346 \text{ V}$

gesättigte Silberchloridelektrode $e = 0,1958 \text{ V}$

Der pH-Wert wäßriger Lösungen wird vorwiegend durch EMK-Messung ermittelt. Bei Verwendung von Antimon-, Wismut- oder Glaselektroden muß man diese vorher eichen, und durch Vergleich des gemessenen EMK-Wertes mit dieser Eichkurve wird der pH-Wert bestimmen. Bei einer Glaselektrode ist eine Berechnung möglich, wenn das Asymmetriepotential und die Elektrodenfunktion bekannt sind.

Für das Einzelpotential einer Chinhydronelektrode gilt die Gleichung:

$$e = 0,7027 - 0,058 \text{ pH} \quad (\text{bei } 20^\circ\text{C}, e \text{ in V}) \quad (115)$$

Das Standardpotential beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur t

$$e_0 = 0,7175 - 0,00074 t \quad (e_0 \text{ in V}, t \text{ in } ^\circ\text{C})$$

Bei allen EMK-Messungen muß man darauf achten, daß keine Diffusionspotentiale auftreten. Deshalb benutzt man Stromschlüssel, die mit einem Elektrolyten gefüllt sind, dessen Kationen und Anionen angenähert die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen (z. B. Kaliumchlorid, Ammoniumnitrat).

4.1.3. Rechenaufgaben

• 198. Aufgabe

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde eine Lösung mit Chinhydron gesättigt und die EMK gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode gemessen. Sie betrug bei 20°C $0,3425 \text{ V}$. Wie groß ist der pH-Wert der Lösung?

Lösung: Die EMK ist die Differenz zwischen dem Katoden- und dem Anodenpotential. Die Katode ist die Elektrode mit dem größeren (d. h. positiveren) Potential. Das Potential der gesättigten Kalomelektrode beträgt $0,2450 \text{ V}$ und ist damit

kleiner als das der Chinhydronelektrode (Gleichung 115). Die Chinhydronelektrode ist somit die Katode.

$$E = e_K - e_A$$

Wir setzen die gegebenen Werte in Gleichung (115) ein.

$$0,3425 = 0,7027 - 0,058 \text{ pH} - 0,2450$$

$$0,058 \text{ pH} = 0,7027 - 0,2450 - 0,3425$$

$$\text{pH} = \frac{0,1152}{0,058}$$

$$\text{pH} = 1,99$$

Der pH-Wert der Lösung ist 1,99.

Würde man Katode und Anode verwechseln, so ergäbe sich folgendes Bild.

$$0,3425 = 0,2450 - (0,7027 - 0,058 \text{ pH})$$

$$0,058 \text{ pH} = 0,7027 + 0,3425 - 0,2450$$

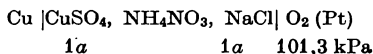
$$\text{pH} = \frac{0,8002}{0,058}$$

$$\text{pH} = 13,79$$

Wir erhalten einen pH-Wert von 13,79. Dieses Ergebnis muß falsch sein, da die Chinhydronelektrode nur in dem pH-Bereich von 0 bis 8 eingesetzt werden darf. Im alkalischen Medium reagiert Hydrochinon als Säure, das Elektrodenpotential genügt nicht mehr der Gleichung (115).

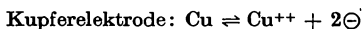
• 199. Aufgabe

Berechne die EMK der galvanischen Kette



bei 20 °C! Welche chemische Reaktion findet bei Stromfluß statt?

Lösung: Wir haben hier eine Kupfer- und eine Sauerstoffelektrode vor uns, die durch einen Stromschlüssel, der mit Ammoniumnitrat gefüllt ist, verbunden sind. Zur Berechnung der EMK müssen wir wissen, welche der beiden Elektroden die Katode und welche die Anode ist. Dies erkennen wir sehr leicht aus den Einzelpotentialen.



Die Aktivität der Lösung ist 1 mol l⁻¹. Das Einzelpotential ist somit gleich dem Standardpotential.

$$e = e_0 = 0,35 \text{ V}$$



In der NERNSTschen Gleichung werden nur die Hydroxidionen berücksichtigt, da der Druck des Sauerstoffs 101,3 kPa beträgt und der Molenbruch des Wassers praktisch 1 ist.

$$e = e_0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \lg \frac{1}{\alpha_{OH^-}}$$

Die Hydroxidionenaktivität erscheint im Nenner, da die Hydroxidionen in dem potentialbildenden Vorgang das Reduktionsmittel darstellen. Das Standardpotential des Sauerstoffs ist + 0,40 V. Die Ladungsänderung ist 1 val mol⁻¹ und die Aktivität der Hydroxidionen in einer 1 a Natriumchlorid-Lösung 10⁻⁷ mol⁻¹. Eine Natriumchloridlösung reagiert neutral, der pH-Wert ist bei 20 °C 7,0, die Aktivitäten der Wasserstoff- und der Hydroxidionen haben somit den obigen Wert.

$$e = 0,40 + 0,058 \lg \frac{1}{10^{-7}}$$

$$e = 0,40 + 0,058 \cdot 7$$

$$e = 0,806 \text{ V}$$

Die Sauerstoffelektrode besitzt das positivere Potential, sie ist somit die Katode.

$$E = e_K - e_A$$

$$E = 0,806 - 0,35$$

$$E = 0,456 \text{ V}$$

Die EMK der galvanischen Kette beträgt 0,456 V,

Die Kupferelektrode bildet die Anode, es wird somit Kupfer oxydiert und bildet dabei Kupferionen, die mit den gebildeten Hydroxidionen Kupferhydroxid ergeben.



• 200. Aufgabe

Eine Chlorwasserstoffsäure wird bei 20 °C mit Natronlauge zur Konzentrationsbestimmung titriert. Als Elektrode verwendet man eine Chinhydroelektrode und eine 1 N Kalomelelektrode. Berechne das Umschlagspotential!

Lösung: Das Umschlagspotential ist die EMK, die am Äquivalenzpunkt der Titration herrscht. Bei der Titration einer Chlorwasserstoffsäure mit Natronlauge bildet sich Natriumchlorid. Am Äquivalenzpunkt beträgt der pH-Wert 7,0, da die Lösung neutral reagiert. Für die EMK erhalten wir:

$$E = e_K - e_A$$

$$E = 0,7027 - 0,058 \text{ pH} - 0,2814$$

$$E = 0,7027 - 0,058 \cdot 7 - 0,2814$$

$$E = 0,0153 \text{ V}$$

Das Umschlagspotential beträgt 0,0153 V.

• 201. Aufgabe

Führe die gleiche Berechnung wie in der 200. Aufgabe für die Titration einer 0,1 N Ammoniaklösung mit Chlorwasserstoffsäure durch! $K_{a, \text{NH}_3} = 1,79 \cdot 10^{-5}$
 $K_w = 10^{-14}$. Die Volumenänderung soll nicht berücksichtigt werden.

Lösung: Am Äquivalenzpunkt dieser Titration liegt eine 0,1 N Ammoniumchloridlösung vor, deren pH-Wert infolge Hydrolyse kleiner als 7 sein muß. Mit Gleichung (63) können wir die Wasserstoffionenaktivität berechnen.

$$a_{H^+} = \sqrt{\frac{K_w c}{K_e}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 7,47 \cdot 10^{-6}$$

Dies ergibt einen pH-Wert von:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 7,47 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = -(0,87 - 6)$$

$$pH = 5,13$$

Der pH-Wert der 0,1 N Ammoniumchloridlösung ist 5,13.

Die EMK am Äquivalenzpunkt der Titration beträgt somit:

$$E = 0,7027 - 0,058 \, pH - 0,2814$$

$$E = 0,7027 - 0,058 \cdot 5,13 - 0,2814$$

$$E = 0,1238 \, V$$

Das Umschlagspotential beträgt 0,1238 V.

● 202. Aufgabe

Berechne die Wasserstoffionenkonzentration einer unbekannten Lösung, wenn mit einer symmetrischen Glaselektrodenkette bei 20°C eine EMK von 0,178 V gemessen wurde! Das Asymmetriepotential wurde bereits berücksichtigt. Die Vergleichslösung hat eine Wasserstoffionenkonzentration von $1,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$.

Lösung: Bei der pH-Messung mit einer Glaselektrode benutzt man als Bezugs- und Ableitungselektrode Kalomelektroden. Sind beide gleich, spricht man von einer symmetrischen Kette. Die Einzelpotentiale der beiden Kalomelektroden werden sich gegenseitig aufheben, die EMK dieser Kette ist nur abhängig von der Differenz der beiden pH-Werte innerhalb und außerhalb der Glaselektrode.

Taucht eine Glaselektrode in eine Lösung, die den gleichen pH-Wert wie die Bezugslösung besitzt, so müßte die EMK bei einem symmetrischen Aufbau Null betragen. Tatsächlich beobachtet man aber eine Potentialdifferenz, die man Asymmetriepotential nennt und die bei jeder Messung berücksichtigt werden muß. Die Ursache dieses Potentials liegt in der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Glaselektrode innen und außen.

Die EMK einer Glaselektrode beträgt bei dieser Anordnung:

$$E = 0,058 (pH_1 - pH_2)$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$0,178 = 0,058 (-\lg a_{H^+} + \lg 1,25 \cdot 10^{-10})$$

$$3,069 = -\lg a_{H^+} + (0,097 - 10)$$

$$\lg a_{H^+} = -3,069 - 9,903$$

$$\lg a_{\text{H}^+} = -12,972 = 0,028 - 13$$

$$a_{\text{H}^+} = 1,07 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1}$$

Diese Aufgabe hat aber noch eine 2. Lösung. Setzen wir die bekannte Lösung als Nr. 1 ein, erhalten wir:

$$0,178 = 0,058 (-\lg 1,25 \cdot 10^{-10} + \lg a_{\text{H}^+})$$

$$3,069 = -(0,097 - 10) + \lg a_{\text{H}^+}$$

$$\lg a_{\text{H}^+} = 3,069 - 9,903$$

$$\lg a_{\text{H}^+} = -6,834 = 0,166 - 7$$

$$a_{\text{H}^+} = 1,47 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

Eine eindeutige Lösung der Aufgabe ist nur möglich, wenn bekannt ist, welche der beiden Elektroden die Katode und welche die Anode ist. Durch pH-Papier kann man den angenäherten Wert ermitteln und dann die Aufgabe lösen. Bei kleinen pH-Differenzen zwischen den beiden Lösungen versagt dieses Verfahren, man muß dann die Stromrichtung ermitteln.

● 203. Aufgabe

Die Genauigkeit bei der Bestimmung des pH-Wertes mit der Chinhydronelektrode beträgt $\pm 0,02$ pH-Einheiten. Als Bezugselektrode soll eine gesättigte Kalomелеlektrode dienen. Welchen absoluten Fehler darf man bei der EMK-Messung höchstens machen, um diese Genauigkeit zu erreichen?

Lösung: Die EMK dieser Meßkette beträgt:

$$E = e_K - e_A$$

$$E = 0,7027 - 0,058 \text{ pH} - 0,2450$$

$$E = 0,4577 - 0,058 \text{ pH}$$

Zur Fehlerberechnung differenzieren wir diese Gleichung nach dem pH-Wert:

$$\frac{dE}{d\text{pH}} = -0,058$$

Wir ersetzen die Differentiale durch die Differenzen:

$$\Delta E = -0,058 \Delta \text{pH}$$

$$\Delta E = \pm 0,058 \cdot 0,02$$

$$\Delta E = \pm 0,0012 \text{ V}$$

Der Meßfehler der EMK darf höchstens $\pm 1,2 \text{ mV}$ betragen.

In dieser Fehlerbetrachtung sind die Diffusionspotentiale nicht berücksichtigt worden. In der Regel werden sie die Meßgenauigkeit entscheidend beeinflussen.

● 204. Aufgabe

Die Aktivitätskoeffizienten einer $0,1 \text{ M}$ Kupfer(II)-chloridlösung und einer $0,01 \text{ M}$

Nickelchloridlösung betragen 0,518 bzw. 0,753. Berechne die EMK eines Kupfer-Nickel-Elementes mit obigen Konzentrationen bei 20 °C!

Lösung: Die galvanische Kette hat folgenden Aufbau:

	Cu CuCl ₂ , KCl,	NiCl ₂ Ni
	0,1 M	0,1 M
f_A :	0,518	0,753
e_0 :	+0,35 V	−0,23 V

Die Kupferelektrode hat das größere Potential, sie ist somit die Katode, die Nickelelektrode ist die Anode.

Die EMK der Kette ist:

$$E = e_K - e_A$$

$$E = (0,35 + 0,029 \lg a_{\text{Cu}^{++}}) - (-0,23 + 0,029 \lg a_{\text{Ni}^{++}})$$

$$E = (0,35 + 0,029 \lg 0,1 \cdot 0,518) - (-0,23 + 0,029 \lg 0,01 \cdot 0,753)$$

$$E = 0,58 + 0,029 (-1,286 + 2,123)$$

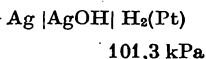
$$E = 0,58 + 0,024$$

$$E = 0,604 \text{ V}$$

Die EMK der galvanischen Kette ist 0,604 V.

• 205. Aufgabe

Berechne das Löslichkeitsprodukt von Silberhydroxid, wenn bei 20 °C die Kette



die EMK 1,162 V besitzt!

Lösung: Die Kette besteht aus einer Silber- und einer Wasserstoffelektrode. Das Einzelpotential der Silberelektrode ist:

$$e_{\text{Ag}} = e_0 + 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,81 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Für die Wasserstoffelektrode müssen wir zunächst die Aktivität der Wasserstoffionen berechnen. Nach dem Ionenprodukt des Wassers gilt:

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}}$$

Die Hydroxidionenaktivität können wir aus dem Löslichkeitsprodukt des Silberhydroxids entnehmen.

$$L = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{L}{a_{\text{Ag}^+}}$$

Wir setzen diesen Ausdruck in das Ionenprodukt des Wassers ein.

$$a_{H^+} = \frac{K_w a_{Ag^+}}{L}$$

Die Silberelektrode ist die Katode, die Wasserstoffelektrode die Anode.

$$E = e_K - e_A$$

$$1,162 = (0,81 + 0,058 \lg a_{Ag^+}) - \left(0,058 \lg \frac{K_w a_{Ag^+}}{L} \right)$$

$$0,352 = 0,058 \lg \frac{L}{K_w}$$

$$\frac{0,352}{0,057} = \lg L - \lg K_w$$

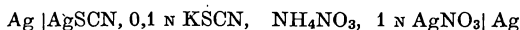
$$\lg L = 6,069 - 14 = 0,069 - 8$$

$$L = 1,17 \cdot 10^{-8}$$

Das Löslichkeitsprodukt des Silberhydroxids ist $1,17 \cdot 10^{-8}$.

• 206. Aufgabe

Berechne die EMK der galvanischen Kette



$$\text{ges. Lsg. } f_a = 0,771$$

$$f_a = 0,39$$

bei 20 °C, wenn das Löslichkeitsprodukt $1,16 \cdot 10^{-12}$ beträgt!

Lösung: Die beiden Elektroden dieser Kette unterscheiden sich in der Aktivität der Silberionen. Es handelt sich somit um eine Konzentrationskette. Die Aktivität der rechten Lösung ist größer, sie ist damit die Katode. Bei einem Metall ist das Potential um so positiver, je größer die Aktivität ist. Bei einem Nichtmetall sind die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Die Silberionenaktivität der linken Lösung ist mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes zu ermitteln.

$$a_{Ag^+} = \frac{L}{a_{SCN^-}}$$

$$a_{Ag^+} = \frac{1,16 \cdot 10^{-12}}{0,1 \cdot 0,771}$$

Damit sind wir in der Lage, die EMK der Kette zu berechnen.

$$E = e_K - e_A$$

$$E = (0,81 + 0,058 \lg 1 \cdot 0,39) - \left(0,81 + 0,058 \cdot \lg \frac{1,16 \cdot 10^{-12}}{0,1 \cdot 0,771} \right)$$

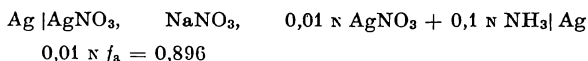
$$E = 0,058 \lg \frac{0,39 \cdot 0,1 \cdot 0,771}{1,16 \cdot 10^{-12}}$$

$$E = 0,604 \text{ V}$$

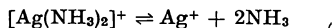
Die EMK beträgt 0,604 V.

● 207. Aufgabe

Die EMK der galvanischen Kette



beträgt bei 20 °C 0,2848 V. Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:



Lösung: Aus der bekannten EMK berechnen wir die Silberionenaktivität der rechten Lösung.

$$E = e_K - e_A$$

$$0,2848 = (0,81 + 0,058 \lg 0,01 \cdot 0,896) - (0,81 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+})$$

$$0,2848 = 0,058 \lg \frac{8,96 \cdot 10^{-3}}{a_{\text{Ag}^+}}$$

$$\lg a_{\text{Ag}^+} = - \frac{0,2848}{0,058} + (0,9523 - 3)$$

$$\lg a_{\text{Ag}^+} = -6,9580 = 0,0420 - 7$$

$$a_{\text{Ag}^+} = 1,102 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

Die Silberionenaktivität in der rechten Lösung beträgt $1,102 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Die Aktivität des Silberdiamminions beträgt somit angenähert $0,01 \text{ mol l}^{-1}$. Der Aktivitätskoeffizient des Komplexions soll 1 betragen.

Für die Konzentration des Ammoniaks erhalten wir die Gleichung:

$$[\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,1$$

$$[\text{NH}_3] = 0,1 - 2(0,01) = 0,08$$

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$K_c = \frac{1,102 \cdot 10^{-7} \cdot 0,08^2}{0,01}$$

$$K_c = 7,05 \cdot 10^{-8}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt $7,05 \cdot 10^{-8}$.

● 208. Aufgabe

Die Aktivitätskoeffizienten von Kaliumchlorid betragen für eine 1 N Lösung 0,611 und für eine 0,1 N Lösung 0,771. Berechne das Einzelpotential einer 0,1 N Kalomel-elektrode bei 20 °C, wenn eine 1 N Kalomelelektrode das Potential 0,2814 V besitzt!

Lösung: Das Einzelpotential der Kalomelelektrode beträgt

$$e = e_0 - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Wir setzen die Werte für eine 1 N und eine 0,1 N Kalomelektrode ein:

$$e_1 = e_0 - 0,058 \lg 1 \cdot 0,611 = 0,2814$$

$$e_{0,1} = e_0 - 0,058 \lg 0,1 \cdot 0,771$$

Wir subtrahieren die beiden Gleichungen und lösen nach der gesuchten Größe auf.

$$e_{0,1} - e_1 = -0,058 \lg 0,1 \cdot 0,771 + 0,058 \lg 0,611$$

$$e_{0,1} = 0,2814 + 0,058 \lg \frac{0,611}{0,0771}$$

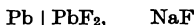
$$e_{0,1} = 0,2814 + 0,0521$$

$$e_{0,1} = 0,3335 \text{ V}$$

Das Einzelpotential einer 0,1 N Kalomelektrode beträgt 0,3335 V.

• 209. Aufgabe

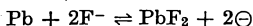
Berechne das Löslichkeitsprodukt des Bleifluorids bei 20°C, wenn das Standardpotential der Elektrode



ges. Lsg.

−0,35 V beträgt! Standardpotential für Pb/Pb⁺⁺: −0,125 V.

Lösung: Der potentialbildende Vorgang ist:



Das Einzelpotential beträgt:

$$e = e_0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{1}{a_{\text{F}^2}}$$

$$e = -0,35 - 0,058 \lg a_{\text{F}^-}$$

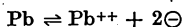
Nach dem Löslichkeitsprodukt ist die Aktivität der Fluoridionen:

$$a_{\text{F}^-} = \sqrt{\frac{L}{a_{\text{Pb}^{++}}}}$$

Für das Einzelpotential erhalten wir somit:

$$e = -0,35 - 0,029 \lg \frac{L}{a_{\text{Pb}^{++}}} \quad (\text{I})$$

Das Potential dieser Elektrode muß aber genauso groß sein wie das Potential einer Bleielektrode mit gleicher Bleiionenaktivität.



$$e = -0,125 + 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{++}} \quad (\text{II})$$

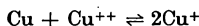
Die beiden Potentiale (I) und (II) setzen wir gleich und berechnen das Löslichkeitsprodukt.

$$\begin{aligned}
-0,35 - 0,029 \lg \frac{L}{a_{\text{Pb}^{++}}} &= -0,125 + 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{++}} \\
-0,029 \lg L + 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{++}} &= 0,225 + 0,029 \lg a_{\text{Pb}^{++}} \\
\lg L &= -\frac{0,225}{0,029} \\
\lg L &= -7,7586 = 0,2414 - 8 \\
L &= 1,74 \cdot 10^{-8}
\end{aligned}$$

Das Löslichkeitsprodukt von Bleifluorid beträgt $1,74 \cdot 10^{-8}$.

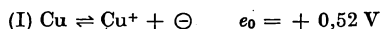
• 210. Aufgabe

Berechne die Gleichgewichtskonstante bei 20 °C für die Reaktion

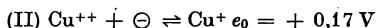


und die Konzentration der beiden Ionenarten im Gleichgewicht, wenn man von 10^{-4} mol l⁻¹ Kupfersulfat ausgeht!

Lösung: Die obige Reaktion kann man in zwei Teilschritte zerlegen. Kupfer geht als Kupfer(I)-ion in Lösung und gibt dabei 1 Elektron ab.



Dieses Elektron reduziert ein Kupfer(II)-ion:



Zwischen beiden Vorgängen besteht eine Potentialdifferenz, die gleich der EMK der Reaktion ist. Der treibende Vorgang jeder elektrochemischen freiwilligen Reaktion ist das Bestreben nach dem Ausgleich der beiden Potentiale. Im Gleichgewichtszustand ist die Potentialdifferenz gleich Null. Die beiden Einzelpotentiale sind gleich groß. Die Gleichgewichtskonstante beträgt:

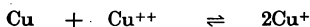
$$\lg K_a = \frac{e_{0,K} - e_{0,A}}{0,058} z$$

$$\lg K_a = \frac{0,17 - 0,52}{0,058} = -6,0345 = 0,9655 - 7$$

$$K_a = 9,24 \cdot 10^{-7}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt $9,24 \cdot 10^{-7}$.

Zur Berechnung der Gleichgewichtsaktivitäten nehmen wir an, daß bis zur Erreichung des Gleichgewichtes x mol Kupfer(II)-ionen reduziert worden sind und sich dabei $2x$ mol Kupfer(I)-ionen gebildet haben.



$$\text{Im Gleichgewicht:} \quad (10^{-4} - x) \quad 2x$$

Wir setzen diese Werte in das Massenwirkungsgesetz ein:

$$\frac{(2x)^2}{10^{-4} - x} = 9,24 \cdot 10^{-7}$$

$$x^2 + 2,31 \cdot 10^{-7} x = 2,31 \cdot 10^{-11}$$

$$x = 4,7 \cdot 10^{-6}$$

Die Konzentration der Kupfer(I)-ionen beträgt $2x$, d. h. $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und die der Kupfer(II)-ionen $9,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

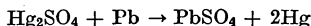
• 211. Aufgabe

Die galvanische Kette



besitzt bei 25°C die EMK $0,9647 \text{ V}$. Die Lösungen sind gesättigt. Der Temperaturkoeffizient beträgt $+1,74 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$. Berechne die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsnutzarbeit!

Lösung: Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie mit Hilfe von EMK-Werten dient die Gleichung (114). Der Differentialquotient dE/dT ist der Temperaturkoeffizient der EMK. In der galvanischen Kette spielt sich folgende Reaktion ab:



Quecksilber(I)-ionen werden reduziert und Blei oxydiert. Die Ladungsänderung beträgt 2 val mol^{-1} .

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\Delta H = -2 \cdot 96490 (0,9647 - 298 \cdot 1,74 \cdot 10^{-4})$$

$$\Delta H = -2 \cdot 96490 \cdot 0,9129$$

$$\Delta H = -176170 \text{ J}$$

Die Reaktionsnutzarbeit genügt der Gleichung (113):

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96490 \cdot 0,9647$$

$$\Delta G = -186170 \text{ J}$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt -176170 J und die Reaktionsnutzarbeit -186170 J .

• 212. Aufgabe

Die EMK der galvanischen Kette

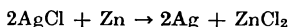


$$0,1 \text{ M} \quad \text{ges. Lsg.}$$

$$f_a = 0,50$$

beträgt bei 0°C $1,015 \text{ V}$ und bei 25°C $1,005 \text{ V}$. Berechne die Reaktionsenthalpie bei 25°C , wenn angenommen wird, daß der Temperaturkoeffizient der EMK zwischen 0°C und 25°C konstant ist!

Lösung: Zunächst überlegen wir uns, welche Reaktion bei Stromfluß stattfinden wird. Silber hat ein wesentlich größeres Potential als Zink. Die Silberelektrode ist die Katode. Es werden Silberionen reduziert und Zink oxydiert.



Der Temperaturkoeffizient der EMK beträgt:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{1,005 - 1,015}{298 - 273}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (114) ein:

$$\Delta H = -2 \cdot 96490 \cdot 10^{-3} (1,005 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot 298)$$

$$\Delta H = -2 \cdot 96490 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1242$$

$$\Delta H = -216,95 \text{ kJ}$$

Die Reaktionsenthalpie beträgt $-216,95 \text{ kJ}$

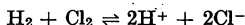
• 213. Aufgabe

Berechne die Standardpotentiale bei 25°C für die beiden Halogene Chlor und Brom aus folgenden thermodynamischen Daten:

	ΔH_{298} in kJ mol^{-1}	ΔS_{298} in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Cl_2	0	223,24
Cl^-	-165,80	56,52
Br_2	0	154,07
Br^-	-119,74	82,48
H_2	0	130,75
H^+	0	0

Lösung: Die Standardbildungsenthalpien und die Standardentropien von Ionen haben das Wasserstoffion als Grundlage. Sie gelten für 1 M Lösungen und ideales Verhalten, d. h., der Aktivitätskoeffizient beträgt 1.

Zu a) Zur Berechnung des Standardpotentials von Chlor betrachten wir die Reaktion



Diese Reaktion findet in der galvanischen Kette:



statt. Die EMK dieser Kette ist gleich der Differenz zwischen dem Potential der Chlorelektrode und der Wasserstoffelektrode.

$$E = e_{\text{Cl}} - e_{\text{H}}$$

Nehmen wir an, daß die Aktivitäten der beiden Ionenarten gleich 1 sind, so ist das Potential der Chlorelektrode gleich dem Standardpotential, und das Potential der

Wasserstoffelektrode ist gleich Null. Die EMK dieser Kette ist somit gleich dem Standardpotential des Chlors.

$$E = e_{0,\text{Cl}}$$

Die EMK können wir aus den thermodynamischen Daten berechnen.

$$\Delta S = 2 \cdot 56,52 - (130,75 + 223,24) = -240,95$$

$$\Delta H = -2 \cdot 165,80 = -331,6$$

$$\Delta G = -331\,600 - 298 \cdot (-240,95) = -259\,800$$

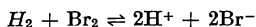
Die EMK beträgt nach Gleichung (113):

$$E = -\frac{\Delta G}{z F} = -\frac{-259\,800}{2 \cdot 96\,490}$$

$$E = e_{0,\text{Cl}} = 1,35 \text{ V}$$

Das Standardpotential des Chlors beträgt bei 25 °C + 1,35 V.

Zu b) Die gleiche Rechnung für Brom ergibt:



$$\Delta S = 2 \cdot 82,48 - (130,75 + 154,07) = -119,86$$

$$\Delta H = -2 \cdot 119,74 = -239,48$$

$$\Delta G = -239\,480 - 298 \cdot (-119,86) = -203\,760$$

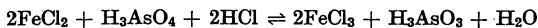
$$E = -\frac{-203\,760}{2 \cdot 96\,490}$$

$$E = e_{0,\text{Br}} = 1,06 \text{ V}$$

Das Standardpotential des Broms beträgt bei 25 °C + 1,06 V.

4.1.4. Übungsaufgaben

271. Berechne die Gleichgewichtskonstante bei 20 °C für die Reaktion



272. Die EMK der galvanischen Kette



$$0,001 \text{ M}$$

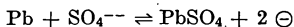
$$0,1 \text{ M}$$

$$f_a = 0,70$$

beträgt bei 20 °C 38 mV. Berechne den mittleren Aktivitätskoeffizienten der 0,1 M Lösung!

273. Bei einer pH-Bestimmung mit der Chinhydronelektrode und einer gesättigten Kalomelektrode wurde bei 20 °C eine EMK von 0,236 V gefunden. Berechne die Aktivität der Wasserstoffionen!

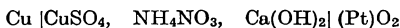
274. Das Normalpotential der Reaktion



beträgt bei 20 °C $-0,351 \text{ V}$. Berechne das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat und die Löslichkeit in mg l^{-1} !

275. Wie groß ist bei 20 °C die EMK einer Kette, die aus zwei Platinelektroden besteht, die in eine Chlorwasserstofflösung tauchen und von denen die eine mit Chlor von 101,3 kPa Druck und die andere mit einem Gemisch von 30 Vol.-% Chlor und 70 Vol.-% Stickstoff bei einem Gesamtdruck von 101,3 kPa umspült wird?

276. Berechne die EMK der galvanischen Kette

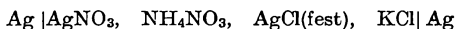


0,1 N

ges. Lsg.

bei 20 °C, wenn der mittlere Aktivitätskoeffizient der Kupfersulfatlösung 0,209 und das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid $5,47 \cdot 10^{-6}$ betragen!

277. Die EMK der Konzentrationskette



0,01 a

0,01 a

beträgt bei 20 °C 0,336 V. Berechne das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids!

278. Berechne die EMK der beiden Ketten bei 20 °C



wenn die Diffusionspotentiale nicht berücksichtigt werden! (Hinweis: Das Potential einer Wasserstoffelektrode wird durch die Aktivität der Wasserstoffionen bestimmt, die in einer neutralen Salzlösung $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ beträgt.)

279. Berechne bei 20 °C die EMK der galvanischen Kette:



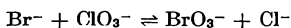
15 g l^{-1}

2 g l^{-1}

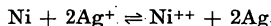
$f_a = 0,15$

$f_a = 0,45$

280. Berechne die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C für die Reaktion



281. Berechne die Reaktionsnutzarbeit (in kJ) der Reaktion

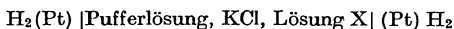


wenn bei 20 °C die Silbersalzlösung 0,1 M ($f_a = 0,717$) und die Nickelsalzlösung 0,005 M ($f_a = 0,805$) ist!

282. Wie groß ist die Reaktionsnutzarbeit (in kJ) zur Darstellung von Silberchlorid aus Silber und Chlorgas ($p = 101,3 \text{ kPa}$) bei 20 °C, wenn das Löslichkeitsprodukt $1,61 \cdot 10^{-10}$ beträgt?

283. Bei der Eichung zeigte eine galvanische Kette, bestehend aus einer gesättigten Kalomelektrode und einer Antimonelektrode, bei 25 °C bei pH 2,8 eine EMK von 0,1328 V und bei pH 6,5 von 0,3400 V. Welchen pH-Wert besitzt eine Lösung mit der gleichen Meßkette, wenn die EMK bei 25 °C 0,2055 V beträgt?

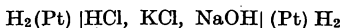
284. Die EMK des Elementes



$$\text{pH} = 3,41$$

beträgt bei 20 °C 0,084 V. Die unbekannte Lösung X stellt dabei die Anode dar. Berechne den pH-Wert der Lösung!

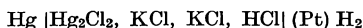
285. Die EMK des Elementes



$$0,01 \text{ N} \quad 0,01 \text{ N}$$

beträgt bei 20 °C 0,582 V. Wie groß ist das Ionenprodukt des Wassers, wenn der mittlere Aktivitätskoeffizient der Chlorwasserstoffsäure 0,904 und der der Natronlauge 0,905 beträgt?

286. Berechne den mittleren Aktivitätskoeffizienten einer 0,1 N Chlorwasserstoffsäure, wenn die EMK der Kette



$$1 \text{ N} \quad 0,1 \text{ N}$$

bei 20 °C 0,3451 V beträgt!

287. Wie groß ist die Löslichkeit von Silberchlorid in mol l⁻¹ in einer 0,01 N KCl-Lösung bei 20 °C, wenn die Kette



$$0,01 \text{ N} \quad 0,01 \text{ N}$$

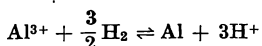
$$f_a = 0,902 \quad f_a = 0,896$$

die EMK 0,331 V hat?

288. Das Löslichkeitsprodukt von Quecksilber(I)-chlorid beträgt bei 20 °C $2 \cdot 10^{-18}$. Berechne das Standardpotential von Hg/Hg₂⁺⁺ aus dem Einzelpotential der 0,1 N Kalomelektrode, wenn der Aktivitätskoeffizient der Chloridionen 0,77 beträgt!

289. Zwei Wasserstoffelektroden tauchen in die gleiche Lösung ein. Die eine Elektrode hat einen Wasserstoffdruck von 101,3 kPa, die andere von 48,0 kPa. Berechne die EMK dieser galvanischen Kette bei 20 °C!

290. Berechne das Normalpotential des Aluminiums Al/Al³⁺ aus den Standardbildungsenthalpien und Standardentropien! Hinweis: Betrachte die Reaktion:



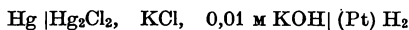
291. Wie muß man den pH-Wert bei 20 °C wählen, damit Hydrochinon in einer Chinhydronlösung durch Kaliumdichromat nicht zum Chinon oxydiert wird? Das Verhältnis [Cr⁺⁺⁺]/[HCrO₄⁻] soll 1 betragen.

292. Die EMK für die galvanische Kette



beträgt bei 15 °C 0,0649 V und bei 25 °C 0,0680 V. Berechne für 25 °C die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsnutzarbeit!

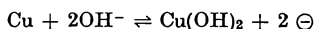
293. Berechne den mittleren Aktivitätskoeffizienten einer 0,01 M Kaliumhydroxidlösung bei 25 °C, wenn die galvanische Kette



ges. Lsg.

die EMK 0,955 V aufweist! Das Einzelpotential der gesättigten Kalomelektrode ist 0,2522 V und $K_w = 1,1 \cdot 10^{-14}$.

294. Das Normalpotential der Reaktion



beträgt bei 25 °C –0,224 V. Wie groß ist die Löslichkeit des Kupfer(II)-hydroxids in mol l⁻¹?

4.2. Elektrolysen

4.2.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Stromstärke	I	A
Spannung	U	V
Zersetzungsspannung	E_z	V
Katodenpotential	$e_K, e_{z,K}$	V
Anodenpotential	$e_A, e_{z,A}$	V
Standardpotential	e_0	V
Überspannung	η	V
elektrische Leistung	P	W
elektrische Arbeit	W_{el}	Wh, Ws
Zeit	t	h, s
Stromausbeute	η_s	—
Energieausbeute	η_E	—
Widerstand	R	Ω
spezifische Leitfähigkeit	κ	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}, \text{ S m}^{-1}$
Äquivalentleitfähigkeit	Λ_v	$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$
Grenzleitfähigkeit	Λ_∞	$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$
Masse	m	g
Molmasse	M	g mol^{-1}
Äquivalentmasse	$\bar{A}$	g val^{-1}
Äquivalentvolumen	$V_{\bar{A}}$	l val^{-1}
Normalität	$c_{\bar{A}}$	val l^{-1}
FARADAYSche Konstante	F	$\text{Ah val}^{-1}, \text{ As val}^{-1}$
Aktivität	a	mol l^{-1}
Aktivitätskoeffizient	f_a	—
Leitfähigkeitskoeffizient	f_λ	—
Feldstärke	E	V cm^{-1}
Wanderungsgeschwindigkeit	u_+, u_-	cm s^{-1}
Ionenbeweglichkeit	v_+, v_-	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
Ionenleitfähigkeit	l_+, l_-	$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$
Druck	p	kPa
Volumen	v	l
absolute Temperatur	T	K
Dichte	ρ	g ml^{-1}

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Oberfläche	A	cm^2
Elektrodenabstand	l	cm
Durchmesser	d	cm
Schichtdicke	b	cm
Gaskonstante	R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Dissoziationsgrad	α	—
Dissoziationskonstante	K_c	—
Löslichkeitsprodukt	L	—
pH-Wert	pH	—
Molarität	c	mol l^{-1}
Elektrizitätsmenge	Q	Ah, As
Überführungszahlen	n_+, n_-	—
Energiekosten	K_{el}	M
Reaktionsenthalpie	ΔH	J
Reaktionsentropie	ΔS	J K^{-1}
Reaktionsnutzarbeit	ΔG	J

4.2.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Durch Einwirkung von elektrischer Energie auf Lösungen oder Schmelzen von Elektrolyten können chemische Reaktionen herbeigeführt werden. Es erfolgt dabei eine Umwandlung von elektrischer in chemische Energie. Derartige Vorgänge nennt man Elektrolysen.

Beim Anlegen einer Spannung an zwei Elektroden, die in eine Elektrolytlösung tauchen, bildet sich ein elektrisches Feld. Die negativ geladenen Anionen wandern zur Anode, die Kationen zur Katode. An der Anode erfolgt eine Elektronenabgabe, die Ionen werden oxydiert. An der Katode nehmen die Ionen Elektronen auf, sie werden reduziert. Für diese Primärvorgänge gelten die Gesetze von M. FARADAY:

1. Die abgeschiedenen Stoffmengen sind proportional der Elektrizitätsmenge, die durch den Leiter geflossen ist.
2. Durch gleiche Elektrizitätsmengen werden stets äquivalente Stoffmengen aus verschiedenen Elektrolyten abgeschieden.

Zur Abscheidung von 1 Grammäquivalent ($= 1 \text{ val}$) werden $26,8 \text{ Ah val}^{-1}$ ($= 1 \text{ F}$) benötigt. Die Anzahl Grammäquivalente ist somit gleich der Anzahl Faraday.

$$\frac{m}{A} = \frac{It}{F} \quad (116)$$

Werden mehrere Stoffe abgeschieden, so muß in Gleichung (116) die Summe der Grammäquivalente eingesetzt werden.

$$\frac{m_1}{A_1} + \frac{m_2}{A_2} + \dots = \frac{It}{F} \quad (117)$$

Wird die Zeit in Sekunden angegeben, so tritt an Stelle von $26,8 \text{ Ah val}^{-1}$ die Konstante $96490 \text{ As val}^{-1}$.

Die Äquivalentmasse $\bar{A}$ ist gleich dem Verhältnis der Molmasse zur Ladungsänderung. Die Stromausbeute ist das Verhältnis der tatsächlich abgeschiedenen Stoffmenge zur theoretischen Menge bei gleicher Elektrizitätsmenge.

$$\eta_s = \frac{(m)_{\text{tats.}}}{(m)_{\text{theor.}}} \quad (It = \text{konst.})$$

oder das Verhältnis der theoretischen zur tatsächlichen Elektrizitätsmenge, die zur Abscheidung der Masse m erforderlich ist bzw. benötigt wurde.

$$\eta_s = \frac{(It)_{\text{theor.}}}{(It)_{\text{tats.}}} \quad (m = \text{konst.})$$

Beträgt die angelegte Spannung U , so ist die elektrische Leistung P :

$$P = UI \quad (118)$$

und die elektrische Arbeit bzw. elektrische Energie:

$$W_{\text{el}} = Pt = UI t \quad (119)$$

Der Widerstand eines elektrischen Leiters ist von seinen Dimensionen und seiner Natur abhängig. Für Elektrolyte gilt:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \quad (120)$$

Die spezifische Leitfähigkeit κ ist gleich der Leitfähigkeit, d. h. dem reziproken Widerstand, von 1 cm³ Lösung, gemessen zwischen Elektroden von je 1 cm² Fläche und einem Abstand von 1 cm.

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$$

Das Verhältnis des Elektrodenabstandes l zur Oberfläche A ergibt die Widerstandskapazität des Gefäßes. Die SI-Einheit der spezifischen Leitfähigkeit ist Siemens je Meter (1 S m⁻¹ = 1 Ω⁻¹ m⁻¹ = 10⁻² Ω⁻¹ cm⁻¹).

Die Äquivalentleitfähigkeit ist die Leitfähigkeit von 1 Grammäquivalent. Man erhält sie aus der spezifischen Leitfähigkeit durch Division mit $c_A/1000$, wobei c_A die Normalität der Lösung ist.

$$\Lambda_v = \frac{\kappa \cdot 1000}{c_A} \quad (121)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit nimmt mit steigender Verdünnung zu und strebt bei unendlicher Verdünnung einem Grenzwert zu, den man Grenzleitfähigkeit Λ_∞ nennt.

Bei einem *schwachen* Elektrolyten ist das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit zur Grenzleitfähigkeit gleich dem Dissoziationsgrad.

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \quad (122)$$

Daraus folgt das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz für die Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte:

$$K_c = \frac{A_v^2}{(A_\infty - A_v) A_\infty c} \quad (123)$$

Bei starken Elektrolyten nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit der Wurzel der Konzentration ab (Quadratwurzelgesetz):

$$A_v = A_\infty - k \sqrt{c} \quad (124)$$

Das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit zur Grenzleitfähigkeit ergibt den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ :

$$f_\lambda = \frac{A_v}{A_\infty} \quad (125)$$

Voraussetzung ist dabei, daß der Dissoziationsgrad gleich 1 ist, sonst gilt

$$\alpha f_\lambda = \frac{A_v}{A_\infty} \quad (126)$$

Beim Anlegen einer Spannung an die beiden Elektroden bildet sich dazwischen ein elektrisches Feld, dessen Feldstärke E gleich dem Verhältnis der Spannung und dem Elektrodenabstand l ist.

$$E = \frac{U}{l} \quad (127)$$

Unter dem Einfluß dieses elektrischen Feldes wandern die Ionen zur entsprechenden Elektrode. Den Weg, den sie dabei in Richtung zur Elektrode in 1 s zurücklegen, bezeichnet man als Wanderungsgeschwindigkeit u . Die Wanderungsgeschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1 V cm⁻¹ nennt man Ionenbeweglichkeit v .

$$u = vE \quad (128)$$

Die Multiplikation der Ionenbeweglichkeit mit der FARADAYSchen Konstanten 96490 As val⁻¹ ergibt die Ionenleitfähigkeit l :

$$l = vF \quad (129)$$

Nach dem Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung beteiligt sich jedes Ion mit einem bestimmten Betrag an der gesamten Leitfähigkeit des Elektrolyten. Für unendliche Verdünnung gilt somit:

$$A_\infty = l_+ + l_- \quad (130)$$

In der Tabelle 21 sind für einige Ionen die Ionenleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung zusammengestellt worden. Eine Zusammenfassung der Gleichungen (121), (126), (129) und (130) ergibt:

$$\kappa = \frac{c \lambda \alpha f_\lambda F}{1000} (v_+ + v_-) \quad (131)$$

Den Anteil der einzelnen Ionenart am gesamten Stromtransport nennt man Überführungszahl. Die Summe beträgt stets 1.

$$n_+ + n_- = 1 \quad (132)$$

Die Überführungszahlen kann man aus den Ionenbeweglichkeiten berechnen.

$$n_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = 1 - n_- \quad \text{für einen Elektrolyt vom Typ AB} \quad (133)$$

$$n_+ = \frac{xv_+}{xv_+ + yv_-} \quad \text{für einen Elektrolyt vom Typ } A_xB_y$$

Aus Gleichung (133) folgt für die Ionenbeweglichkeit und für die Wanderungsgeschwindigkeit:

$$v_+ = \frac{\Lambda_{\infty} n_+}{F} \quad (134)$$

$$u_+ = \frac{\Lambda_{\infty} n_+}{F} E \quad (135)$$

Bei einer Elektrolyse mit polarisierbaren Elektroden bildet sich eine galvanische Kette, deren EMK der angelegten Spannung entgegenwirkt. Diese EMK, die man auch Polarisationsspannung nennt, wächst mit steigender äußerer Spannung bis zu einem Maximalwert, der Zersetzungsspannung E_z . Bei einer Elektrolyse mit Polarisation muß die anzulegende Spannung die Zersetzungsspannung und den inneren und äußeren Widerstand überwinden.

$$U = IR + E_z \quad (136)$$

Die Zersetzungsspannung ist die Differenz zwischen dem Anoden- und dem Katodenpotential. Die Anode einer Elektrolysezelle ist die Katode der gebildeten galvanischen Kette.

$$E_z = e_{z,A} - e_{z,K} \quad (137)$$

Die Zersetzungsspannung setzt sich aus einem reversiblen und einem irreversiblen Teil zusammen. Der reversible Anteil ist die EMK der gebildeten galvanischen Kette. Bei Umkehrung des Vorganges kann der Energiebetrag, der zur reversiblen Polarisation nötig war, wieder zurückgewonnen werden. Der irreversible Anteil ist die Überspannung η , die man bei den Gasen Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor und bei einigen Metallen beobachtet.

$$E_z = E + \eta = E + (\eta_A - \eta_K) \quad (138)$$

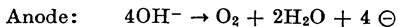
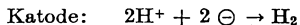
Die Energieausbeute η_E ist das Verhältnis der theoretischen zur tatsächlichen Energiemenge, die zur Abscheidung erforderlich ist bzw. benötigt wurde.

4.2.3. Rechenaufgaben

• 214. Aufgabe

Eine Lösung von 20 g Kaliumsulfat in 150 g Wasser soll in eine 15%ige Lösung überführt werden. Wie lange muß ein Strom von 3,5 A durch die Lösung fließen?

Lösung: Bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat in wäßriger Lösung bildet sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff.



Es wird also Wasser zersetzt, wodurch im Verlaufe der Elektrolyse die Konzentration der Lösung steigt. Am Ende soll die Lösung 15% Kaliumsulfat und 85% Wasser enthalten. Die am Anfang vorhandenen 20 g Kaliumsulfat stellen diese 15% dar. Die Gesamtmasse der Lösung am Ende ist somit:

$$m_{\text{Lös.}} = \frac{20}{15} \cdot 100 = 133,3$$

Die Lösung besteht am Ende aus 20 g Kaliumsulfat und

$$133,3 - 20 = 113,3$$

g Wasser. Es müssen durch die Elektrolyse

$$150 - 113,3 = 36,7$$

g Wasser zersetzt werden. Zur Berechnung der Zeit lösen wir Gleichung (116) nach t auf und setzen die gegebenen Größen ein.

$$m = 36,7 \text{ g} \quad \bar{A} = \frac{18}{2} \text{ g val}^{-1} \quad I = 3,5 \text{ A} \quad F = 26,8 \text{ A h val}^{-1}$$

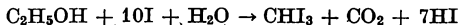
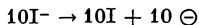
$$t = \frac{mF}{\bar{A}I} = \frac{36,7 \cdot 26,8}{9 \cdot 3,5} = 31,2 \text{ h}$$

Der Strom muß 31,2 Stunden fließen.

● 215. Aufgabe

Welche Elektrizitätsmenge ist zur Darstellung von 100 g Iodoform aus Äthylalkohol erforderlich, wenn die Stromausbeute 80% beträgt?

Lösung: Die Darstellung von Iodoform auf elektrochemischem Wege erfolgt durch Elektrolyse einer alkalischen Kaliumiodidlösung in Gegenwart von Äthylalkohol. Es bildet sich an der Anode zunächst Iod, das Äthylalkohol oxydiert und drei Wasserstoffatome substituiert.



Zur Bildung von 1 Molekül Iodoform werden 10 Iodatome benötigt, die bei ihrer Bildung 10 Elektronen abgeben. Die Ladungsänderung ist 10, die Äquivalentmasse des Iodoforms beträgt:

$$\bar{A} = \frac{393,7}{10} = 39,37$$

Bei 100%iger Stromausbeute benötigt man

$$It = \frac{m}{A} \cdot F = \frac{100}{39,37} \cdot 26,8$$

Die erforderliche Elektrizitätsmenge bei einer Ausbeute von 80 % ist:

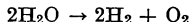
$$Q = \frac{It}{\eta_s} = \frac{100 \cdot 26,8}{39,37 \cdot 0,8} = 85 \text{ Ah}$$

Zur Darstellung von 100 g Iodoform benötigt man 85 Ah bei einer Stromausbeute von 80 %.

• 216. Aufgabe

Für Demonstrationsversuche sollen 2,5 l Knallgas bei 18 °C und 100 kPa dargestellt werden. Wie lange muß ein Strom von 2,5 A durch eine verdünnte Schwefelsäure geleitet werden?

Lösung: Bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bildet sich an der Katode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff (s. 214. Aufgabe). Die beiden Gase entstehen im Volumenverhältnis 2 : 1. Die Gesamtgleichung für diese Elektrolyse lautet:



Das Volumen des Wasserstoffs ist $\frac{2}{3}$ des Gesamtvolumens.

$$v_{\text{H}_2} = 2,5 \cdot \frac{2}{3} = 1,67$$

Die Masse können wir mit der allgemeinen Zustandsgleichung ermitteln.

$$m_{\text{H}_2} = \frac{pvM}{RT} = \frac{100 \cdot 1,67 \cdot 2}{8,315 \cdot 291}$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (116) ein und berechnen die benötigte Zeit:

$$t = \frac{mF}{AI} = \frac{100 \cdot 1,67 \cdot 2 \cdot 26,8}{8,315 \cdot 291 \cdot 1 \cdot 2,5} = 1,48 \text{ h}$$

Der Strom muß 1,48 h durch die Lösung fließen.

Für diese Aufgabe gibt es noch einen anderen Lösungsweg. Die Gleichung (116) besagt, daß die Anzahl Grammäquivalente stets gleich der Anzahl Faraday ist. Bei Gasen ist dies gleich dem Verhältnis des Volumens i. N. und dem Äquivalentvolumen (= Molvolumen/Ladungsänderung).

Das Volumen des Knallgases i. N. ist:

$$v_o = \frac{pvT_o}{Tp_o} = \frac{100 \cdot 2,5 \cdot 273}{291 \cdot 101,3}$$

Aus der obigen chemischen Gleichung ist ersichtlich, daß aus 2 mol ($\triangleq$ 36 g) Wasser 3 mol ($\triangleq$ 3 · 22,4 l) Knallgas entstehen. Die Äquivalentmasse des Wassers ist 9 g val⁻¹. Diese 9 g liefern den 4. Teil von 3 · 22,4 l. Das Äquivalentvolumen des Knallgases ist somit

$$V_A = \frac{3 \cdot 22,4}{4} = 16,8$$

Die benötigte Zeit für diese Elektrolyse ist:

$$t = \frac{v_0 F}{V_A I} = \frac{100 \cdot 2,5 \cdot 273 \cdot 26,8}{291 \cdot 101,3 \cdot 16,8 \cdot 2,5} = 1,48 \text{ h}$$

Das Ergebnis ist selbstverständlich das gleiche.

• 217. Aufgabe

Durch verdünnte Schwefelsäure leitet man 4 Stunden lang einen Strom von 2,65 A. Wie groß ist das Volumen des gebildeten Knallgases, wenn die Temperatur 18 °C und der Druck 102,66 kPa beträgt? Das Knallgas wurde über Wasser aufgefangen, das einen Dampfdruck von 2,06 kPa besitzt.

Lösung: Wir berechnen zunächst die Masse des gebildeten Wasserstoffs.

$$m_{H_2} = \frac{I t A}{F} = \frac{2,65 \cdot 4 \cdot 1}{26,8} = 0,3955$$

Aus der allgemeinen Zustandsgleichung erhalten wir das Volumen des Wasserstoffs. Durch Multiplikation mit $\frac{3}{2}$ erhalten wir das Volumen des Knallgases. Beim Einsetzen des Druckes müssen wir berücksichtigen, daß der Dampfdruck des Wassers abgezogen werden muß, um den Druck des Knallgases zu erhalten.

$$v = \frac{m R T}{M p} = \frac{0,3955 \cdot 8,315 \cdot 291}{2 \cdot 100,6} \cdot \frac{3}{2} = 7,13 \text{ l}$$

Das Volumen des Knallgases beträgt 7,13 l.

• 218. Aufgabe

0,5 l einer Chrom(III)-sulfatlösung wurden zu Chromsäure H_2CrO_4 oxydiert, wobei man am Ende durch Titration eine Chromationenkonzentration von $0,114 \text{ mol l}^{-1}$ feststellte. Die Elektrizitätsmenge wurde durch ein Silbercoulometer ermittelt. Es wurden 26,432 g Silber abgeschieden. Berechne die Stromausbeute!

Lösung: Die verwendete Elektrizitätsmenge diente zur Oxydation der Chrom(III)-sulfatlösung und zur Abscheidung des Silbers. Da die Elektrizitätsmenge in jedem Querschnitt des Stromkreises gleich sein muß, müssen auch die Anzahl Gramm-äquivalente der beiden Stoffe gleich groß sein. Für das abgeschiedene Silber erhält man:

$$\frac{m_{Ag}}{A_{Ag}} = \frac{26,432}{107,9} = 0,245$$

Bei der Oxydation der Chrom(III)-sulfatlösung zu Chrom(VI) ändert sich die Wertigkeit des Chroms um 3 val mol^{-1} . Die Anzahl val l^{-1} ist gleich dem Produkt Molarität mal Wertigkeitsänderung.

$$0,114 \cdot 3 = 0,342$$

Am Ende der Oxydation liegen in 0,5 l somit 0,171 val vor. Theoretisch müßten es auf Grund der abgeschiedenen Silbermenge 0,245 val sein. Die Stromausbeute ist

$$\eta_s = \frac{0,171}{0,245} \cdot 100 = 69,8 \%$$

Die Stromausbeute beträgt 69,8%.

• 219. Aufgabe

Ein Bleiakкумуляtor enthält als Elektrolyt 1 l 4,5 N Schwefelsäure. Bei der Entladung wird ein Teil für die Reaktion



verbraucht. Berechne die Endkonzentration nach der Entnahme von 6 Ah! (Die Wasserzunahme soll unberücksichtigt bleiben.)

Lösung: Bei der Entladung des Akkus wird an der Katode Bleidioxid zu Bleisulfat reduziert, und an der Anode erfolgt die Oxydation des Bleis zu Bleisulfat. Die Wertigkeitsänderung beträgt in beiden Fällen 2 val mol⁻¹. Für diese Änderung werden 2 mol Schwefelsäure benötigt, d. h. für jede Wertigkeitsänderung 1 mol.

Der Umsatz bei einer Entnahme von 6 Ah beträgt nach dem FARADAYSchen Gesetz:

$$\frac{m}{A} = \frac{It}{F} = \frac{6}{26,8} = 0,224$$

Es werden somit 0,224 val l⁻¹ Schwefelsäure verbraucht, dies sind 0,224 mol Schwefelsäure.

Am Anfang lagen 4,5 val l⁻¹ Schwefelsäure vor. Dies sind 2,25 mol l⁻¹. Die Endkonzentration ist somit:

$$(2,25 - 0,224) \text{ mol l}^{-1} = 2,026 \text{ mol l}^{-1} \triangleq 4,052 \text{ val l}^{-1}$$

Nach der Entnahme hat die Schwefelsäure eine Konzentration von 4,052 val l⁻¹.

Die Schwierigkeit dieser Aufgabe besteht in der doppelten Bedeutung des Begriffes Wertigkeit für die Schwefelsäure. Als Säure ist sie 2wertig, da sie 2 Wasserstoffionen abgeben kann. Als Bestandteil der elektrochemischen Reaktion erscheint sie gleichsam als elektrochemisch 1 wertig, obwohl sie während der Stromentnahme nur zur Bildung des Bleisulfates benötigt wird. Bei der Entnahme von 1 F = 26,8 Ah wird 1 mol Schwefelsäure verbraucht.

• 220. Aufgabe

Eine Natronlauge enthält bei 20°C 95 g Natriumhydroxid in 1000 g Wasser. Wie lange muß man bei einer Stromstärke von 5,5 A elektrolysieren, damit die Lösung am Ende 2,5 M ist (Dichte 1,099 g ml⁻¹)?

Lösung: Bei der Elektrolyse einer Natronlauge wird Wasser zersetzt und damit die Lösung konzentrierter. Am Ende sind in 1 l der Lösung (= 1 099 g) enthalten:

$$2,5 \text{ mol} \cdot M = 2,5 \cdot 40 \text{ g} = 100 \text{ g Natriumhydroxid und}$$

$$(1099 - 100) \text{ g} = 999 \text{ g Wasser.}$$

Auf 95 g Natriumhydroxid kommen somit:

$$\frac{999 \cdot 95}{100} \text{ g} = 949,05 \text{ g Wasser.}$$

Es müssen

$$(1000 - 949,05) \text{ g} = 50,95 \text{ g}$$

Wasser zersetzt werden. Dies erfordert eine Zeit von

$$t = \frac{m F}{A I} = \frac{50,95 \cdot 26,8}{9 \cdot 5,5} = 27,58 \text{ h}$$

Die Elektrolyse erfordert 27,58 h.

• 221. Aufgabe

In eine Zinksalzlösung taucht ein Eisendraht von 0,8 m Länge und 5 mm Durchmesser ein. Er wurde 40 min lang von einem Strom mit der Stromdichte 2 A dm⁻² durchflossen. Wie dick ist der Zinkniederschlag auf dem Draht, wenn die Ausbeute 92 % beträgt? (Dichte des Zinks 7,1 g cm⁻³.)

Lösung: Die Oberfläche des Eisendrahtes ist

$$A = l d \pi = 80 \cdot 0,5 \cdot 3,14 \text{ cm}^2 = 125,6 \text{ cm}^2 \triangleq 1,256 \text{ dm}^2$$

Die Stromstärke ist das Produkt aus der Stromdichte und der Oberfläche.

$$I = 2 \cdot 1,256 = 2,512$$

Mit dem FARADAYSchen Gesetz können wir die abgeschiedene Zinkmenge berechnen.

$$m = \frac{I t A \eta_{\text{Zn}}}{26,8} = \frac{2,512 \cdot 40 \cdot 65,4 \cdot 0,92}{26,8 \cdot 60 \cdot 2} = 1,88$$

Bei einer Dichte von 7,1 g cm⁻³ entspricht diese Menge einem Volumen von

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,88}{7,1} = 0,265$$

Die Dicke der Schicht ist gleich dem Verhältnis des Volumens zur Oberfläche.

$$b = \frac{V}{A} = \frac{0,265}{125,6} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Der Zinkniederschlag hat eine Dicke von $2,1 \cdot 10^{-3}$ cm. Aus dem Rechengang ist ersichtlich, daß die Oberfläche bei gegebener Stromdichte nicht bekannt zu sein braucht.

• 222. Aufgabe

Durch eine Nickel(II)-chloridlösung fließt 5 Stunden lang ein Strom von 0,75 A. Die abgeschiedene Nickelmenge beträgt 3,785 g. Wieviel ml Wasserstoff i. N. wurden gleichzeitig entwickelt?

Lösung: Wenn bei einer Elektrolyse gleichzeitig zwei Stoffe abgeschieden werden, sind die Anzahl Faraday gleich der Summe der Stoffmengen (in val) (Gleichung 117).

$$\frac{I t}{F} = \frac{m_1}{A_1} + \frac{m_2}{A_2}$$

Für den Wasserstoff können wir gleich das Volumen und das Äquivalentvolumen einsetzen (= 11 200 ml val⁻¹).

$$\frac{0,75 \cdot 5}{26,8} = \frac{3,785 \cdot 2}{58,7} + \frac{v_0}{11\,200}$$

$$v_0 = 11\,200 \left(\frac{3,75}{26,8} - \frac{7,57}{58,7} \right)$$

$$v_0 = 11\,200 \cdot 0,011$$

$$v_0 = 123,2 \text{ ml}$$

Es werden 123,2 ml Wasserstoff i. N. abgeschieden.

• 223. Aufgabe

Zink wird durch Elektrolyse einer Zinkchloridlösung dargestellt. Berechne die tägliche Leistung einer 2000-kW-Anlage bei einer Klemmspannung von 4,5 V und einer Stromausbeute von 90%!

Lösung: Die Leistung ist das Produkt aus Spannung und Stromstärke.

$$P = U I \quad I = \frac{P}{U}$$

Wir setzen diesen Ausdruck in das FARADAYSche Gesetz ein und berechnen die gesuchte Zinkmenge.

$$m = \frac{I t A \eta_s}{F} = \frac{P t A \eta_s}{U F} = \frac{2000 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 65,4 \cdot 0,9}{4,5 \cdot 26,8 \cdot 2}$$

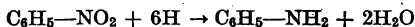
$$m = 1,171 \cdot 10^7 \text{ g}$$

Die tägliche Leistung der Anlage beträgt 11,71 t Zink.

• 224. Aufgabe

Durch Reduktion von Nitrobenzol soll bei 1,8 V Spannung Anilin dargestellt werden. Wieviel kg Nitrobenzol können umgesetzt werden, wenn die Stromausbeute 85% beträgt und 20 kWh aufgewendet werden?

Lösung: Die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin erfolgt nach der Gleichung:



Es werden 6 Wasserstoffatome für 1 Molekül verbraucht. Die Ladungsänderung ist somit 6 val mol⁻¹

$$m = \frac{I t \tilde{A} \eta_s}{F}$$

Die Elektrizitätsmenge können wir mit Gleichung (119) berechnen.

$$I t = \frac{W_{\text{el}}}{U}$$

Für die gesuchte Menge Nitrobenzol erhalten wir:

$$m = \frac{W_{\text{el}} \tilde{A} \eta_s}{U F} = \frac{20000 \cdot 123}{1,8 \cdot 26,8 \cdot 6} \cdot 0,85$$

$$m = 7220 \text{ g}$$

Es können 7,22 kg Nitrobenzol umgesetzt werden.

• 225. Aufgabe

Bei einer Spannung von 4,6 V soll durch anodische Oxydation von Kaliumchlorid Kaliumchlorat dargestellt werden. Berechne den Verbrauch an elektrischer Energie für die Gewinnung von 100 kg Kaliumchlorat bei einer Energieausbeute von 82 %!

Lösung: Bei der Oxydation des Kaliumchlorids tritt eine Wertigkeitserhöhung von 6 val mol⁻¹ ein.



Die Äquivalentmasse des Kaliumchlorats ist somit $\frac{M}{6}$. Die erforderliche elektrische Energie zur Darstellung von 100 kg Kaliumchlorat berechnen wir mit Gleichung (119):

$$W_{\text{el}} = \frac{U I t}{\eta_E} \text{ mit } I t = \frac{m}{\tilde{A}} F$$

$$W_{\text{el}} = \frac{U m F}{\tilde{A} \eta_E}$$

$$W_{\text{el}} = \frac{4,6 \cdot 100000 \cdot 26,8 \cdot 6}{122,6 \cdot 0,82}$$

$$W_{\text{el}} = 735800 \text{ Wh}$$

Es werden 735,8 kWh elektrische Energie benötigt.

• 226. Aufgabe

Berechne die Mindestleistung des Generators, wenn die Tagesproduktion der Anlage bei 40 Bädern 15 t Kupfer betragen soll! Die Spannung des Bades ist 0,55 V und die Stromausbeute 88 %.

Lösung: Die elektrische Leistung ist das Produkt aus Spannung und Stromstärke. Die letzte Größe können wir mit dem FARADAYSchen Gesetz berechnen. Die Bäder sind hintereinandergeschaltet, die Stromstärke ist somit in jedem Bade gleich groß.

Die abgeschiedene Kupfermenge beträgt $15/40$ t je Bad.

$$I = \frac{m F}{A t \eta_s} = \frac{15 \cdot 10^6 \cdot 26,8 \cdot 2}{40 \cdot 63,5 \cdot 24 \cdot 0,88}$$

$$I = 1,5 \cdot 10^4 \text{ A}$$

Die Gesamtsapnnung der Anlage ist:

$$U = 0,55 \cdot 40 \text{ V} = 22 \text{ V}$$

Daraus ergibt sich eine Leistung von

$$P = UI = 22 \cdot 1,5 \cdot 10^4 = 3,3 \cdot 10^5 \text{ W}$$

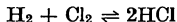
Die Leistung des Generators muß mindestens 330 kW betragen.

● 227. Aufgabe

Zur Gewinnung von Chlorwasserstoff geht man von den gasförmigen Elementen aus. Das benötigte Chlor gewinnt man bei der elektrolytischen Darstellung von Natronlauge nach dem Amalgamverfahren.

Berechne die erforderliche elektrische Energie in kWh für die Darstellung der Chlormenge, die zur Herstellung von 100 m^3 Chlorwasserstoff i. N. benötigt wird. Die Badspannung beträgt 3,6 V und die Energieausbeute 88%.

Lösung: Die Darstellung von Chlorwasserstoff erfolgt nach der Gleichung



Für 100 m^3 Chlorwasserstoff benötigt man 50 m^3 Wasserstoff und 50 m^3 Chlor. Wie in der 216. Aufgabe gezeigt, setzen wir in Gleichung (116) das Volumen i. N. und das Äquivalentvolumen ein. Es beträgt für Chlor $11,2 \text{ l val}^{-1}$.

$$W_{\text{el}} = \frac{U I t}{\eta_E} = \frac{U v_0 F}{V_A \eta_E}$$

$$W_{\text{el}} = \frac{3,6 \cdot 50 \cdot 10^3 \cdot 26,8}{11,2 \cdot 0,88}$$

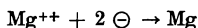
$$W_{\text{el}} = 4,89 \cdot 10^5 \text{ Wh}$$

Zur Darstellung von 50 m^3 Chlor i. N. werden 489 kWh benötigt.

● 228. Aufgabe

Magnesium gewinnt man durch Schmelzflußelektrolyse von Magnesiumchlorid. Berechne die elektrische Energie und die Kosten für 100 t Magnesium! Die Badspannung beträgt 5,8 V und die Energieausbeute 80%. 1 kWh kostet 0,03 M.

Lösung: Der Lösungsweg ist der gleiche wie in der 225. Aufgabe.



Die Ladungsänderung ist 2 val mol^{-1} , die Äquivalentmasse $\frac{M}{2}$

$$W_{el} = \frac{U I t}{\eta_E} = U \frac{m F}{A \eta_E}$$

$$W_{el} = \frac{5,8 \cdot 100 \cdot 10^6 \cdot 26,8 \cdot 2}{24,3 \cdot 0,8}$$

$$W_{el} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ Wh} \triangleq 1,6 \cdot 10^6 \text{ kWh}$$

Die Kosten an elektrischer Energie betragen:

$$K_{el} = 1,6 \cdot 10^6 \cdot 0,03 = 48000 \text{ M}$$

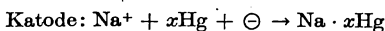
Zur Darstellung von 100 t Magnesium werden $1,6 \cdot 10^6 \text{ kWh}$ elektrische Energie benötigt, die 48000 M kosten.

• 229. Aufgabe

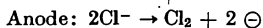
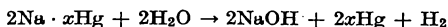
Eine Anlage für die Gewinnung von Natronlauge nach dem Amalgamverfahren hat eine Leistung von 412 kW bei 50 Bädern. Die Klemmspannung jedes Bades beträgt 3,8 V. Wieviel kg Natriumhydroxid erhält man in 24 Stunden aus der gesamten Anlage bei einer Stromausbeute von 90 %?

Wieviel m^3 Chlorwasserstoff i. N. kann man aus dem gewonnenen Chlor und Wasserstoff erzeugen, wenn die beiden Gase bei 20°C und 102 kPa aufgefangen werden und bei der Umsetzung ein Verlust von 3 % Chlorwasserstoff eintritt?

Lösung: Als Elektrolyt verwendet man eine Lösung von Natriumchlorid.



Es bildet sich Natriumamalgam, das in der Zersetzerzelle in Natronlauge und Wasserstoff zersetzt wird.



Wir berechnen zunächst die Stromstärke. Nach Gleichung (118) gilt:

$$I = \frac{P}{U} = \frac{412000}{3,8 \cdot 50} = 2168$$

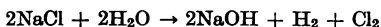
Die Gesamtmenge an Natriumhydroxid bei 50 Bädern beträgt:

$$m = \frac{I t A \eta_a}{F} = \frac{2168 \cdot 24 \cdot 40 \cdot 0,9}{26,8} \cdot 50$$

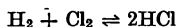
$$m = 3,496 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Die Anlage liefert in 24 Stunden 3496 kg Natriumhydroxid.

Fassen wir die Elektrolyse und die Zersetzung des Natriumamalgams in einer Gleichung zusammen, so erhalten wir:



Für die Bildung von Chlorwasserstoff gilt:



Aus diesen beiden Gleichungen ist ersichtlich, daß die Molzahl des Natriumhydroxids und die Molzahl des Chlorwasserstoffs gleich groß sind.

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

$$\frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{v_0}{22,4}$$

$$v_0 = \frac{3,496 \cdot 10^6 \cdot 22,4}{40} \cdot 0,97$$

$$v_0 = 1,899 \cdot 10^6 \text{ l}$$

Es können 1899 m³ Chlorwasserstoff i. N. erzeugt werden.

Der Druck und die Temperatur der beiden Ausgangsgase Wasserstoff und Chlor haben keinen Einfluß auf das Ergebnis.

• 230. Aufgabe

Eine Anlage mit der Leistung von 75 t Kupfer in 24 Stunden verbraucht 455 kWh t⁻¹ Kupfer bei einer Stromausbeute von 85 %. Berechne

- die Stromstärke,
- die Leistung der Anlage (in kW) und
- die Klemmspannung eines Bades

unter der Annahme, daß die Anlage aus 375 Bädern besteht!

Lösung: a) Die Stromstärke erhalten wir aus dem FARADAYSchen Gesetz (116). Die abgeschiedene Menge Kupfer je Bad ist $\frac{75}{375}$ t.

$$I = \frac{F m}{t A \eta_s} = \frac{26,8 \cdot 75 \cdot 10^6 \cdot 2}{24 \cdot 63,5 \cdot 375 \cdot 0,85}$$

$$I = 8275 \text{ A}$$

b) Für die Berechnung der Leistung können wir Gleichung (119) benutzen. Die erforderliche elektrische Energie für 75 t Kupfer ist 455 · 75 kWh.

$$P = \frac{W_{\text{el}}}{t} = \frac{455 \cdot 75}{24} = 1422 \text{ kW}$$

c) Die Leistung je Bad ist nach b) $\frac{1422}{375}$ kW. Die Badspannung beträgt somit nach Gleichung (118):

$$U = \frac{P}{I} = \frac{1422 \cdot 10^3}{8275 \cdot 375} = 0,458 \text{ V}$$

Die Stromstärke der Anlage beträgt 8275 A, die Leistung 1422 kW und die Klemmspannung eines Bades 0,458 V.

• 231. Aufgabe

In einer Anlage zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse von

Aluminiumoxid gewinnt man im Jahr (= 365 Tage) 16 522 t Aluminium aus 196 Bädern, die hintereinandergeschaltet sind. Die durchschnittliche Stromstärke beträgt 32,75 kA. Berechne

- die Aluminiummenge je Bad und Stunde und
- die Stromausbeute!

Lösung: a) Ein Jahr hat $365 \cdot 24$ Stunden. Bei 196 Bädern erhält man in einem Bad in einer Stunde

$$m = \frac{16\,522 \cdot 10^3}{196 \cdot 365 \cdot 24} = 9,623 \text{ kg h}^{-1}$$

b) Wir berechnen zunächst die theoretische Aluminiummenge, die man in einem Bad in einer Stunde bei einer Stromstärke von 32,75 kA erhalten müßte.

$$m = \frac{I t A}{F} = \frac{32\,750 \cdot 1 \cdot 27}{26,8 \cdot 3} = 10\,998$$

Dies ergibt eine Stromausbeute von

$$\eta_s = \frac{9623}{10998} \cdot 100 = 87,5 \%$$

In einem Bad werden in 1 Stunde 9,623 kg Aluminium erzeugt. Die Stromausbeute beträgt 87,5%.

● 232. Aufgabe

In der gleichen Anlage (231. Aufgabe) beträgt die Badspannung 5 V und die Energieausbeute 73,8%. Berechne

- den Gesamtenergiebedarf im Jahr und
- die Aluminiummenge, die je kWh erzeugt wird!

Lösung: a) Die Energiemenge ist das Produkt aus der Spannung und der Elektrizitätsmenge unter Berücksichtigung der Energieausbeute.

$$W_{\text{el}} = \frac{U I t}{\eta_E} = \frac{5 \cdot 32\,750 \cdot 365 \cdot 24}{0,738} \cdot 196$$

$$W_{\text{el}} = 3,81 \cdot 10^{11} \text{ Wh}$$

b) Zur Erzeugung von 16 522 t Aluminium benötigt man $3,81 \cdot 10^8$ kWh. Bei Einsatz von 1 kWh erhält man:

$$m = \frac{16\,522 \cdot 10^6}{3,81 \cdot 10^8} = 43,36 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$$

Die Anlage hat einen Jahresenergiebedarf von $3,81 \cdot 10^8$ kWh. Es werden $43,36 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$ Aluminium erzeugt.

● 233. Aufgabe

Die spezifische Leitfähigkeit einer 1,094 N Ameisensäure beträgt $5,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

und die Grenzleitfähigkeit $362 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne die Konzentration der Wasserstoffionen!

Lösung: Ameisensäure bildet bei der Dissoziation Wasserstoffionen (genauer: Hydroniumionen) und Formationen.



Die Konzentration der Wasserstoffionen ist gleich dem dissoziierten Anteil, d. h. gleich dem Produkt aus dem Dissoziationsgrad und der Gesamtkonzentration.

$$c_{\text{H}^+} = \alpha c_{\text{A}}$$

Den Dissoziationsgrad können wir mit Gleichung (122) berechnen. Die Äquivalentleitfähigkeit erhalten wir aus Gleichung (121).

$$c_{\text{H}^+} = \frac{\Lambda_{\text{v}}}{\Lambda_{\infty}} \cdot c_{\text{A}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{c_{\text{A}} \Lambda_{\infty}} \cdot c_{\text{A}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_{\infty}}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{362}$$

$$c_{\text{H}^+} = 0,0152 \text{ mol l}^{-1}$$

Die Konzentration der Wasserstoffionen beträgt $0,0152 \text{ mol l}^{-1}$.

Aus dem Rechengang ist ersichtlich, daß die Angabe der Gesamtkonzentration nicht nötig ist.

• 234. Aufgabe

Die spezifische Leitfähigkeit einer 15%igen Natriumsulfatlösung beträgt bei 18°C $0,0886 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Dichte $1,14 \text{ g ml}^{-1}$. Berechne

- die Äquivalentleitfähigkeit und
- den Leitfähigkeitskoeffizienten,

wenn die Grenzleitfähigkeit $111,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ beträgt!

Lösung: a) Zur Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit muß die Normalität der Lösung bekannt sein. 1 l der Lösung besitzt eine Masse von 1140 g. 15% davon sind Natriumsulfat also $1140 \cdot 0,15 \text{ g}$. Die Normalität ist das Verhältnis der Masse des gelösten Stoffs in 1 l zur Äquivalentmasse.

$$c_{\text{A}} = \frac{m}{\bar{A}} = \frac{1140 \cdot 0,15 \cdot 2}{142} = 2,408$$

Mit Gleichung (121) berechnen wir die Äquivalentleitfähigkeit.

$$\Lambda_{\text{v}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{c_{\text{A}}} = \frac{0,0886 \cdot 1000}{2,408}$$

$$\Lambda_{\text{v}} = 36,79 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

Die Äquivalentleitfähigkeit der 15%igen Natriumsulfatlösung ist $36,79 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$

b) Das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit zur Grenzleitfähigkeit ergibt bei den starken Elektrolyten den Leitfähigkeitskoeffizienten. ϵ

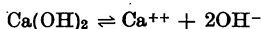
$$f_l = \frac{\Lambda_\infty}{\Lambda_v} = \frac{36,79}{111,8} = 0,329$$

Der Leitfähigkeitskoeffizient beträgt 0,329.

• 235. Aufgabe

Die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Calciumhydroxidlösung beträgt bei 18°C $5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Grenzleitfähigkeit $225 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne das Löslichkeitsprodukt! Der Leitfähigkeitskoeffizient beträgt 0,88 und der mittlere Aktivitätskoeffizient 0,73.

Lösung: Der gelöste Anteil des Calciumhydroxids liegt in wässriger Lösung in Form von Calcium- und Hydroxidionen vor, da es sich um einen echten Elektrolyten handelt.



Das Löslichkeitsprodukt beträgt somit:

$$L = a_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{OH}^-}^2$$

Zur Lösung der Aufgabe berechnen wir zunächst die Normalität der Lösung. Nach den Gleichungen (121) und (125) erhalten wir:

$$c_A = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_v} = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_\infty f_l}$$

Wir setzen die gegebenen Werte ein:

$$c_A = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{225 \cdot 0,88}$$

$$c_A = 2,53 \cdot 10^{-2}$$

Die Division der Normalität mit der Wertigkeit ergibt die Molarität. Sie beträgt $1,265 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

Die Konzentration der Calciumionen ist nach der chemischen Gleichung gleich dem gelösten Anteil, also $1,267 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Die Konzentration der Hydroxidionen muß doppelt so groß sein, da jedes Molekül 2 Hydroxidionen liefert. Die Aktivitäten ergeben sich aus dem Produkt der molaren Konzentrationen mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten.

$$L = a_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{OH}^-}^2$$

$$L = (1,265 \cdot 10^{-2} \cdot 0,73) \cdot (2 \cdot 1,265 \cdot 10^{-2} \cdot 0,73)^2$$

$$L = 3,15 \cdot 10^{-6}$$

Das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydroxids beträgt $3,15 \cdot 10^{-6}$.

• 236. Aufgabe

Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,02 N Ammoniaklösung beträgt bei 25 °C $1,72 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Grenzleitfähigkeit $273,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne den pH-Wert der Lösung!

Lösung: Wir berechnen zunächst die Konzentration der Hydroxidionen, die gleich dem Produkt aus der Gesamtkonzentration und dem Dissoziationsgrad ist.

$$c_{\text{OH}^-} = c_A \alpha$$

Der Dissoziationsgrad ist das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit zur Grenzleitfähigkeit.

$$c_{\text{OH}^-} = c_A \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

Wir setzen Gleichung (121) ein:

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_\infty}$$

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{1,72 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{273,7}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 6,284 \cdot 10^{-4}$$

Dies ergibt einen pH-Wert von:

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_w}{c_{\text{OH}^-}}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{6,284 \cdot 10^{-4}}$$

$$\text{pH} = -(\lg 1,1 + \lg 10^{-14} - \lg 6,284 - \lg 10^{-4})$$

$$\text{pH} = 10,76$$

Der pH-Wert der 0,02 N Ammoniaklösung ist 10,76.

Die Ermittlung des pH-Wertes nach dieser Methode ist nur bei verdünnten Lösungen von schwachen Elektrolyten möglich, bei denen die Aktivität der Hydroxidionen gleich der Konzentration ist ($f_\pm = 1$). Sonst muß man stets den pH-Wert durch EMK-Messung ermitteln.

• 237. Aufgabe

Berechne die spezifischen Leitfähigkeiten folgender Schwefelsäuren

Massen-%	c_A in val l ⁻¹	Λ_v in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$
10	2,176	179,9
20	4,655	140,2
40	10,649	63,8
50	14,258	37,9
60	18,375	20,3

und stelle die Ergebnisse graphisch dar! Bei welcher Konzentration wird angenähert das Maximum erreicht?

Lösung: Zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit lösen wir Gleichung (121) nach κ auf und setzen die gegebenen Werte ein.

$$\kappa = \frac{A_v c \lambda}{1000}$$

$$\kappa_{10} = \frac{179,9 \cdot 2,176}{1000} = 0,3915 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa_{20} = \frac{140,2 \cdot 4,655}{1000} = 0,6526 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa_{40} = \frac{63,8 \cdot 10,649}{1000} = 0,6794 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa_{50} = \frac{37,9 \cdot 14,258}{1000} = 0,5404 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa_{60} = \frac{20,3 \cdot 18,375}{1000} = 0,3730 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Die berechneten Werte werden in ein Koordinatensystem eingetragen. Abszisse: Konzentration in Massen-%, Ordinate: spezifische Leitfähigkeit (Bild 9).

Die erhaltene Kurve besitzt ein Maximum, das bei einer Konzentration von etwa 30 % liegt.

Die spezifische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Konzentration zu, da die Anzahl

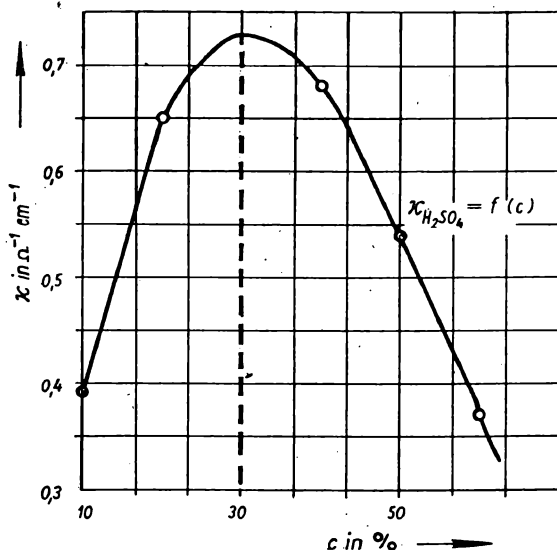


Bild 9. Lösung der 237. Aufgabe

der Ionen wächst. Nach dem Maximum tritt eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit ein. Mit steigender Konzentration macht sich immer stärker die gegenseitige Behinderung der Ionen und die Abnahme des Dissoziationsgrades bemerkbar. Das Maximum liegt vor, wenn die Konzentration der freibeweglichen Ionen ($= c_A \alpha_i$) am größten ist.

• 238. Aufgabe

Die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Natriumchloridlösung beträgt bei 20 °C $0,226 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei der Bestimmung der Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes mit dieser Lösung fand man einen Widerstand von $95,2 \Omega$. Das gleiche Gefäß mit einer 5 %igen Schwefelsäure (Dichte $1,032 \text{ g ml}^{-1}$) besitzt einen Widerstand von $103,2 \Omega$. Berechne

- die spezifische Leitfähigkeit und
- die Äquivalentleitfähigkeit der Schwefelsäure!

Lösung: a) Die Widerstandskapazität eines Gefäßes ist das Verhältnis des Elektrodenabstandes zur Elektrodenoberfläche. Nach Gleichung (120) gilt:

$$\frac{l}{A} = R \kappa = 95,2 \cdot 0,226 = 21,515$$

Damit können wir die spezifische Leitfähigkeit berechnen.

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = \frac{21,515}{103,2} = 0,2085 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b) 1 l einer 5 %igen Schwefelsäure enthält $1032 \cdot 0,05 \text{ g l}^{-1}$. Die Äquivalentmasse ist $49,05 \text{ g val}^{-1}$. Dies ergibt eine Normalität von

$$c_A = \frac{1032 \cdot 0,05}{49,05} = 1,052$$

Die Äquivalentfähigkeit beträgt:

$$\Lambda_V = \frac{\kappa \cdot 1000}{c_A} = \frac{0,2085 \cdot 1000}{1,052} = 198 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

Die spezifische Leitfähigkeit der 5 %igen Schwefelsäure beträgt $0,2085 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Äquivalentleitfähigkeit $198 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$.

• 239. Aufgabe

Eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat hat eine spezifische Leitfähigkeit von $2,562 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Grenzleitfähigkeit beträgt $123,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne die Löslichkeit von Natriumsulfat in mg l^{-1} !

Lösung: Bariumsulfat gehört als Salz zu den echten Elektrolyten, sein Dissoziationsgrad ist gleich 1. Es ist ein sehr schwer löslicher Stoff, die Lösung enthält relativ wenig Ionen, der Leitfähigkeitskoeffizient ist ebenfalls gleich 1. Die Äquivalentleitfähigkeit ist somit gleich der Grenzleitfähigkeit.

$$\Lambda_V = \Lambda_\infty$$

Wir berechnen zunächst die Normalität der Lösung:

$$c_{\bar{A}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_{\infty}} = \frac{2,562 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{123,3}$$

$$c_{\bar{A}} = 2,078 \cdot 10^{-5} \text{ val l}^{-1}$$

Die Wertigkeit von Bariumsulfat ist 2 val mol⁻¹, die Lösung besitzt die Molarität 1,039 · 10⁻⁵ mol l⁻¹. Die Multiplikation mit der Molmasse ergibt die gesuchte Löslichkeit:

$$m = 1,039 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 2,425 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$$

Die Löslichkeit von Bariumsulfat beträgt 2,425 mg l⁻¹.

• 240. Aufgabe

Berechne den Dissoziationsgrad einer 5 %igen Iodwasserstofflösung bei 18 °C, wenn die spezifische Leitfähigkeit 0,1332 Ω⁻¹ cm⁻¹ und der Leitfähigkeitskoeffizient 0,91 betragen!

Dichte der Lösung: 1,035 g ml⁻¹

Ionenbeweglichkeiten: $v_{H^+} = 32,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$

$$v_{I^-} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

Lösung: 1 l der Lösung enthält 1035 g l⁻¹, die Normalität ist

$$c_{\bar{A}} = \frac{1035 \cdot 0,05}{127,9} = 0,4046$$

Die Lösung besitzt eine Äquivalentleitfähigkeit von

$$\Lambda_v = \frac{\kappa \cdot 1000}{c_{\bar{A}}} = \frac{0,1332 \cdot 1000}{0,4046}$$

$$\Lambda_v = 329,2 \text{ Ω}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

Die Grenzleitfähigkeit erhalten wir durch Anwendung der Gleichungen (129) und (130):

$$\Lambda_{\infty} = l_+ + l_- = (v_+ + v_-) F$$

$$\Lambda_{\infty} = (32,7 \cdot 10^{-4} + 6,9 \cdot 10^{-4}) \cdot 96490$$

$$\Lambda_{\infty} = 382,1 \text{ Ω}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

Dies ergibt einen Dissoziationsgrad von

$$\alpha f_1 = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}$$

$$\alpha = \frac{329,2}{382,1 \cdot 0,91} = 0,947$$

Der Dissoziationsgrad einer 5 %igen Jodwasserstofflösung beträgt 0,947. Faßt man die obigen Gleichungen zusammen, so erhält man für den Dissoziationsgrad die Gleichung:

$$\alpha = \frac{\kappa \cdot 1000}{(v_+ + v_-) F c_A f_l} = \frac{0,1332 \cdot 1000}{39,6 \cdot 10^{-4} \cdot 96490 \cdot 0,4046 \cdot 0,91} = 0,947$$

• 241. Aufgabe

Berechne die spezifische Leitfähigkeit von Wasser bei 18 °C, das mit Luft gesättigt ist. Der Druck der Luft beträgt 101,3 kPa; die Luft enthält 0,03 Vol.-% Kohlendioxid. Die 1. Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist $4,31 \cdot 10^{-7}$. 1 l Wasser löst bei 18 °C und 101,3 kPa CO₂-Druck 928 ml Kohlendioxid.

Ionenleitfähigkeiten der H⁺-Ionen 315 Ω⁻¹ cm² val⁻¹ und der HCO₃⁻-Ionen 35,5 Ω⁻¹ cm² val⁻¹.

Lösung: Nach dem Gesetz von HENRY ist die absorbierte Gasmenge proportional dem Druck des Gases.

$$\frac{v_1}{p_1} = \frac{v_2}{p_2}$$

Der Partialdruck des Kohlendioxids in der Luft beträgt $0,03 \cdot 0,01 \cdot 101,3$ kPa.

$$\frac{v_1}{0,03 \cdot 0,01 \cdot 101,3} = \frac{0,928}{101,3}$$

$$v_1 = 2,784 \cdot 10^{-4}$$

1 l Wasser enthält $2,784 \cdot 10^{-4}$ l Kohlendioxid. Die Molzahl beträgt

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{101,3 \cdot 2,784 \cdot 10^{-4}}{8,315 \cdot 291} = 1,167 \cdot 10^{-5}$$

Für die Dissoziation der Kohlensäure gilt die Gleichung:



Im Gleichgewicht: $(1,167 \cdot 10^{-5} - x) \quad x \quad x$

Exakt müßte man statt H₂CO₃ in der obigen Gleichung und auch im MWG (H₂CO₃ + CO₂) schreiben. Für diese Summe gilt auch die in der Aufgabenstellung genannte Gleichgewichtskonstante.

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

$$4,31 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{1,167 \cdot 10^{-5} - x}$$

$$x^2 + 4,31 \cdot 10^{-7} x - 4,31 \cdot 10^{-7} \cdot 1,167 \cdot 10^{-5} = 0$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung ergibt:

$$x_1 = 2,038 \cdot 10^{-6} \quad (x_2 = -2,47 \cdot 10^{-6})$$

Der Dissoziationsgrad beträgt:

$$\alpha = \frac{c_{\text{H}^+}}{c_A} = \frac{2,038 \cdot 10^{-6}}{1,167 \cdot 10^{-5}} = 0,175$$

Für die Äquivalentleitfähigkeit erhalten wir nach den Gleichungen (122) und (130):

$$\Lambda_v = \alpha \Lambda_\infty = \alpha (l_+ + l_-)$$

$$\Lambda_v = 0,175 \cdot (315 + 35,5) = 61,34$$

Die spezifische Leitfähigkeit beträgt nach Gleichung (121):

$$\kappa = \frac{\Lambda_v c_A}{1000} = \frac{61,34 \cdot 1,167 \cdot 10^{-5}}{1000}$$

$$\kappa = 7,14 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Die spezifische Leitfähigkeit des mit Luft gesättigten Wassers beträgt bei 18°C $7,14 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Der Anteil der Hydroxidionen an der Leitfähigkeit des Wassers kann vernachlässigt werden, da die Konzentrationen dieser Ionen nur rund $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ beträgt.

242. Aufgabe

Die Äquivalentleitfähigkeiten verdünnter Kaliumnitratlösungen betragen bei 18°C

c_A in val l ⁻¹	0,001	0,01	0,1
Λ_v in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$	123,6	118,2	101,1

Berechne die Grenzleitfähigkeit von Kaliumnitrat bei 18°C!

Lösung: Kaliumnitrat gehört als Salz zu den starken Elektrolyten. Nach dem Quadratwurzelgesetz (124) ist die Äquivalentleitfähigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration abhängig.

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - k\sqrt{c_A}$$

In dieser Gleichung sind die Grenzleitfähigkeit und die Stoffkonstante k unbekannt. Wir können die gestellte Aufgabe graphisch lösen.

Wertetabelle:

Tragen wir die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Wurzel aus der Konzentration auf, so erhalten wir eine Gerade. Der Schnittpunkt mit der Ordinate (Äquivalentleitfähigkeit) liefert die gesuchte Grenzleitfähigkeit.

c_A	$\sqrt{c_A}$	Λ_v
0,001	0,031 63	123,6
0,01	0,1	118,2
0,1	0,316 3	101,1

Ein genaueres Ergebnis erhalten wir auf rechnerischem Wege. Da zwei Unbekannte vorliegen, benötigen wir zwei Gleichungen.

$$(I) \quad 123,6 = \Lambda_\infty - k \cdot 0,031\,63$$

$$(II) \quad 118,2 = \Lambda_\infty - k \cdot 0,1$$

$$(I)-(II) \quad 5,4 = k \cdot 0,068\,37$$

$$k = \frac{5,4}{0,06837}$$

$$k = 78,98$$

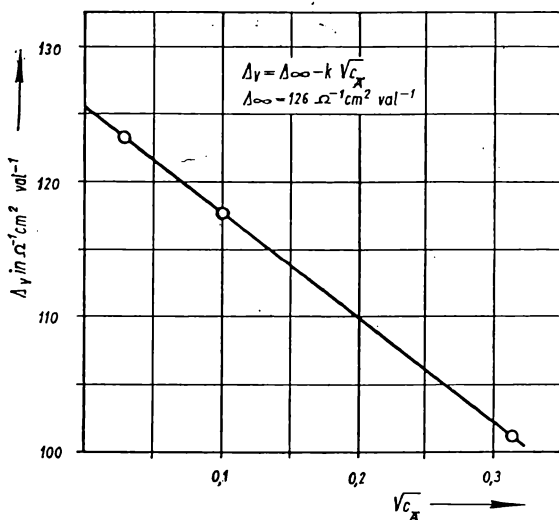


Bild 10. Lösung der 242. Aufgabe

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (II) ein und berechnen die Grenzleitfähigkeit.

$$118,2 = \Delta_{\infty} - 78,98 \cdot 0,1$$

$$\Delta_{\infty} = 118,2 + 7,898$$

$$\Delta_{\infty} = 126,098 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

Die Grenzleitfähigkeit von Kaliumnitrat beträgt $126,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$.

● 243. Aufgabe

Zur Gehaltsbestimmung einer Chlorwasserstoffsäure wurden 100 ml mit einer 5 N Natronlauge titriert. Die spezifische Leitfähigkeit ergab in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Natronlauge folgende Werte:

v in ml 5 N NaOH	0,51	1,47	2,50	3,74
κ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	0,0354	0,0205	0,0180	0,0326

Berechne die Normalität der Chlorwasserstoffsäure!

Lösung: Auch diese Aufgabe kann man auf graphischem oder auf rechnerischem Wege lösen. Wir tragen die spezifische Leitfähigkeit gegen den Verbrauch an Natronlauge auf. Am Äquivalenzpunkt besitzt die Kurve ein Minimum. Rechts und links davon verläuft die Kurve linear. Zur Ermittlung des Minimums verbinden wir die Meßwerte und bestimmen den Schnittpunkt der beiden Geraden. Der dazu gehörige Abszissenwert (Verbrauch an Natronlauge) gestattet uns, die Normalität zu berechnen (s. Bild 11).

Wir erhalten einen Verbrauch von 2 ml 5 N Natronlauge.

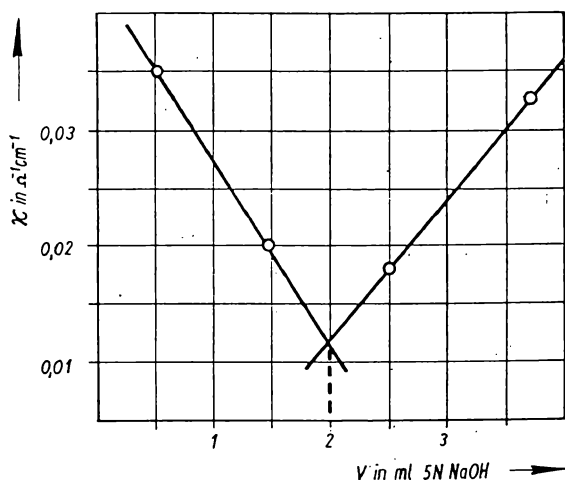


Bild 11. Konduktometrische Titration

Die Normalität der Chlorwasserstoffsäure ergibt sich durch folgende Überlegung. Bei jeder chemischen Reaktion sind die Stoffmengen (in val), die reagiert haben, bei allen Reaktionspartnern gleich groß. Bei einer Normallösung ergibt sich diese Zahl aus dem Produkt der Normalität und des Volumens (evtl. muß man noch mit dem Faktor der Normallösung multiplizieren).

$$v_1 c_{A,1} = v_2 c_{A,2}$$

$$100 c_{A,1} = 2 \cdot 5$$

$$c_{A,1} = 0,1 \text{ val l}^{-1}$$

Die Chlorwasserstoffsäure besitzt eine Normalität von $0,1 \text{ val l}^{-1}$.

Zur rechnerischen Lösung bilden wir die Gleichungen der beiden Geraden und bringen diese zum Schnitt. Eine Gerade, die durch 2 Punkte geht, genügt der Gleichung

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Für die Veränderliche y verwenden wir die spezifische Leitfähigkeit und für x das Volumen der Natronlauge. Die Gleichung der ersten Geraden lautet:

$$\frac{x - 0,0354}{v - 0,51} = \frac{0,0205 - 0,0354}{1,47 - 0,51}$$

$$0,96 \kappa - 0,96 \cdot 0,0354 = -0,0149 v + 0,0149 \cdot 0,51$$

$$\kappa = \frac{1}{0,96} (-0,0149 v + 0,04158)$$

Die 2. Gerade genügt der Gleichung:

$$\frac{x - 0,018}{v - 2,5} = \frac{0,0326 - 0,018}{3,74 - 2,5}$$

$$1,24 \kappa - 1,24 \cdot 0,018 = 0,0146 v - 0,0146 \cdot 2,5$$

$$\kappa = \frac{1}{1,24} (0,0146 v - 0,01418)$$

Die Koordinaten des Schnittpunktes müssen beiden Gleichungen genügen. Wir setzen diese gleich und berechnen v :

$$\frac{1}{0,96} (-0,0149 v + 0,04158) = \frac{1}{1,24} (0,0146 v - 0,01418)$$

$$v = \frac{0,06518}{0,03249}$$

$$v = 2,006$$

Dies entspricht einer Normalität der Chlorwasserstoffsäure von:

$$100 c_A = 2,006 \cdot 5$$

$$c_A = 0,1003 \text{ val l}^{-1}$$

Es handelt sich um eine 0,1 N Chlorwasserstoffsäure mit dem Faktor 1,003, d. h., die Normalität ist 0,1003 val l⁻¹.

● 244. Aufgabe

Die Grenzleitfähigkeit von Silbernitrat beträgt bei 18 °C 116,1 Ω⁻¹ cm² val⁻¹ und die Überföhrungszahlen für die Silberionen 0,473 und für die Nitrationen 0,527. Berechne die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in einer stark verdünnten Lösung! Der Abstand der Elektroden soll 4,5 cm und die angelegte Spannung 5 V betragen.

Lösung: Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist der Weg, den die Ionen in 1 s in Richtung zur Elektrode zurücklegen. Nach Gleichung (128) ist die Wanderungsgeschwindigkeit von der Ionenart, d. h. von der Ionenbeweglichkeit, von der angelegten Spannung und vom Abstand der Elektroden abhängig. Zur Berechnung benutzen wir Gleichung (135):

$$u_{Ag^+} = \frac{A_\infty}{F} n_{Ag^+} E = \frac{A_\infty}{F} n_{Ag^+} \frac{U}{l}$$

$$u_{Ag^+} = \frac{116,1 \cdot 0,473 \cdot 5}{96490 \cdot 4,5}$$

$$u_{Ag^+} = 6,32 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$$

Für die Nitrationen erhalten wir:

$$u_{NO_3^-} = \frac{116,1 \cdot 0,527 \cdot 5}{96490 \cdot 4,5}$$

$$u_{NO_3^-} = 7,05 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Silberionen beträgt 6,32 · 10⁻⁴ cm s⁻¹ und der Nitrationen 7,05 · 10⁻⁴ cm s⁻¹.

Aus diesem Ergebnis können wir erkennen, daß die Ionen sich sehr langsam in Richtung zur Elektrode bewegen. Für den längsten Weg von 4,5 cm benötigen sie eine Zeit von

$$t = \frac{l}{u_{Ag^+}} = \frac{4,5}{6,32 \cdot 10^{-4} \cdot 3600} = 1,98 \text{ h}$$

• 245. Aufgabe

Die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Calciumfluoridlösung beträgt bei 18 °C $3,86 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers beträgt $1,48 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Berechne das Löslichkeitsprodukt des Calciumfluorids!

$$\begin{aligned} \text{Grenzleitfähigkeiten: } \quad & \text{CaCl}_2: 116,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \\ & \text{NaCl: } 109,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \\ & \text{NaF: } 90,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \end{aligned}$$

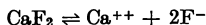
Lösung: Wir berechnen zunächst die Grenzleitfähigkeit des Calciumfluorids. Nach Gleichung (130) ist die Grenzleitfähigkeit gleich der Summe der Ionenleitfähigkeiten des Kations und des Anions. Durch Addition der Grenzleitfähigkeiten des Calciumchlorids und des Natriumfluorids und Subtraktion der Grenzleitfähigkeit des Natriumchlorids erhalten wir den gesuchten Wert.

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty}^{\text{CaF}_2} &= \Lambda_{\infty}^{\text{CaCl}_2} - \Lambda_{\infty}^{\text{NaCl}} + \Lambda_{\infty}^{\text{NaF}} \\ \Lambda_{\infty}^{\text{CaF}_2} &= 116,5 - 109,0 + 90,1 = 97,6 \end{aligned}$$

Für Calciumfluorid gilt, wie für alle schwerlöslichen echten Elektrolyte, daß die Äquivalentleitfähigkeit gleich der Grenzleitfähigkeit ist.

$$\begin{aligned} c_A &= \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_{\infty}} = \frac{(3,86 \cdot 10^{-5} - 1,48 \cdot 10^{-6}) \cdot 10^3}{97,6} \\ c_A &= 3,803 \cdot 10^{-4} \text{ val l}^{-1} \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Molarität von $1,902 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, da die Wertigkeit 2 val mol⁻¹ ist. Für die Dissoziation des Calciumfluorids gilt die Gleichung



Die Konzentration der Calciumionen ist gleich der oben berechneten Molarität; die Konzentration der Fluoridionen muß doppelt so groß sein, da jedes Molekül 2 Fluoridionen liefert.

$$\begin{aligned} L &= c_{\text{Ca}^{++}} \cdot c_{\text{F}^-}^2 \\ L &= (1,902 \cdot 10^{-4}) \cdot (3,803 \cdot 10^{-4})^2 \\ L &= 2,75 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Das Löslichkeitsprodukt des Calciumfluorids ist $2,75 \cdot 10^{-11}$.

• 246. Aufgabe

Die Überföhrungszahl der Natriumionen in einer 0,01 N Natronlauge beträgt 0,20

und die Ionenbeweglichkeit der Natriumionen $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Berechne

- die Ionenbeweglichkeit der Hydroxidionen und
- die Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxidionen bei einer Feldstärke von $0,8 \text{ V cm}^{-1}$!

Lösung: a) Die Überföhrungszahl ist das Verhältniis der Ionenbeweglichkeit des betreffenden Ions zur Summe der Ionenbeweglichkeiten (Gleichung (133)). Bilden wir das Verhältniis der Überföhrungszahlen der beiden Ionenarten, so erhalten wir das Verhältniis der Ionenbeweglichkeiten.

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{v_+}{v_-}$$

Wir lösen diese Gleichung nach der gesuchten GröÖe auf und setzen die gegebenen Werte ein:

$$v_- = \frac{n_+}{n_-} v_+$$

$$v_- = \frac{0,80}{0,20} \cdot 4,5 \cdot 10^{-4}$$

$$v_- = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) Zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit wenden wir Gleichung (128) an.

$$u_- = v_- E$$

$$u_- = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8$$

$$u_- = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

Die Ionenbeweglichkeit der Hydroxidionen betrögt $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und die Wanderungsgeschwindigkeit $1,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

• 247. Aufgabe

Welche Spannung ist bei 20°C nötig, um eine $0,5 \text{ A}$ Zinksulfatlösung bei einer Stromstärke von $0,8 \text{ A}$ und einem Widerstand von $1,2 \Omega$ zu elektrolysieren? Anodenpotential: $1,6 \text{ V}$.

Lösung: Die Spannung, die bei einer Elektrolyse aufgewendet wird, dient zur Überwindung des Widerstandes und der Zersetzungsspannung, die infolge Polarisation auftritt.

$$U = RI + E_z$$

Die Zersetzungsspannung ist gleich der Differenz des Anoden- und des Katodenpotentials.

$$E_z = e_{z,A} - e_{z,K}$$

Das Anodenpotential ist gegeben, das Katodenpotential können wir mit der NERNSTschen Gleichung (112) berechnen.

$$E_z = 1,6 - (-0,76 + 0,029 \lg 0,5)$$

$$E_z = 1,6 + 0,77$$

$$E_z = 2,37 \text{ V}$$

Die anzuwendende Spannung beträgt:

$$U = 1,2 \cdot 0,8 + 2,37$$

$$U = 3,33 \text{ V}$$

Zur Durchführung der Elektrolyse ist eine Spannung von 3,33 V erforderlich.

• 248. Aufgabe

Berechne im Anschluß an die 247. Aufgabe die Überspannung des Sauerstoffs, wenn der pH-Wert der Lösung 2,75 beträgt!

Lösung: Das Anodenpotential setzt sich aus dem Potential der Sauerstoffelektrode und der Überspannung zusammen. Das Potential der Sauerstoffelektrode, die sich durch die Elektrolyse bildet, beträgt:

$$e_{O_2} = 0,40 + 0,058 \lg \frac{1}{a_{OH^-}} = 0,40 + 0,058 \lg \frac{a_{H^+}}{K_w}$$

$$e_{O_2} = 0,40 + 0,058 (\lg a_{H^+} - \lg K_w)$$

$$e_{O_2} = 0,40 + 0,058 (-2,75 + 14)$$

$$e_{O_2} = 1,053 \text{ V}$$

Da das Anodenpotential 1,6 V beträgt, ergibt sich eine Überspannung von

$$\eta = 1,6 - 1,053 = 0,547 \text{ V}$$

Die Überspannung des Sauerstoffs beträgt 0,547 V.

• 249. Aufgabe

Bei der Elektrolyse von Cadmiumsulfat war bei einer Spannung von 2,6 V die Stromstärke 0,11 A und bei 3,0 V 0,19 A. Berechne die Zersetzungsspannung!

Lösung: Gleichung (136) enthält zwei Unbekannte, die Zersetzungsspannung und den Widerstand. Spannung und Stromstärke sind bekannt. Zur Lösung der Aufgabe benötigen wir somit zwei Gleichungen.

$$U = RI + E_z$$

$$(I) \quad 2,6 = R \cdot 0,11 + E_z$$

$$(II) \quad 3,0 = R \cdot 0,19 + E_z$$

Wir subtrahieren die beiden Ausdrücke:

$$(II) - (I) \quad 0,4 = R \cdot 0,08$$

$$R = \frac{0,4}{0,08}$$

$$R = 5 \, \Omega$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (I) ein:

$$2,6 = 5 \cdot 0,11 + E_z$$

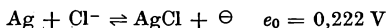
$$E_z = 2,6 - 0,55$$

$$E_z = 2,05 \text{ V}$$

Die Zersetzungsspannung des Cadmiumsulfats beträgt 2,05 V.

• 250. Aufgabe

Wie groß ist das Anodenpotential (= Umschlagpotential) bei der Titration einer Chloridionenlösung mit Silbernitrat am Äquivalenzpunkt bei 20 °C? Standardpotential für



Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid: $1,61 \cdot 10^{-10}$

Lösung: Die NERNSTSche Gleichung für das Anodenpotential bei dieser Titration lautet:

$$e_A = e_0 + 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Am Äquivalenzpunkt ist die Aktivität der Silber- und der Chloridionen gleich groß.

$$a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Cl}^-} = \sqrt{1,61 \cdot 10^{-10}}$$

Wir setzen diesen Wert ein:

$$e_A = 0,222 + 0,058 \lg \frac{1}{\sqrt{1,61 \cdot 10^{-10}}}$$

$$e_A = 0,222 + 0,058 \cdot 0,5 (\lg 10^{10} - \lg 1,61)$$

$$e_A = 0,222 + 0,029 (10 - 0,20683)$$

$$e_A = 0,222 + 0,284$$

$$e_A = 0,506 \text{ V}$$

Das Anodenpotential beträgt 0,506 V.

• 251. Aufgabe

Eine 0,1 M Chrom(III)-sulfatlösung soll bei 20 °C elektrolysiert werden, wobei die Elektrolyse bei einer Konzentration von $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ abgebrochen werden soll. Wie groß muß der pH-Wert der Lösung sein, damit keine Wasserstoffentwicklung eintritt? Die Überspannung des Wasserstoffs am Chrom beträgt $-0,67 \text{ V}$.

Lösung: Aus der Tabelle 17 entnehmen wir das Standardpotential des Chroms zu $-0,71 \text{ V}$. Das Potential am Ende der Elektrolyse beträgt:

$$e_{\text{Chr}} = -0,71 + \frac{0,058}{3} \lg 10^{-6}$$

$$e_{\text{Chr}} = -0,71 - 0,058 \cdot 2$$

$$e_{\text{Chr}} = -0,826 \text{ V}$$

Das Potential des Wasserstoffs beträgt

$$e_{\text{H}} = -0,058 \text{ pH} + \eta < -0,826$$

Wir setzen die Überspannung des Wasserstoffs ein und berechnen den pH-Wert.

$$-0,826 > -0,058 \text{ pH} - 0,67$$

$$0,058 \text{ pH} > 0,826 - 0,67$$

$$\text{pH} > \frac{0,156}{0,058}$$

$$\text{pH} > 2,69$$

Der pH-Wert der Lösung muß größer als 2,69 sein, damit am Ende der Elektrolyse keine Wasserstoffentwicklung eintritt.

• 252. Aufgabe

Die Zersetzungsspannung einer 1M Bleinitratlösung beträgt bei 20°C 1,78 V. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist 0,112. Berechne die auftretende Überspannung, wenn der pH-Wert der Lösung 7,0 beträgt!

Lösung: Die Überspannung ist die Differenz zwischen der tatsächlichen und der theoretischen Zersetzungsspannung. Wir berechnen mit der NERNSTschen Gleichung den theoretischen Wert. An der Katode erfolgt die Abscheidung von Blei und an der Anode die Bildung von Sauerstoff aus den Hydroxidionen der Lösung.

$$E_z = e_{z,A} - e_{z,K}$$

$$E_z = (0,40 - 0,058 \lg 10^{-7}) - (-0,125 + 0,029 \cdot \lg 1 \cdot 0,112)$$

$$E_z = 0,40 + 0,058 \cdot 7 + 0,125 - 0,029 (0,049 - 1)$$

$$E_z = 0,40 + 0,406 + 0,125 + 0,028$$

$$E_z = 0,959 \text{ V}$$

Dies ergibt eine Überspannung von: $\eta = 1,78 - 0,959$

$$\eta = 0,821 \text{ V}$$

Die Überspannung bei dieser Elektrolyse beträgt 0,821 V.

Die im Verlaufe der Elektrolyse auftretende Konzentrationspolarisation wurde dabei nicht berücksichtigt.

• 253. Aufgabe

Berechne die Anzahl kWh, die bei 20°C mindestens zur Zersetzung von 1 kg Wasser nötig sind!

Überspannung des Wasserstoffs: -0,03 V Überspannung des Sauerstoffs: +0,66 V

Lösung: Die Elektrolyse von Wasser führt man in der Regel mit Platinelektroden durch. An diesen Elektroden ist die Überspannung des Wasserstoffs sehr gering. Wir berechnen zunächst die Zersetzungsspannung des Wassers. Die Aktivitäten der Wasserstoff- und der Hydroxidionen betragen in reinem Wasser je $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

$$E_z = e_{z,A} - e_{z,K}$$

$$E_z = (0,40 - 0,058 \lg 10^{-7} + 0,66) - (-0,058 \cdot 7 - 0,03)$$

$$E_z = 0,40 + 0,406 + 0,66 + 0,406 + 0,03$$

$$E_z = 1,902 \text{ V}$$

Die Zersetzungsspannung des Wassers beträgt 1,902 V.

Die elektrische Arbeit ist das Produkt aus Elektrizitätsmenge und Spannung. Die Strommenge erhalten wir aus dem FARADAYSchen Gesetz. Für die Spannung setzen wir den obigen Wert ein.

$$W_{el} = I t U = \frac{m F}{A} U = \frac{1000 \cdot 26,8 \cdot 1,902}{9}$$

$$W_{el} = 5660 \text{ Wh}$$

Zur Zersetzung von 1 kg Wasser werden mindestens 5,66 kWh benötigt. Der tatsächliche Wert liegt selbstverständlich höher, da der Energiebedarf für die Überwindung des Widerstandes nicht berücksichtigt wurde.

• 254. Aufgabe

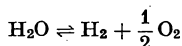
Berechne die Zersetzungsspannung des Wassers bei 25°C aus den folgenden thermodynamischen Daten:

Standardbildungsenthalpie des flüssigen Wassers: $-286,17 \text{ kJ mol}^{-1}$

Standardentropien:

H_2 :	$130,75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
O_2 :	$205,28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
H_2O :	$70,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Lösung: Für die Zersetzung des Wassers gilt die Gleichung:



Wir berechnen die thermodynamischen Reaktionsgrößen ΔH , ΔS und ΔG .

$$\Delta H = -(-286,17) = +286,17$$

$$\Delta S = 130,75 + 102,64 - 70,76 = 162,63$$

$$\Delta G = 286170 - 298 \cdot 162,63 = 237706$$

Nach Gleichung (103) können wir die Zersetzungsspannung berechnen, wenn wir für $(-E)$ die gesuchte Größe E_z einsetzen.

$$\Delta G = z F E_z$$

$$E_z = \frac{\Delta G}{z F}$$

$$E_z = \frac{237\,706}{2 \cdot 96\,490}$$

$$E_z = 1,231 \text{ V}$$

Die Zersetzungsspannung des Wassers beträgt 1,231 V.

In der 253. Aufgabe hatten wir als Ergebnis 1,902 V erhalten. Bringen wir die Überspannung in Abzug, so ergibt sich der Wert 1,212 V bei 20 °C. Bei 25 °C beträgt der Faktor in der NERNSTschen Gleichung 0,059. Unter Berücksichtigung dieses Wertes erhalten wir:

$$E_z = (0,40 - 0,059 \lg 10^{-7}) - (-0,059 \cdot 7)$$

$$E_z = 0,40 + 0,413 + 0,413$$

$$E_z = 1,226 \text{ V}$$

Die Übereinstimmung mit dem obigen Wert, den wir mit Hilfe der Thermodynamik berechnet haben, ist sehr gut.

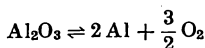
• 255. Aufgabe

Zur Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumoxid durch eine Schmelzflußelektrolyse verwendet man Natriumaluminiumfluorid als Flußmittel, wodurch die Badtemperatur auf 950 °C herabgesetzt wird. Wie unterscheiden sich die Zersetzungsspannungen bei Verwendung von Platin und von Elektrodenkoks als Anode?

	ΔH_{298} in kJ mol ⁻¹	S_{298} in J mol ⁻¹ K ⁻¹
Al	0	28,26
Al ₂ O ₃	-1 590,98	52,34
O ₂	0	205,28
C	0	5,69
CO	-110,62	198,12

Die Schmelzenthalpie des Aluminiums beträgt bei 658 °C 10,43 kJ mol⁻¹. Die Reaktionsenthalpie und -entropie sollen als konstant angesehen werden.

Lösung: a) Verwendung von Platinelektroden: Die chemische Gleichung für die Zersetzung von Aluminiumoxid lautet:



Wir berechnen wie in der 254. Aufgabe die Zersetzungsspannung.

$$\Delta H = 2 \cdot 10,43 - (-1590,98) = 1611,84$$

$$\Delta S = 2 \cdot 28,26 + 2 \cdot \frac{10430}{931} + 1,5 \cdot 205,28 - 52,34 = 334,51$$

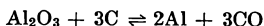
$$\Delta G = 1611\,840 - 1223 \cdot 334,51 = 1202\,700$$

$$E_z = \frac{1202700}{6 \cdot 96490}$$

$$E_z = 2,08 \text{ V}$$

Die Zersetzungsspannung bei der Verwendung von Platinelektroden beträgt 2,08 V.

b) Verwendung von Kohlelektroden: In diesem Falle reagiert der Sauerstoff mit den Elektroden unter Bildung von Kohlenmonoxid.



Dies ergibt folgende Werte:

$$\Delta H = -3 \cdot 110,62 + 2 \cdot 10,43 - (-1590,98) = 1279,98$$

$$\Delta S = 2 \cdot 28,26 + 3 \cdot 198,12 + 2 \frac{10430}{931} - 52,34 - 3 \cdot 5,69 = 603,88$$

$$\Delta G = 1279980 - 1223 \cdot 603,88 = 541435$$

$$E_z = \frac{541435}{6 \cdot 96490}$$

$$E_z = 0,94 \text{ V}$$

Die Zersetzungsspannung bei der Verwendung von Kohlelektroden beträgt 0,94 V.

Die Benutzung dieser Elektroden führt somit zu einer wesentlichen Herabsetzung der Zersetzungsspannung. Damit ist auch der Energiebedarf geringer, obwohl diese Elektroden einen größeren Widerstand besitzen.

4.2.4. Übungsaufgaben

295. Wieviel kg Zinn aus Zinn(IV)-salzen kann man bei einer Spannung von 1,65 V bei Anwendung von 1 kWh höchstens erhalten?
296. Ein Metallgegenstand mit einer Oberfläche von 125 cm² soll mit einer Silberschicht mit der Dicke 0,015 mm überzogen werden. Wieviel Wh sind dazu erforderlich, wenn die Spannung 2 V und die Dichte des Silbers 10,5 g cm⁻³ betragen?
297. In einem Knallgascoulometer wurden in 35 min 265 ml Knallgas bei 20 °C und 98,7 kPa (nach Abzug des Wasserdampfdruckes) aufgefangen. Wie groß war die Stromstärke?
298. Wieviel Ah sind zur Zersetzung von 150 kg Aluminiumoxid erforderlich, wenn die Stromausbeute 60 % beträgt?
299. Eine Kupfersulfatlösung wird mit einer Spannung von 0,3 V elektrolysiert. Wieviel kWh werden für die Gewinnung von 0,5 t Kupfer benötigt, wenn die Stromausbeute 80 % beträgt?
300. Die Oberfläche eines Metallgegenstandes von 250 cm² soll mit einer 0,02 mm dicken Nickelschicht überzogen werden. Wie lange muß ein Strom von 2,5 A durch die Nickelsalzlösung fließen, wenn die Stromausbeute 85 % und die Dichte des Nickels 9,0 g cm⁻³ betragen?

301. Bei einer Spannung von 0,9 V und einer Stromausbeute von 75 % sollen 500 g Anilin aus Nitrobenzol dargestellt werden. Wieviel kWh sind dazu erforderlich?
302. In einer Elektroraffinerie sollen in 24 Stunden 850 kg Kupfer gewonnen werden. Die Anlage besteht aus 120 Bädern, von denen jedes eine Spannung von 0,25 V hat. Wie groß muß die Leistung der Dynamomaschine (in kW) sein, wenn die Klemmspannung der Maschine 30 V beträgt? Wie groß ist die Stromstärke bei einer Ausbeute von 80 %?
303. Wieviel g Wasserstoff, Chlor und Natriumhydroxid erhält man bei der Natriumchloridelektrolyse aus 1 kWh? Die Spannung beträgt 3,6 V und die Stromausbeute 90 %.
304. Eine Anlage zur Gewinnung von 80 t Kupfer in 24 h besteht aus 300 Bädern mit einer Badspannung von je 0,5 V. Die Leistung der Anlage beträgt 1560 kW. Berechne die Stromstärke, die Stromausbeute und die Anzahl kWh für 1 t Kupfer!
305. Wieviel kg Aluminium und m³ Kohlenmonoxid (bei 30 °C und 100 kPa) erhält man in 24 h bei einer Stromausbeute von 65 % aus der gesamten Anlage mit 40 Bädern? Die Leistung beträgt 1200 kW und die Badspannung 14 V.
306. Zwei Elektrolysezellen sind hintereinandergeschaltet. Die Anfangsmasse der Silberelektrode ist 0,3 g niedriger als die der Kupferelektrode. Nach welcher Zeit sind beide Massen gleich, wenn die Stromstärke 0,5 A beträgt?
307. Eine KCl-Lösung soll durch elektrolytische Oxydation in eine Kaliumchloratlösung überführt werden. Wieviel g Kaliumchlorat erhält man bei einer Spannung von 4,8 V und einer Ausbeute von 80 %, wenn 1 kWh aufgewendet wird?
308. 1 l 0,1 N Chrom(III)-sulfatlösung soll zu Chromsäure oxydiert werden. Welche Zeit wird dazu benötigt, wenn die Stromstärke 2 A und die Stromausbeute 75 % betragen?
309. Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,135 N Propionsäure beträgt bei 18 °C $4,79 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Grenzleitfähigkeit $349 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne die Konzentration der Propionationen in dieser Lösung und die Dissoziationskonstante der Propionsäure!
310. Die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Silberchloridlösung beträgt $2,281 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 18 °C. Berechne die Löslichkeit in mg l⁻¹, wenn die Grenzleitfähigkeit $119,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ und die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $1,18 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ betragen!
311. Die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Silbercarbonatlösung beträgt bei 18 °C $2,78 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Grenzleitfähigkeit $114,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers ist $1,28 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Berechne das Löslichkeitsprodukt des Silbercarbonats!
312. Berechne den Leitfähigkeitskoeffizienten einer 20 %igen Natriumchloridlösung (Dichte bei 20 °C 1,148 g ml⁻¹), wenn die spezifische Leitfähigkeit $0,1957 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Grenzleitfähigkeit $109 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ betragen!
313. Der Widerstand einer 0,1 N Kaliumchloridlösung ($\kappa = 0,0117 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beträgt bei 20 °C $22,5 \Omega$ und bei einer 0,005 N Silbernitratlösung in demselben Gefäß 479Ω . Berechne die Äquivalentleitfähigkeit der Silbernitratlösung und den Leitfähigkeitskoeffizienten, wenn die Grenzleitfähigkeit $115,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ beträgt!
314. Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,022 N Ammoniaklösung beträgt bei 25 °C

- $1,735 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Grenzleitfähigkeit $273,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne:
- die Äquivalentleitfähigkeit,
 - den Dissoziationsgrad,
 - die Konzentration der Ammoniumionen,
 - die Dissoziationskonstante und
 - die Konzentration einer Ammoniaklösung, deren Dissoziationsgrad 0,01 beträgt!
- Das Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxid beträgt bei 25°C $5,5 \cdot 10^{-12}$ und die Grenzleitfähigkeit $219 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Berechne die spezifische Leitfähigkeit und den pH-Wert einer gesättigten Lösung! ($K_w = 1,1 \cdot 10^{-14}$)
 - In einem U-Rohr wird eine Kaliumpermanganatlösung mit einer Kaliumsulfatlösung überschichtet. Der Abstand der Elektroden beträgt 25 cm, die angelegte Spannung 10 V. Nach 1 h betrug die Höhendifferenz der Kaliumpermanganatlösung in den beiden Schenkeln 1,24 cm. Berechne die Wanderungsgeschwindigkeit und die Ionenbeweglichkeit der Permanganationen!
 - Die Grenzleitfähigkeit des Lithiumbromids beträgt $101 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ und die Überföhrungszahl der Lithiumionen 0,362. Berechne die Wanderungsgeschwindigkeit in einer stark verdünnten Lösung, wenn die Spannung 4 V und der Elektrodenabstand 6,0 cm betragen!
 - Eine verdünnte Silbernitratlösung wird bei 18°C elektrolysiert, wobei sich 0,4814 g Silber abscheiden. Vor der Elektrolyse erhielt man in einem bestimmten Volumen an der Katode 1,8302 g Silberchlorid und danach 1,4932 g. Berechne die Überföhrungszahlen!
 - Eine wäörige Kupfersulfatlösung wird zwischen Kupferelektroden elektrolysiert, wobei an der Katode 0,301 g Kupfer abgeschieden wurden. Die Konzentration im Katodenraum war von 1,2252 g auf 1,0092 g Kupferionen gesunken. Berechne die Überföhrungszahlen der Kupfer- und der Sulfationen!
 - Welche Spannung muß angelegt werden, um eine 0,05 N Kupfersulfatlösung mit Platinelektroden bei einer Stromstärke von 0,5 A und 20°C zu elektrolysieren? Widerstand $1,1 \Omega$, Anodenspannung 1,70 V und mittlerer Aktivitätskoeffizient der Lösung 0,40.
 - Eine Lösung von 25 g Kupfer(II)-chlorid in 500 ml wird bei 20°C mit Platinelektroden elektrolysiert. Berechne die theoretische Zersetzungsspannung!
 - In einem Silbercoulometer wurden in $30 \text{ min} \pm 3 \text{ s}$ bei einer Stromstärke von $(2,04 \pm 0,02) \text{ A}$ $(4,107 \pm 0,005) \text{ g}$ Silber abgeschieden. Berechne die FARADAYsche Konstante und die elektrische Elementarladung, wenn die LOSCHMIDTSche Konstante $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ beträgt!
 - Das Löslichkeitsprodukt von Kupfer(II)-hydroxid beträgt bei 25°C $5,6 \cdot 10^{-20}$. Berechne die Zersetzungsspannung einer gesättigten Lösung!
 - Eine 0,01 a Silbernitratlösung soll mit Platinelektroden bei 20°C und einer Stromstärke von 0,5 A elektrolysiert werden. Der Widerstand beträgt $1,05 \Omega$, das Anodenpöential 1,7 V. Berechne die anzulegende Spannung! Bei welcher Spannung ist die Silberionenkonzentration auf $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ gesunken?
 - Bei der Elektrolyse einer Bleinitratlösung wurden folgende Werte gemessen: Stromstärke 0,22 A bei 1,63 V Spannung und

Stromstärke 0,54 A bei 1,79 V Spannung.

Berechne die Zersetzungsspannung des Bleinitrats!

326. Die Elektrolyse von Kupfersulfat soll bei einer Spannung von 2 V und einem pH -Wert 2,0 durchgeführt werden. Das Anodenpotential beträgt 1,70 V. Besteht die Gefahr der Wasserstoffentwicklung, wenn die Überspannung des Wasserstoffs am Kupfer $-0,6$ V beträgt? ($t = 20^\circ\text{C}$)
327. Eine 0,001 M Zinksulfatlösung soll ohne Wasserstoffentwicklung elektrolysiert werden. Die Überspannung des Wasserstoffs am Zink beträgt $-0,7$ V. Berechne den kleinsten pH -Wert, den die Lösung haben darf! ($t = 20^\circ\text{C}$)
328. Die Zersetzungsspannung einer 0,5 M Cadmiumnitratlösung ($f_a = 0,60$) beträgt bei 20°C 1,98 V. Berechne die auftretende Überspannung, wenn der pH -Wert der Lösung 7,0 beträgt!
329. Bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung ($pH = 7,0$) beträgt das Anodenpotential bei der Verwendung von Platinelektroden 1,72 V. Berechne die anodische Überspannung bei 20°C !
330. Welche Spannung ist bei 20°C nötig, um eine 0,4 N Zinksulfatlösung ($f_a = 0,101$, $pH = 7,0$) bei einer Stromstärke von 0,8 A und einem Widerstand von $1,2 \Omega$ zu elektrolysieren? Wie groß ist die Überspannung des Sauerstoffs, wenn das Anodenpotential 1,60 V beträgt?

5. Reaktionskinetik und Photochemie

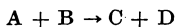
5.1. Zusammenstellung der verwendeten Größen und ihrer Maßeinheiten

Größe	Formelzeichen	Maßeinheit
Reaktionsgeschwindigkeit	v_R	1)
Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion n -ter Ordnung	k_n	1)
Zeit	t	s, min, h
Halbwertszeit	t_H	s, min, h
Ausgangskonzentration	c_0	mol l^{-1}
Konzentration des Stoffes A zur Zeit t	c_A	mol l^{-1}
Volumen	v	l
Druck	p	kPa
Masse	m	g
Molprozent	$c_{M,1}$	—
absolute Temperatur	T	K
Aktivierungsenergie	E_A	J mol^{-1}
Gaskonstante	R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Häufigkeitsexponent	H	—
Aktionskonstante	$k_{\max}$	1)
Lichtenergie	E_L	J mol^{-1}
PLANCKSches Wirkungsquantum	h	J s
Frequenz	ν	Hz
LOSCHMIDTSche Konstante	N	mol^{-1}
Wellenlänge	λ	cm
Lichtgeschwindigkeit	c	cm s^{-1}
Quantenausbeute	φ	—

5.2. Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

Die Reaktionskinetik untersucht den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion und die Möglichkeiten, diesen zu verändern. Als Maß dient die Reaktionsgeschwindigkeit, die gleich dem Differentialquotienten der Konzentration nach der Zeit ist.

Für die Reaktion



gilt:

$$v_R = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_C}{dt}$$

1) Die Maßeinheiten sind abhängig von den Maßeinheiten der Konzentration und der Zeit.

Die Konzentrationsabnahme des Stoffes A ($-dc_A$) ist gleich der Konzentrationszunahme des Stoffes C (dc_C).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration. Nach der Art dieser Abhängigkeit werden die chemischen Reaktionen in Gruppen eingeteilt, die man Reaktionsordnungen nennt.

Reaktionen 1. Ordnung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion 1. Ordnung genügt der Gleichung

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

Sie ist proportional der Konzentration in der ersten Potenz. Die Geschwindigkeits- oder Zerfallskonstante k_1 beträgt:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c_A} \quad (139)$$

Die Konzentration des Stoffes A zur Zeit t ist:

$$c_A = c_0 e^{-k_1 t} \quad (140)$$

Die Halbwertszeit t_H ist die Zeit, in der die Hälfte der Ausgangsmenge reagiert hat.

$$t_H = \frac{0,693}{k_1} \quad (141)$$

Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Halbwertszeit eine Konstante.

Bei einem radioaktiven Gleichgewicht ist das Verhältnis der Halbwertszeiten gleich dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen.

$$\frac{t_{H,A}}{t_{H,B}} = \frac{c_A}{c_B} = K \quad (142)$$

Die graphische Darstellung von $\lg c_A$ in Abhängigkeit von der Zeit t liefert bei einer Reaktion 1. Ordnung eine Gerade. Der Tangens des Steigungswinkels ist abhängig vom Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten und gestattet damit, diese Größe zu berechnen.

$$\tan \alpha = -\frac{k_1}{2,303} = \frac{\lg c_{A,2} - \lg c_{A,1}}{t_2 - t_1} \quad (143)$$

Reaktionen 2. Ordnung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion 2. Ordnung ist proportional dem Produkt zweier Konzentrationen bzw. proportional dem Quadrat der Konzentration des Ausgangsstoffes.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B$$

$$\text{oder} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2$$

Der zweite Fall liegt ebenfalls vor, wenn die Ausgangskonzentrationen der beiden Stoffe A und B gleich groß sind. In diesem Falle beträgt die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (144)$$

Die Konzentration des Stoffes A zur Zeit t ist:

$$c_A = \frac{c_0}{t c_0 k_2 + 1} \quad (145)$$

Die Halbwertszeit einer Reaktion 2. Ordnung ist umgekehrt proportional zur Ausgangskonzentration.

$$t_H = \frac{1}{k_2 c_0} \quad (146)$$

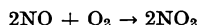
Die graphische Darstellung von $1/c_A$ in Abhängigkeit von der Zeit t liefert bei einer Reaktion 2. Ordnung bei Gültigkeit der obigen Bedingung eine Gerade. Der Tangens des Steigungswinkels ist gleich dem Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten.

$$\tan \alpha = k_2 = \frac{\frac{1}{c_{A,2}} - \frac{1}{c_{A,1}}}{t_2 - t_1} \quad (147)$$

Betragen die Ausgangskonzentrationen der beiden Stoffe A und B $c_{0,A}$ bzw. $c_{0,B}$, so erhalten wir für die Geschwindigkeitskonstante

$$k_2 = \frac{2,303}{t (c_{0,A} - c_{0,B})} \lg \frac{c_{0,B} c_A}{c_{0,A} c_B} \quad (148)$$

Reaktionen 3. Ordnung sind selten. Zu ihnen gehört die Oxydation des Stickstoffoxids:



Liegen am Anfang $2a$ mol l^{-1} Stickstoffoxid und b mol l^{-1} Sauerstoff vor und haben zur Zeit t x mol l^{-1} Sauerstoff reagiert, so beträgt die Geschwindigkeitskonstante

$$k_3 = \frac{1}{2t (a-b)^2} \left(\frac{x(b-a)}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) \quad (149)$$

Reaktionen n -ter Ordnung:

Die Geschwindigkeit einer Reaktion n -ter Ordnung genügt unter der Voraussetzung, daß die Ausgangskonzentrationen c_0 und die Koeffizienten der Ausgangsstoffe gleich groß sind, der Gleichung:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_n c_A^n \quad (150)$$

Die Integration liefert für die Gleichgewichtskonstante:

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) \quad (151)$$

Die Halbwertszeit beträgt:

$$t_H = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) c_0^{n-1}} \quad (152)$$

Die graphische Darstellung von $1/c_A^{n-1}$ in Abhängigkeit von der Zeit t liefert bei allen Reaktionen n -ter Ordnung ($n \neq 1$) eine Gerade.

Die Ordnung einer chemischen Reaktion kann man somit auf graphischem Wege oder rechnerisch durch Anwendung der Gleichungen (139), (144), (149) und (151) ermitteln. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn die Reaktionsordnung keine ganze Zahl ist, wie es bei vielen Stufenreaktionen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit der einzelnen Schritte der Fall ist.

Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur gilt die Gleichung von ARRHENIUS.

$$\frac{d \ln k_n}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Die Aktivierungsenergie E_A ist die Differenz zwischen dem durchschnittlichen Energiegehalt vor der Reaktion und der zur Reaktion nötigen Energie. Bei einer Gleichgewichtsreaktion ist die Differenz der Aktivierungsenergien für die Hin- und Rückreaktion gleich der Reaktionsenthalpie.

Die Integration der obigen Differentialgleichung zwischen T_1 und T_2 liefert:

$$\lg \frac{k_{n,2}}{k_{n,1}} = \frac{E_A}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (E_A \text{ in J mol}^{-1}, T \text{ in K}) \quad (153)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_n bei der Temperatur T gilt:

$$\lg k_n = H - \frac{E_A}{19,146} \quad (154)$$

$$\text{mit } H = \lg k_{\max} \quad (155)$$

H ist der Häufigkeitsexponent und $k_{\max}$ die Aktionskonstante, die gleich der Geschwindigkeitskonstanten ist, wenn die Aktivierungsenergie Null beträgt, d. h., wenn sich alle Moleküle oder Ionen in einem reaktionsfähigen Zustand befinden. Dies ist vor allem bei den Ionenreaktionen in der Regel der Fall.

Die Zusammenfassung der obigen Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion n -ter Ordnung mit gleichen Ausgangskonzentrationen und Koeffizienten der beteiligten Ausgangsstoffe ergibt:

$$v_R = k_{\max} c_A^n e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (156)$$

Der erste Schritt jeder photochemischen Reaktion ist die Absorption von Lichtquanten, die man Photonen nennt und deren Energie E_L proportional der Frequenz ν ist. N Photonen besitzen eine Energie von

$$E_L = h\nu N = h \frac{c}{\lambda} N = \frac{1,197 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\lambda \text{ in nm}) \quad (157)$$

Die Wellenlänge λ ist dabei in Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$) einzusetzen. h ist das PLANCKSche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Das Verhältnis der Anzahl der absorbierten Lichtquanten Q_a und der Anzahl der angeregten Moleküle N_a ergibt die Quantenausbeute φ :

$$\varphi = \frac{N_a}{Q_a} \quad (158)$$

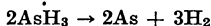
Führt jedes absorbierte Lichtquant zu einer chemischen Reaktion, so beträgt die Quantenausbeute 1. Durch Auslösung von Kettenreaktionen kann sie wesentlich größer sein.

5.3. Rechenaufgaben

● 256. Aufgabe

Die Geschwindigkeitskonstante für die Zerlegung von Arsin AsH_3 beträgt $0,0959 \text{ h}^{-1}$ (Reaktion 1. Ordnung). Wieviel l Wasserstoff i. N. erhält man in 5 h, wenn man von 10 mol Arsin ausgeht?

Lösung: Arsin zerfällt beim Erhitzen in Arsen und Wasserstoff.



Wir berechnen die Molzahl Arsin, die nach 5 h noch vorhanden ist. Nach Gleichung (139) gilt:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c_A} \\ 0,0959 &= \frac{2,303}{5} \lg \frac{10}{c_A} \\ \frac{0,0959 \cdot 5}{2,303} &= \lg 10 - \lg c_A \\ \lg c_A &= 1 - \frac{0,0959 \cdot 5}{2,303} \\ \lg c_A &= 0,7918 \\ c_A &= 6,192 \text{ mol} \end{aligned}$$

Nach 5 h liegen noch 6,192 mol Arsin vor. Es sind somit 3,808 mol in Arsen und Wasserstoff zerfallen. Aus der chemischen Gleichung können wir erkennen, daß aus 2 mol Arsin 3 mol Wasserstoff entstehen. Aus 3,808 mol erhalten wir somit

$$3,808 \cdot \frac{3}{2} \text{ mol} = 5,712 \text{ mol}$$

Das Volumen des Wasserstoffs i. N. ist:

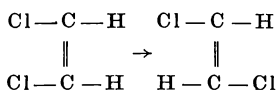
$$v_0 = 22,4 \cdot 5,712 = 127,9 \text{ l}$$

Nach 5 h liegen 127,9 l Wasserstoff i. N. vor.

● **257. Aufgabe**

Für die Umlagerung von cis- in trans-Dichloräthylen beträgt die Geschwindigkeitskonstante $0,170 \text{ h}^{-1}$. In welchem Massenverhältnis stehen die beiden Isomeren nach 100 min, wenn man von der reinen cis-Verbindung ausgeht?

Lösung: Aus der Maßeinheit der Geschwindigkeitskonstanten können wir erkennen, daß es sich hier um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.



In der Gleichung (139) erscheint das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes A am Anfang und zur Zeit t . Das Konzentrationsmaß spielt also dabei keine Rolle. Um Massenprozent als Ergebnis zu erhalten, wird man als Ausgangsmenge 100 g einsetzen. Die Zeit t muß in Stunden eingesetzt werden, da die Geschwindigkeitskonstante die Maßeinheit h^{-1} besitzt.

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c_A}$$

$$0,170 = \frac{2,303}{\frac{100}{60}} \lg \frac{100}{c_A}$$

$$\frac{100 \cdot 0,170}{60 \cdot 2,303} = \lg 100 - \lg c_A$$

$$\lg c_A = 2 - 0,1230$$

$$\lg c_A = 1,8770$$

$$c_A = 75,3 \text{ g}$$

24,7 g haben sich somit in die trans-Verbindung umgelagert.

Nach 100 min liegen 75,3 % cis-Dichloräthylen und 24,7 % trans-Dichloräthylen vor.

● **258. Aufgabe**

Die Geschwindigkeitskonstante für die Dimerisation von Butadien beträgt bei 305°C $9,848 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Ausgangsmenge soll $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Butadien betragen. Diese Dimerisation ist eine Reaktion 2. Ordnung.

Berechne: a) wieviel Prozent des Butadiens nach 30 min dimerisiert sind und
b) wie groß die Halbwertszeit ist!

Lösung: Für Reaktionen 2. Ordnung gilt die Gleichung (145):

$$c_A = \frac{c_0}{t c_0 k_2 + 1}$$

Nach der Maßeinheit der Geschwindigkeitskonstanten muß die Zeit in Sekunden und die Konzentration in mol cm^{-3} eingesetzt werden.

$$t = 30 \cdot 60 \text{ s} \quad c_0 = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$$

Wir setzen die gegebenen Werte in Gleichung (145) ein:

$$c_A = \frac{0,05 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 60 \cdot 0,05 \cdot 10^{-3} \cdot 9,848 + 1}$$

$$c_A = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{1,8863}$$

$$c_A = 2,65 \cdot 10^{-5}$$

Es haben somit $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ reagiert. Dies sind:

$$\frac{2,35 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 47,0 \%$$

Nach 30 min sind 47,0% des Butadiens dimerisiert.

Zur Berechnung der Halbwertszeit setzen wir die gegebenen Werte in Gleichung (146) ein.

$$c_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \quad k_2 = 9,848 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$t_H = \frac{1}{k_2 c_0} = \frac{1}{9,848 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}$$

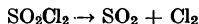
$$t_H = 2030 \text{ s} \triangleq 33,8 \text{ min}$$

Die Halbwertszeit für die Dimerisation des Butadiens beträgt bei einer Ausgangsmenge von $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ 33,8 min.

● 259. Aufgabe

Sulfurylchlorid siedet bei $69,5^\circ\text{C}$ und zersetzt sich bei höheren Temperaturen in Schwefeldioxid und Chlor. Die Halbwertszeit dieser Reaktion 1. Ordnung beträgt bei 500°C 8,885 h. Berechne die Zusammensetzung der Gasmischung nach 5 h!

Lösung: Der Zerfall des Sulfurylchlorids genügt der Gleichung:



Als Ausgangsmenge wählen wir 1 mol. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt nach Gleichung (141):

$$k_1 = \frac{0,693}{t_H} = \frac{0,693}{8,885}$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (139) ein und berechnen die Molzahl des Sulfurylchlorids nach 5 h:

$$\frac{0,693}{8,885} = \frac{2,303}{5} \lg \frac{1}{c_A}$$

$$\frac{0,693 \cdot 5}{8,885 \cdot 2,303} = - \lg c_A$$

$$\lg c_A = 0,8306 - 1$$

$$c_A = 0,677 \text{ mol}$$

In 5 h wurden somit 0,323 mol Sulfurylchlorid zersetzt, die 0,323 mol Schwefeldioxid und die gleiche Menge Chlor lieferten. Die Gesamtmolzahl nach 5 h ist:

$$\begin{array}{r} 0,677 \text{ mol SO}_2\text{Cl}_2 \\ 0,323 \text{ mol SO}_2 \\ 0,323 \text{ mol Cl}_2 \\ \hline \Sigma n = 1,323 \text{ mol} \end{array}$$

Die Gasmischung hat folgende Zusammensetzung:

$$c_{\text{M,SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{0,677}{1,323} \cdot 100 = 51,2 \text{ Vol.} \%$$

$$c_{\text{M,SO}_2} = c_{\text{M,Cl}_2} = \frac{0,323}{1,323} \cdot 100 = 24,4 \text{ Vol.} \%$$

Nach 5 h liegen 51,2 Vol.-% Sulfurylchlorid und je 24,4 Vol.-% Schwefeldioxid und Chlor vor.

• 260. Aufgabe

Die Uran-Radium-Zerfallsreihe enthält neben anderen radioaktiven Stoffen Radium $^{226}_{88}\text{Ra}$ ($t_H = 1580$ Jahre) und Polonium $^{210}_{84}\text{Po}$ ($t_H = 138,8$ Tage). Die Entdeckung des Poloniums gelang dem Forscherehepaar CURIE bei der Aufarbeitung von Uranpechblende aus Joachimsthal. Wieviel Tonnen Pechblende sind nötig, um 1 mg Polonium zu gewinnen, wenn der Gehalt an Radium $0,14 \text{ g t}^{-1}$ beträgt und die Ausbeute 100% ist?

Lösung: Die beiden radioaktiven Elemente stehen in einem radioaktiven Gleichgewicht, für das Gleichung (142) anwendbar ist.

$$\frac{t_{H,\text{Po}}}{t_{H,\text{Ra}}} = \frac{c_{\text{Po}}}{c_{\text{Ra}}} \quad \text{mit } c = \frac{m}{A} \quad (A: \text{Atommasse in g mol}^{-1})$$

Die Masse des Radiums, die mit 1 mg Polonium im Gleichgewicht steht, beträgt:

$$\begin{aligned} m_{\text{Ra}} &= \frac{A_{\text{Ra}} m_{\text{Po}} t_{H,\text{Ra}}}{A_{\text{Po}} t_{H,\text{Po}}} \\ m_{\text{Ra}} &= \frac{226,1 \cdot 20^{-3} \cdot 1580 \cdot 365}{210 \cdot 138,8} \\ m_{\text{Ra}} &= 4,47 \text{ g} \end{aligned}$$

In 1 t Uranpechblende sind $0,14 \text{ g}$ Radium enthalten. Für die berechnete Menge werden somit benötigt:

$$\frac{4,47}{0,14} = 31,9 \text{ t}$$

Für 1 mg Polonium sind 31,9 t Uranpechblende aufzuarbeiten.

Aus dem Ergebnis dieser Aufgabe tritt die ganze Bedeutung der Entdeckung dieses Elementes in Erscheinung. Dabei wurde mit einer Ausbeute von 100% gerechnet, die aber praktisch nicht zu verwirklichen ist, so daß die benötigten Erzmengen in Wirklichkeit noch größer sind.

• 261. Aufgabe

Beim radioaktiven Zerfall von Radium $^{226}_{88}\text{Ra}$ entsteht Radon $^{222}_{86}\text{Rn}$, dessen Halbwertszeit 3,825 Tage beträgt. Stelle die Abhängigkeit der Konzentration des Radons von der Zeit graphisch dar!

Lösung: Wir gehen von 100 g Radon aus und berechnen die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit.

$$k_1 = \frac{0,693}{t_H} = \frac{0,693}{3,825}$$

Einsetzen in Gleichung (139):

$$\frac{0,693}{3,825} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{c_A}$$

$$t = \frac{2,303 \cdot 3,825}{0,693} (2 - \lg c_A)$$

$$t = 25,42 - 12,71 \lg c_A$$

Zur graphischen Darstellung dieser Gleichung benötigen wir eine Wertetabelle. Wir setzen bestimmte Werte für c_A ein und berechnen die Zeit.

Tragen wir die Konzentration c_A in Abhängigkeit von der Zeit t auf, so erhalten wir eine Exponentialkurve (Bild 12).

c_A in g	t in d
100	0
75	1,59
50	3,825 ($= t_H$)
25	7,65 ($= 2t_H$)
10	12,71

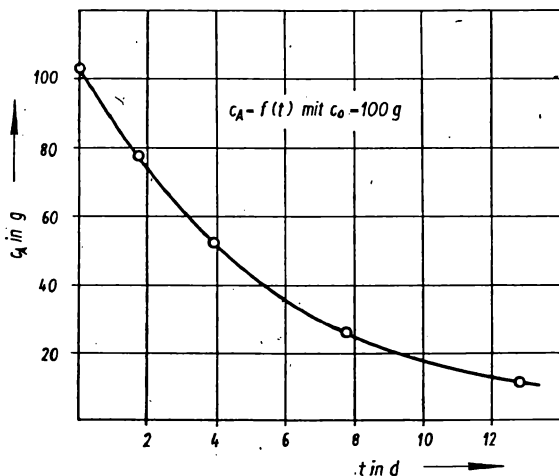


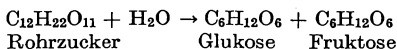
Bild 12. Lösung der 261. Aufgabe

• 262. Aufgabe

Der Drehwinkel einer Lösung von 15 g Rohrzucker in 100 ml 1 N HCl wird in einem Polarimeter mit 10 cm Küvettenlänge gemessen. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 25 °C $4,34 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Die spezifischen Drehwinkel sind für Rohrzucker $+66,45^\circ$ und für Invertzucker (Glukose + Fruktose) $-21,5^\circ$. Berechne

- die Konzentration an Rohr- und Invertzucker nach 5 h,
- den Drehwinkel nach dieser Zeit und
- die Zeit, nach der der Drehwinkel 0° beträgt!

Lösung: Die Inversion des Rohrzuckers genügt der chemischen Gleichung:



Glukose und Fruktose sind zwei isomere Verbindungen.

Glukose ist eine Aldose (d. h. besitzt eine Aldehydgruppe) und Fruktose eine Ketose. Die Aufspaltung des Rohrzuckers erfolgt in wäßriger Lösung. Die Konzentration des Wassers wird sich somit nicht verändern und kann als konstant angesehen werden. Wir haben eine Reaktion 1. Ordnung vor uns.

Alle drei organischen Verbindungen sind optisch aktiv. Während der Reaktion wird sich der Drehwinkel verändern. Am Anfang wird die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts gedreht, da der spezifische Drehwinkel des Rohrzuckers positiv ist. Der Drehwinkel nimmt ab, da der entstehende Invertzucker (Mischung von Glukose und Fruktose im Verhältnis 1 : 1) linksdrehend ist. Nach einer bestimmten Zeit beträgt der Drehwinkel 0° (siehe Frage c), um schließlich negative Werte anzunehmen. Man beobachtet somit eine Umkehrung der Drehrichtung. Deshalb nennt man diese Reaktion Inversion (lat. inversio = Umkehr).

Der Drehwinkel φ einer optisch aktiven Lösung genügt der Gleichung:

$$\varphi = [\varphi] \frac{l c}{100}$$

Darin bedeuten: $[\varphi]$: spezifischer Drehwinkel

l : Küvettenlänge in dm

c : Konzentration in g je 100 ml Lösung

Enthält die Lösung mehrere optisch aktive Verbindungen, so addieren sich die einzelnen Drehwinkel:

$$\varphi = \frac{l}{100} \sum [\varphi]_i c_i$$

Zu a) Die Inversion ist eine Reaktion 1. Ordnung.

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c_A}$$

Als Konzentrationsmaß verwenden wir g je 100 ml Lösung. Wir setzen die gegebenen Werte ein und berechnen die Konzentration nach 5 h:

$$4,34 \cdot 10^{-3} = \frac{2,303}{5 \cdot 60} \lg \frac{15}{c_A}$$

$$\frac{4,34 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 60}{2,303} = 1,1761 - \lg c_A$$

$$\lg c_A = 0,6108$$

$$c_A = 4,08 \text{ g}$$

Nach 5 h liegen noch 4,08 g Rohrzucker vor. Es sind 10,92 g invertiert worden. Nach der chemischen Gleichung bilden sich aus 1 mol Rohrzucker (= 342,3 g) 2 mol Glukose und Fruktose (= 360,3 g). Die Konzentration an Invertzucker ist

$$c_{Iz} = \frac{360,3}{342,3} \cdot 10,92 = 11,49 \text{ g}$$

Nach 5 h enthält die Lösung 4,08 g Rohrzucker und 11,49 g Invertzucker.

Zu b) Der Drehwinkel der Lösung ist die Summe der Einzeldrehwinkel.

$$\varphi = \frac{l}{100} \sum [\varphi]_i c_i$$

$$\varphi = \frac{1}{100} (+ 66,45 \cdot 4,08 + (- 21,5) \cdot 11,49)$$

$$\varphi = + 0,24^\circ$$

$$\underline{\underline{+ 14,4'}}$$

Nach 5 h beträgt der Drehwinkel der Lösung +14,4'.

Zu c) Wir berechnen zunächst das Verhältnis zwischen Rohr- und Invertzucker, bei dem der Drehwinkel 0° beträgt.

$$0 = \frac{1}{100} (+ 66,45 c_{Rz} + (- 21,5) c_{Iz})$$

$$66,45 c_{Rz} = 21,5 c_{Iz}$$

$$3,09 c_{Rz} = c_{Iz}$$

Die Konzentration an Invertzucker beträgt nach Frage a):

$$c_{Iz} = \frac{360,3}{342,3} (15 - c_{Rz})$$

Wir setzen das obige Ergebnis ein und berechnen die Rohrzuckerkonzentration.

$$3,09 c_{Rz} = \frac{360,3}{342,3} (15 - c_{Rz})$$

$$c_{Rz} = \frac{360,3 \cdot 15}{3,09 \cdot 342,3 + 360,3}$$

$$c_{Rz} = 3,81 \text{ g}$$

Wir setzen diesen Wert in Gleichung (139) ein und berechnen die Zeit.

$$t = \frac{2,303}{k_1} \lg \frac{c_0}{c_A}$$

$$t = \frac{2,303}{4,34 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{15}{3,81}$$

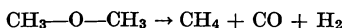
$$t = 315,8 \text{ min}$$

$$t \triangleq 5 \text{ h } 15,8 \text{ min}$$

Nach 5 h 15,8 min beträgt der Drehwinkel der Lösung 0° .

• 263. Aufgabe

Dimethyläther zerfällt beim Erwärmen nach der Gleichung



Der Druck muß infolge der Zunahme der Molzahlen steigen. Es wurden in Abhängigkeit von der Zeit folgende Werte gemessen:

Berechne

t in h	p in kPa
0	59,995
0,5	106,125
0,7	119,190
1,0	134,656

a) die Ordnung der Reaktion,

b) die Geschwindigkeitskonstante und

c) die Halbwertszeit!

Lösung: Zu a) Auf rechnerischem Wege ermittelt man die Reaktionsordnung durch Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, die für die einzelnen Wertepaare stets den gleichen Wert ergeben muß, wenn die Ordnung richtig gewählt wurde.

Zur Berechnung benötigen wir den Druck des Dimethyläthers. In der obigen Tabelle ist nur der Gesamtdruck gegeben. Am Anfang liegt nur der Äther vor. Nach 0,5 h hat der Partialdruck durch den Zerfall um x kPa abgenommen. Gleichzeitig entstanden 3 Gase, die je den Druck x kPa besitzen. Die Summe der Partialdrücke ergibt den Gesamtdruck.

$$(59,995 - x) + 3x = 106,125$$

$$2x = 46,13$$

$$x = 23,065$$

Um 23,065 kPa ist der Druck des Dimethyläthers kleiner geworden. Er beträgt nach 0,5 h 36,93 kPa. In gleicher Weise berechnen wir die übrigen Partialdrücke.

Auf Grund der chemischen Gleichung nehmen wir zunächst an, daß es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. In diesem Falle muß Gleichung (139) Gültigkeit besitzen. Wir setzen die obigen Werte ein und berechnen die Geschwindigkeitskonstante.

t in h	p in kPa	$p_{\text{Äth.}}$ in kPa
0	59,995	59,995
0,5	106,125	36,930
0,7	119,190	30,398
1,0	134,656	22,665

$$k_1 = \frac{2,303}{0,5} \lg \frac{59,995}{36,93} = 4,606 \cdot 0,2107 = 0,971 \text{ h}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{0,7} \lg \frac{59,995}{30,398} = 3,29 \cdot 0,2953 = 0,972 \text{ h}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{1} \lg \frac{59,996}{22,665} = 2,303 \cdot 0,4228 = 0,974 \text{ h}^{-1}$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der gleiche Wert. Es handelt sich um eine Reaktion 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 0,972 \text{ h}^{-1}$.

Zu c) Die Halbwertszeit beträgt nach Gleichung (141):

$$t_H = \frac{0,693}{0,972} = 0,71 \text{ h}$$

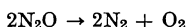
Die Halbwertszeit der Reaktion ist 0,71 h.

• 264. Aufgabe

Bei der Zersetzung von Distickstoffmonoxid bei 1000 K fand man bei konstantem Volumen folgende Werte:

Berechne die Reaktionsordnung!

Lösung: Distickstoffmonoxid zerfällt nach der Gleichung



t in s	p in kPa
0	66,661
30	72,661
60	76,660
90	79,993

Durch die Zunahme der Molzahl muß der Druck bei konstantem Volumen mit der Zeit zunehmen. In der gleichen Form wie in der 263. Aufgabe berechnen wir zunächst die Partialdrücke des Distickstoffmonoxids.

Nach 30 s hat der Partialdruck um x kPa abgenommen. Nach der chemischen Gleichung ist der Partialdruck des Stickstoffs gleich dieser Abnahme, er beträgt somit x kPa. Es entsteht außerdem Sauerstoff, der zum Stickstoff im Verhältnis 1 : 2 steht. Sein Partialdruck beträgt nach 30 s $\frac{x}{2}$ kPa. Die Summe der Partialdrücke ergibt den Gesamtdruck.

$$(66,661 - x) + x + \frac{x}{2} = 72,661$$

$$66,661 + \frac{x}{2} = 72,661$$

$$x = 12$$

In der gleichen Form berechnen wir den Partialdruck des Distickstoffmonoxids nach 60 s und nach 90 s.

Es liegt auf Grund der Reaktionsgleichung die Annahme nahe, daß es sich hier um eine Reaktion 2. Ordnung handelt.

Wir setzen die Werte in Gleichung (144) ein und berechnen die Geschwindigkeitskonstante. Als Konzentrationsmaß dienen die Partialdrücke in kPa.

t in s	$p_{\text{N}_2\text{O}}$ in kPa
0	66,661
30	54,661
60	46,663
90	39,997

$$k_2 = \frac{1}{30} \left(\frac{1}{54,661} - \frac{1}{66,661} \right) = \frac{12}{30 \cdot 54,661 \cdot 66,661} = 1,097 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{19,998}{60 \cdot 46,663 \cdot 66,661} = 1,071 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{26,664}{90 \cdot 39,997 \cdot 66,661} = 1,111 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

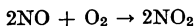
Als Mittelwert der drei Konstanten erhalten wir $1,09 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$. Es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung.

Man überprüfe diese Feststellung durch Einsetzen der gegebenen Werte in Gleichung (139). Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen 1. Ordnung nehmen mit der Zeit wesentlich ab.

• 265. Aufgabe

10 l Stickstoffoxid sollen mit Luft zu Stickstoffdioxid oxydiert werden (Reaktion 3. Ordnung). Wieviel Liter Luft (mit 21 Vol.-% Sauerstoff) sind zuzugeben, damit die Verbrennung mit maximaler Geschwindigkeit abläuft?

Lösung: Die Reaktionsgleichung lautet:



Zu den 10 l Stickstoffoxid geben wir v l Luft, die 0,21 v l Sauerstoff enthalten. Das Gesamtvolumen ist $(10 + v)$ l. Die Partialdrücke betragen.

$$p_1 = \frac{v_1}{v} p$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{10}{10 + v} p \quad p_{\text{O}_2} = \frac{0,21 v}{10 + v} p$$

Die Oxydation des Stickstoffoxids ist eine Reaktion 3. Ordnung. Die Geschwindigkeit beträgt

$$v_R = k p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}$$

Wir setzen die Partialdrücke ein:

$$v_R = k \left(\frac{10 p}{10 + v} \right)^2 \cdot \left(\frac{0,21 v p}{10 + v} \right)$$

$$v_R = \frac{21 v p^3 k}{(10 + v)^3}$$

Gesucht ist das Volumen v , für das die Geschwindigkeit v_R ein Maximum besitzt. Wir differenzieren die Gleichung nach v .

$$\frac{dv_R}{dv} = \frac{21 p^3 k (10 + v)^3 - 3 (10 + v)^2 \cdot 21 v p^3 k}{(10 + v)^6}$$

Am Maximum ist die 1. Ableitung gleich Null.

$$21 p^3 k (10 + v)^3 - 3 (10 + v)^2 \cdot 21 v p^3 k = 0$$

$$21 p^3 k (10 + v)^2 (10 + v - 3v) = 0$$

Weder der Druck p noch die Summe $(10 + v)$ können Null sein.

$$10 - 2v = 0$$

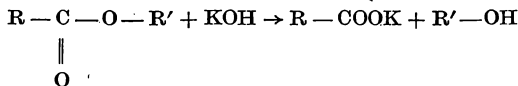
$$v = 5 \text{ l}$$

Es sind 5 l Luft zuzugeben. (Hinweis: Man beweise durch Bildung der 2. Ableitung, daß $v = 5$ tatsächlich das Maximum darstellt!)

• 266. Aufgabe

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Verseifung eines Esters einer einwertigen Säure mit Kalilauge wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und mit 1 N Chlorwasserstoffsäure titriert. Die Lösung enthielt zu Beginn 0,25 mol l⁻¹ Ester. Der Verbrauch an 1 N Chlorwasserstoffsäure betrug für 10 ml am Anfang 5,05 ml und nach 5 min 3,65 ml. Berechne die Geschwindigkeitskonstante!

Lösung: Die Verseifung des Esters genügt der chemischen Gleichung:



Aus dem Verbrauch an 1 N Chlorwasserstoffsäure können wir die Konzentration der Kalilauge berechnen. Am Anfang wurden 5,05 ml 1 N Chlorwasserstoffsäure für 10 ml x N Kalilauge verbraucht. Es gilt somit

$$5,05 \cdot 1 = 10x$$

$$x = 0,505$$

Am Anfang enthält die Lösung 0,25 mol l⁻¹ Ester und 0,505 mol l⁻¹ Kalilauge. Nach 5 min liegen noch 0,365 mol l⁻¹ Kalilauge vor. Es sind somit

$$0,505 - 0,365 = 0,140$$

mol l⁻¹ verbraucht worden. Um den gleichen Betrag ist die Konzentration des Esters gesunken.

$$0,25 - 0,14 = 0,11$$

t in min	c_{Ester} in mol l ⁻¹	c_{KOH} in mol l ⁻¹
0	0,25	0,505
5	0,11	0,365

Die Verseifung ist eine Reaktion 2. Ordnung. Da die Ausgangsmengen verschieden sind, muß Gleichung (148) angewendet werden.

$$k_2 = \frac{2,303}{t(c_{0,A} - c_{0,B})} \lg \frac{c_{0,B} c_A}{c_{0,A} c_B}$$

Wir setzen die folgenden Werte ein:

$$c_{0,A} = 0,505 \text{ mol l}^{-1} \quad c_A = 0,365 \text{ mol l}^{-1} \quad t = 5 \text{ min}$$

$$c_{0,B} = 0,25 \text{ mol l}^{-1} \quad c_B = 0,11 \text{ mol l}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2,303}{5 \cdot (0,505 - 0,25)} \lg \frac{0,25 \cdot 0,365}{0,505 \cdot 0,11}$$

$$k_2 = \frac{2,303}{5 \cdot 0,255} \cdot 0,2156$$

$$k_2 = 0,389 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $0,389 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

• 267. Aufgabe

Die Geschwindigkeitskonstante der Inversion von Rohrzucker in $0,5 \text{ N}$ Chlorwasserstoffsäure beträgt bei 25°C $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und, die Aktivierungsenergie $108,44 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Wieviele % Rohrzucker sind bei 40°C nach 20 min hydrolysiert worden?

Wie groß ist die Halbwertszeit bei 40°C ?

Lösung: Wir berechnen zunächst nach Gleichung (153) die Geschwindigkeitskonstante bei 40°C .

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{19,146} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\lg \frac{k_2}{2,17 \cdot 10^{-3}} = -\frac{108440}{19,146} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\lg k_2 = 0,33646 - 3 + \frac{108440 \cdot 15}{19,146 \cdot 313 \cdot 298}$$

$$\lg k_2 = 0,24728 - 2$$

$$k_2 = 1,767 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Die Inversion des Rohrzuckers ist eine Reaktion 1. Ordnung. Mit Gleichung (139) berechnen wir die Konzentration nach 20 min bei einer Ausgangsmenge von 100 g.

$$1,767 \cdot 10^{-2} = \frac{2,303}{20} \lg \frac{100}{c_A}$$

$$\frac{1,767 \cdot 10^{-2} \cdot 20}{2,303} = 2 - \lg c_A$$

$$\lg c_A = 2 - 0,15347$$

$$c_A = 70,23 \text{ g}$$

Nach 20 min liegen noch 70,23 g Rohrzucker vor. Es sind somit 29,77% hydrolysiert worden.

Die Halbwertszeit erhalten wir aus Gleichung (141). Sie beträgt:

$$t_H = \frac{0,693}{1,767 \cdot 10^{-2}}$$

$$t_H = 39,2 \text{ min}$$

Die Halbwertszeit der Inversion des Rohrzuckers beträgt bei 40 °C 39,2 min.

• 268. Aufgabe

Für die Dimerisation von Butadien fand man folgende Geschwindigkeitskonstanten:

Berechne:

- die Aktivierungsenergie in dem Temperaturintervall,
- den Häufigkeitsexponenten und
- die Aktionskonstante!

t in °C	k_2 in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
240,0	0,751
267,2	2,434

Lösung: Zu a) Zur Berechnung der Aktivierungsenergie setzen wir die gegebenen Werte in Gleichung (153) ein:

$$\lg \frac{2,434}{0,751} = -\frac{E_A}{19,146} \left(\frac{1}{540,4} - \frac{1}{513,2} \right)$$

$$\lg \frac{2,434}{0,751} = \frac{27,2 E_A}{19,146 \cdot 540,4 \cdot 513,2}$$

$$E_A = \frac{19,146 \cdot 540,4 \cdot 513,2}{27,2} \cdot 0,5107$$

$$E_A = 99688 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Aktivierungsenergie beträgt 99688 J mol⁻¹.

Zu b) Den Häufigkeitsexponenten können wir mit Gleichung (154) berechnen.

$$\lg 2,434 = H - \frac{99688}{19,146 \cdot 540,4}$$

$$H = 0,3863 + 9,635$$

$$H = 10,0213$$

Der Häufigkeitsexponent ist 10,0213.

Zu c) Die Aktionskonstante ist das Maximum der Geschwindigkeitskonstanten, wenn die Aktivierungsenergie der Reaktion 0 beträgt.

$$H = \lg k_{\max}$$

$$10,0213 = \lg k_{\max}$$

$$k_{\max} = 1,05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Aktionskonstante beträgt $1,05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

• 269. Aufgabe

Die Geschwindigkeitskonstante für die Verseifung von Essigsäuremethylester beträgt bei 20 °C $0,114 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie $46,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Um wieviel % nimmt die Geschwindigkeitskonstante bei 10 K Temperaturerhöhung zu, und wie groß ist die Aktionskonstante bei 20 °C?

Lösung: Zur Berechnung der Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten nehmen wir an, daß

$$k_2 = x k_1$$

beträgt.

$$\lg \frac{x k_1}{k_1} = - \frac{46600}{19,146} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{293} \right)$$

$$\lg x = \frac{46600 \cdot 10}{19,146 \cdot 303 \cdot 293}$$

$$\lg x = 0,2742$$

$$x = 1,88$$

Bei Temperaturerhöhung um 10 K nimmt die Geschwindigkeitskonstante um 88 % zu.

Die Aktionskonstante ergibt sich aus der Gleichung:

$$\lg k = \lg k_{\max} - \frac{E_A}{19,146 T}$$

$$\lg 0,114 = \lg k_{\max} - \frac{46600}{19,146 \cdot 293}$$

$$\lg k_{\max} = 0,0569 - 1 + 8,3069$$

$$\lg k_{\max} = 7,3638$$

$$k_{\max} = 2,31 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

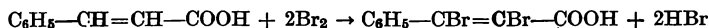
Die Aktionskonstante beträgt $2,31 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

• 270. Aufgabe

Zimtsäure wird mit Licht der Wellenlänge 435,8 nm photobromiert. Eine Lichtintensität von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$ erzeugte in 21,5 min eine Umsetzung von $7,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ Brom. Die Lösung absorbierte 75 % des eingestrahnten Lichtes. Berechne die Quantenausbeute für die Photoreaktion des Broms!

Lösung: Zimtsäure ist der Trivialname für β -Phenyl-akrylsäure.

Bei der Photobromierung erfolgt eine Substitution der beiden Wasserstoffatome durch Brom:



Wir berechnen zunächst die Anzahl der angeregten Moleküle Brom. 1 mol sind N Moleküle, wobei N (LOSCHMIDTSCHE KONSTANTE) $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ beträgt.

$$N_a = n_a N = 7,02 \cdot 10^{-5} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 4,228 \cdot 10^{19}$$

Zur Berechnung der Quantenausbeute benötigen wir noch die Anzahl der absorbierten Lichtquanten Q_a . Diese beträgt nach Gleichung (157):

$$Q_a = \frac{E_L \lambda}{h c}$$

$$Q_a = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,75 \cdot 21,5 \cdot 60 \cdot 435,8 \cdot 10^{-7}}{6,623 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10}}$$

$$Q_a = 2,547 \cdot 10^{18}$$

Nach Gleichung (158) ist die Quantenausbeute das Verhältnis der angeregten Moleküle zur Anzahl der Lichtquanten:

$$\varphi = \frac{N_a}{Q_a} = \frac{4,228 \cdot 10^{19}}{2,547 \cdot 10^{18}}$$

$$\varphi = 16,6$$

Die Quantenausbeute beträgt 16,6. Aus diesem Wert ist zu erkennen, daß es sich nicht um eine einfache Substitution handelt, sondern daß hier eine Kettenreaktion vorliegt.

5.4. Übungsaufgaben

331. Der Zerfall der Dibrombernsteinsäure in Bromwasserstoff und Brommaleinsäure ist eine Reaktion 1. Ordnung. Bestimme die Halbwertszeit und die Geschwindigkeitskonstante, wenn die Titration eines bestimmten Volumens mit 0,1 N Natronlauge am Anfang einen Verbrauch von 5 ml und nach 15 h 5,51 ml ergab!

332. Bei der Zerlegung von Arsin AsH_3 in festes Arsen und Wasserstoff betrug der Druck am Anfang 101,3 kPa und nach 3 h 114,0 kPa. Berechne die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion 1. Ordnung!

333. Die Umlagerung von cis- in trans-Dichloräthylen ergab folgende Werte:

Zeit in h:	0	1,0	2,0	3,0	4,0
% trans-Verbind.:	0	15	29	40	50

Bestimme die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante!

334. Die Halbwertszeiten zweier Reaktionen 1. Ordnung verhalten sich wie 2:3. Die Geschwindigkeitskonstante der schneller verlaufenden Reaktion beträgt $1,5 \text{ h}^{-1}$. In welchem Verhältnis stehen die Konzentrationen nach 2 h bei beiden Reaktionen, wenn die gleichen Anfangskonzentrationen vorlagen?

335. Bei der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff in wäßriger Lösung fand man folgende Werte:

t in h	0	9,45	28,35
c_{Cyanat} in mol l ⁻¹	0,15	0,075	0,0375

Berechne die Ordnung der Reaktion und die Geschwindigkeitskonstante!

336. Die Halbwertszeit des Natriumisotops $^{24}_{11}\text{Na}$ beträgt 14,8 h. In welcher Zeit sind a) 90 %, b) 99 % und c) 99,9 % zerfallen?
337. In welchem Verhältnis stehen die Halbwertszeiten zweier Veresterungen, wenn bei gleichen Ausgangsmengen nach einer bestimmten Zeit t von der einen Säure noch 80 % und von der anderen Säure noch 90 % unverestert vorliegen?
338. Wie verhält sich die Zeit, in der $\frac{3}{4}$ der Ausgangsmenge reagiert haben, zur Halbwertszeit bei einer Reaktion 3. Ordnung?
339. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Methylacetats in alkalischer Lösung bei 15 °C, wenn die Anfangskonzentrationen je 0,05 mol l⁻¹ betragen und nach 1 min 15 s um 20 % abgenommen haben?
Nach welchen Zeiten wird ein Umsatz von 50 % und von 90 % erreicht?
340. Berechne den Stoffumsatz in mol l⁻¹ in Abhängigkeit von der Zeit für die Veresterung von je 1 mol l⁻¹ Essigsäure mit Äthylalkohol, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion k und für die Rückreaktion $0,25 k$ beträgt!
341. Nitramid zerfällt in Gegenwart von Alkali nach der Gleichung

$$\text{NH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$
50 mg Nitramid lieferten nach 70 min 6,19 ml trockenes Gas bei 15 °C und 101,3 kPa. Berechne die Halbwertszeit dieser Reaktion 1. Ordnung!
342. Die Halbwertszeit für die Verseifung eines Esters mit Natronlauge beträgt bei einer Ausgangskonzentration von 0,25 mol 11,5 min. Wieviel mol des Esters sind nach 2,3 h verseift worden?
343. Nach 30 min waren noch 3,81 mol und nach 60 min noch 0,576 mol Wasserstoffperoxid vorhanden. Berechne die Halbwertszeit für den Zerfall des Wasserstoffperoxids, der eine Reaktion 1. Ordnung ist!
344. Die Halbwertszeit für den Zerfall des Distickstoffpentoxids in Distickstofftetroxid und Sauerstoff beträgt 1 h 27 min. Berechne den Partialdruck des Distickstoffpentoxids und den Gesamtdruck nach 2 h, wenn der Druck am Anfang 85 kPa betrug! (Reaktion 1. Ordnung.)
345. Die Halbwertszeit für den Zerfall des Wasserstoffperoxids (Reaktion 1. Ordnung) beträgt 11 min. Berechne das Volumen Sauerstoff i. N., das man aus 200 g Wasserstoffperoxid nach 10 min erhält!
346. 0,315 mol l⁻¹ Essigsäureäthylester werden mit 0,564 mol Natronlauge verseift. Nach 10 min liegen noch 0,458 mol Natronlauge vor. Berechne die Geschwindigkeitskonstante!
347. Die Halbwertszeit für die Umwandlung von 0,15 mol l⁻¹ Ammoniumcyanat in Harnstoff (Reaktion 2. Ordnung) beträgt 9 h 27 min. Wieviel g Harnstoff erhält man nach 10 h?
348. Eine Gasmischung enthält bei 101,3 kPa 12 Vol.-% Stickstoffdioxid, 10 Vol.-% Sauerstoff und 78 Vol.-% Stickstoff. Berechne die Geschwindigkeitskonstante bei 30 °C, wenn nach 10 s 55 % des Stickstoffdioxids oxidiert worden sind!
349. Die Radioaktivität eines aktiven Manganisotops ist mit einem GEIGER-MÜLLER-

Zähler bestimmt worden, wobei sich folgende Impulse je min ergaben:

t in h	0	0,28	0,75	2,13
Impulse	10417	9585	8334	5529

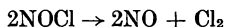
Wie groß ist die Halbwertszeit?

350. Bei der Dimerisation von Butadien wurden folgende Drücke gemessen:

t in min	0	10	30
p in kPa	82,66	77,70	70,66

Berechne die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion 2. Ordnung!

351. Bei der Zersetzung einer bestimmten Menge Wasserstoffperoxid wurden nach 10 min 35,2 cm³ Sauerstoff i. N. und nach 20 min 55,5 cm³ entwickelt. Berechne das Volumen Sauerstoff nach 15 min (Reaktion 1. Ordnung)!
352. Eine Lösung von Rohrzucker wird in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in 30 min zu 18 % in Glukose und Fruktose umgewandelt. Nach welcher Zeit sind 75 % des Rohrzuckers invertiert worden?
353. Eine 0,05 molare Natriumtelluratlösung enthielt 0,025 mol Natriumarsenit. Nach 4 h waren 73,8 % des Arsenits zu Arsenat oxydiert worden. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion 2. Ordnung?
354. Eine Reaktion 1. Ordnung hat eine Aktivierungsenergie von 94,62 kJ mol⁻¹ und eine Aktionskonstante von $6 \cdot 10^{13}$ s⁻¹. Bei welcher Temperatur beträgt die Halbwertszeit 1 min?
355. Acetondicarbonsäure zerfällt in wäßriger Lösung in Kohlendioxid und Aceton (Reaktion 1. Ordnung). Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 40 °C $5,76 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ und bei 60 °C $5,48 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹. Berechne die Aktivierungsenergie, die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit bei 50 °C!
356. Nach 1 min erhält man aus reinem Ammoniumrhodanid 0,34 % Thioharnstoff (Reaktion 1. Ordnung). Berechne die Aktivierungsenergie bei 20 °C, wenn die Aktionskonstante $3,62 \cdot 10^4$ min⁻¹ beträgt!
357. Die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung von 0,1 N Essigsäureäthylester mit Natronlauge beträgt bei 25 °C $6,39 \cdot 10^{-3}$ l min⁻¹ mol⁻¹ und steigt bei Temperaturerhöhung um 10 K auf das 1,6fache. Berechne die Aktivierungsenergie bei 30 °C und die Aktionskonstante!
358. Berechne die Aktivierungsenergie für die Zersetzung des Stickstoffdioxids in Sauerstoff und Stickstoffoxid, wenn die Geschwindigkeitskonstante bei 600 K 83,9 und bei 640 K 407 beträgt!
359. Für den Zerfall des Nitrosylchlorids



fand man folgende Geschwindigkeitskonstanten:

bei 150 °C	3,65 l mol ⁻¹ s ⁻¹	und
bei 200 °C	76,3 l mol ⁻¹ s ⁻¹	

Berechne die Aktivierungsenergie, den Häufigkeitsexponenten und die Aktionskonstante!

360. Für die Bildung des Iodwasserstoffs aus den Elementen beträgt die Geschwindigkeitskonstante

$$\lg k = 12,518 + 0,5 \lg T - \frac{8720}{T}$$

Berechne die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante bei 400 °C durch Vergleich mit Gleichung (154)! Das mittlere Glied ($0,5 \lg T$) bezieht sich auf die Temperaturabhängigkeit des Häufigkeitsexponenten.

361. Die Geschwindigkeit einer Reaktion 2. Ordnung wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei 100 °C verringert sich die Ausgangskonzentration in 20 min um $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ und bei 150 °C in der gleichen Zeit um $0,35 \text{ mol l}^{-1}$. Ausgangsmenge war in beiden Fällen $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Berechne die Aktivierungsenergie!

362. Für den Zerfall des Distickstoffpentoxids bei 55 °C fand man folgende Werte:

t in min	0	10	20
$p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ in kPa	44,6	18,14	7,40

Berechne die Aktivierungsenergie, wenn die Geschwindigkeitskonstante bei 35 °C $8,05 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ beträgt!

363. Bei der Inversion des Rohrzuckers erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante bei Steigerung der Temperatur um 10 K auf das 3,63fache. Berechne die Aktivierungsenergie bei 20 °C!

364. Die Wellenlänge des gelben Lichtes beträgt 570 nm. Berechne die Energie eines Photons!

365. Eine bestimmte Quecksilberlinie überträgt bei der Absorption Quanten im Werte von $7,83 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Berechne die Wellenlänge!

366. Eine photographische Platte von $6 \times 9 \text{ cm}$ wird 0,1 s lang mit Licht von der Wellenlänge 500 nm bestrahlt. Berechne die Intensität des Lichtes in $\text{J cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, wenn bei einer Quantenausbeute von 0,8 1 mg Silber erzeugt wird!

367. Berechne die Quantenausbeute für den Zerfall des Iodwasserstoffs, wenn bei einer Wellenlänge von 230 nm $3,941 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ zerfallen!

368. Berechne die Energieausbeute, wenn für die Synthese des Bromwasserstoffs Licht von der Wellenlänge 210 nm verwendet wird und die Quantenausbeute 2 beträgt!

369. Bei der Bildung von Iodwasserstoff werden $10,467 \text{ kJ mol}^{-1}$ frei. Berechne die Energieausbeute in % bei der Quantenausbeute von 2, wenn mit Licht von der Wellenlänge 215,5 nm bestrahlt wird!

370. In einem Gefäß von 100 cm^3 wurde bei 20 °C eine Gasmischung aus Wasserstoff und Chlor mit Licht von der Wellenlänge 400 nm bestrahlt. Die vom Chlor absorbierte Lichtenergie betrug $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ J s}^{-1}$. Während einer Bestrahlungszeit von 1 min sank der Partialdruck des Chlors von 27,33 auf 20,80 kPa. Wie groß ist die Quantenausbeute?

6. Lösungen der Übungsaufgaben

1. Die Masse des Sauerstoffs ist 0,874 g.
2. Das Karbid enthält 86,84 % CaC_2 .
3. Es sind 138,1 g Ca_3P_2 anzuwenden.
4. Man erzählt 1,144 l Kohlendioxid.
5. Es können 4,66 l 1 N Schwefelsäure dargestellt werden.
6. Der Druck beträgt am Ende 89,2 kPa.
7. Der Gehalt an Zink beträgt 74,4 %.
8. Man kann 49,55 kg Ammoniak erzeugen.
9. Es werden 1647 m³ Schwefeldioxid erzeugt.
10. Man erhält 1,069 m³ flüssiges Schwefeldioxid.
11. Das zweite Alkalimetall ist Rubidium. Die Legierung besteht aus 24,35 % Lithium und 75,65 % Rubidium.
12. Es werden 28,3 g Kaliumpermanganat benötigt.
13. Bei 1000 K erhält man 454,2 kg und bei 873 K 714,8 kg Schwefeltrioxid. Zur Berechnung des Gesamtvolumens muß man die Molzahl des Stickstoffs zugrunde legen, da sich diese nicht verändert.
14. Das Iodmolekül ist bei den Bedingungen 2atomig.
15. Die Molmasse beträgt 42,2 g mol⁻¹.
16. Die Molmasse beträgt 64,1 g mol⁻¹.
17. Die Verbindung hat die Formel N_2O .
18. Die mittlere Molmasse beträgt 105 g mol⁻¹.
19. Die Molmasse beträgt 141,4 g mol⁻¹ und die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.
20. Die Summenformel lautet $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
21. Der Partialdruck des Kohlenmonoxids beträgt 249,26 kPa und der des Wasserstoffs 498,52 kPa. Dies ergibt einen Gesamtdruck von 747,78 kPa.
22. Nach der Verbrennung beträgt das Volumen 24,78 l.
23. Die Ausgangsmischung besteht aus 21,9 Vol.-% Wasserstoff, 61,0 Vol.-% Stickstoff, 16,4 Vol.-% Sauerstoff und 0,7 Vol.-% Argon.
24. Die Luft enthält 19,4 g Wasser.
25. Das Generatorgas besteht aus 27,9 % Kohlenmonoxid, 0,9 % Wasserstoff, 1,6 % Methan, 0,3 % Äthylen, 0,8 % Schwefelwasserstoff, 11,5 % Kohlendioxid und 57,0 % Stickstoff. Die mittlere Molmasse beträgt 25,7 g mol⁻¹.

26. Zur Verbrennung des Generatorgases werden 1 221 l Luft benötigt. Die Rauchgase enthalten 73,2 Vol.-% Stickstoff, 17,5 Vol.-% Kohlendioxid, 9,0 Vol.-% Wasser und 0,3 Vol.-% Schwefeldioxid.
27. Die Verbindung enthält 5,96 % Stickstoff.
28. Man erhält ein Volumen von 4,06 l Kohlendioxid.
29. Die Mischung enthielt 30,26 Vol.-% Kohlenmonoxid.
30. Der Enddruck beträgt 252,3 kPa.
31. Es wurden 1,655 g Natriumcarbonat gebildet.
32. Die Mischung enthielt 3,17 Vol.-% Ozon.
33. Die Gasmischung hat ein Volumen von 16,73 l.
34. Der Enddruck beträgt 256,4 kPa.
35. Man benötigt zum Verbrennen 4 157 m³ Luft bei 20 °C und 100 kPa.
36. Es sind 45,79 m³ Luft erforderlich.
37. Das Rauchgas enthält 5,12 Vol.-% Kohlendioxid und 2,12 Vol.-% Kohlenmonoxid.
38. Die Gasmischung liegt bei 22,4 °C vor. Der Partialdruck des Sauerstoffs ist 40,53 kPa und der Partialdruck des Kohlendioxids 61,47 kPa.
39. Der Gesamtdruck ist 83,69 kPa. Sauerstoff hat den Partialdruck 24,01 kPa und Stickstoff 59,68 kPa. Der Molenbruch des Sauerstoffs beträgt 0,287.
40. Der Enddruck beträgt 904 kPa; man erhält 6,908 kg.
41. Die VAN-DER-WAALSschen Konstanten haben die Werte:
 $a = 469,1 \text{ kPa l}^2 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0526 \text{ l mol}^{-1}$.
42. Das Molvolumen des Schwefeldioxids i. N. beträgt 22,16 l mol⁻¹.
43. Man muß Propylen bis 500,5 kPa komprimieren.
44. Die Temperatur darf 66,5 °C nicht übersteigen.
45. In 22,414 l sind i. N. 1,012 mol Chlor enthalten. Die Abweichung beträgt 1,2 %.
46. Der Druck beträgt 3640 kPa.
47. Die Masse des Sauerstoffs beträgt 679,4 g.
48. Der Partialdruck der Luft beträgt 229 kPa und der des Wassers 2755 kPa. Man erhält einen Gesamtdruck von 2984 kPa.
49. Man darf höchstens 191,4 g Aceton einfüllen.
50. a) Als ideales Gas beträgt der Druck des Acetylens 572 kPa.
 b) Es ergibt sich ein Druck von 561 kPa. Dieser Wert ist in jedem Falle der genauere.
51. Man muß Schwefeldioxid auf 10,5 °C erwärmen.
52. Der kritische Druck beträgt 7457,5 kPa, die kritische Temperatur 156,7 °C, das kritische Molvolumen 0,1797 l mol⁻¹ und die kritische Dichte 172,5 g l⁻¹.

53. Es tritt eine Volumenkontraktion von $4,406 \text{ cm}^3$ ein.
 54. Die Oberflächenspannung des Äthyljodids beträgt $29,0 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.
 55. Die Oberflächenenergie ist $7,86 \text{ J}$.
 56. Nitrobenzol steigt in der Kapillare $14,2 \text{ cm}$ hoch.
 57. Die Oberflächenspannung ist $41,44 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.
 58. Es ist ein Überdruck von $1,43 \text{ kPa}$ erforderlich.
 59. Die Oberflächenspannung beträgt bei 10°C $44,45 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.
 60. Der Radius der Kapillare muß $3,82 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ betragen.
 61. Der Dampfdruck beträgt $2,397 \text{ kPa}$.

62. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme lautet:

$$a = 40,7 \frac{p}{159,17 + p} \quad (p \text{ in kPa, } a \text{ in ml g}^{-1})$$

63. Es verbleiben noch $0,08 \text{ Vol.-%}$ Benzol in der Gasmischung, und $49,64 \text{ l}$ Benzol werden desorbiert, dies sind $82,3 \%$.

64. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme lautet:

$$a = 76,8 \frac{p}{13,73 + p} \quad (p \text{ in kPa, } a \text{ in cm}^3 \text{ g}^{-1})$$

65. Der Dampfdruck von Methanol bei 50°C ist $57,249 \text{ kPa}$.
 66. Bei einem Druck von 104 kPa siedet Diäthyläther bei $35,4^\circ\text{C}$.
 67. Man muß Chlorgas bis $-36,4^\circ\text{C}$ abkühlen.
 68. Bei $506,6 \text{ kPa}$ Druck siedet Wasser bei $152,3^\circ\text{C}$.
 69. Die molare Verdampfungswärme von Iodbenzol beträgt $42,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 70. Der Dampfdruck beträgt $26,93 \text{ kPa}$.
 71. Die molare Verdampfungswärme des Schwefeldioxids beträgt $26,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 72. Die Änderung des Dampfdruckes beträgt

$$\frac{d \lg p}{d T} = 1,99 \quad (p \text{ in kPa, } T \text{ in K})$$

Ersetzen wir die Differentiale durch die Differenzen, so erhalten wir näherungsweise

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = 0,69 \text{ kPa K}^{-1} \quad \left(\ln \frac{p_2}{p_1} \approx \frac{p_2 - p_1}{p_1} \right)$$

73. Die Molmasse des gelösten Stoffes ist 244 g mol^{-1} .
 74. Der Dampfdruck der Harnstofflösung beträgt $71,9 \text{ kPa}$.
 75. Die Molmasse beträgt $188,5 \text{ g mol}^{-1}$. Die Verbindung hat somit die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$.
 76. Die Molmasse des Amins beträgt $88,6 \text{ g mol}^{-1}$.
 77. Die flüssige Mischphase besteht aus $56,2 \text{ Mol-%}$ Benzol und $43,8 \text{ Mol-%}$ Heptan.

78. Die Mischung besitzt einen Dampfdruck von 7,65 kPa. Der Dampf besteht aus 73,3 Vol.-% Benzol und 26,7 Vol.-% Heptan.
79. a) Die Mischung hat eine Zusammensetzung von 34,67 Mol.-% Benzol, 44,08 Mol.-% Toluol und 21,25 Mol.-% o-Xylol.
b) Der Dampfdruck der Mischung beträgt 100,9 kPa.
c) Der Dampf besteht aus 61,53 Mol.-% Benzol, 32,55 Mol.-% Toluol und 5,92 Mol.-% o-Xylol.
80. a) Die Mischung besteht aus 81,04 Mol.-% Pentan und 18,96 Mol.-% Hexan.
b) Der Dampfdruck beträgt in diesem Falle 40,9 kPa. Die Zusammensetzung ist 14,23 Mol.-% Pentan und 85,77 Mol.-% Hexan.
81. Die Mischung muß 25,7 Mol.-% Benzol und 74,3 Mol.-% Toluol enthalten.
82. a) Die Mischung besteht aus 45,51 Mol.-% Hexan, 24,46 Mol.-% Heptan und 30,03 Mol.-% Oktan. Der Dampf besteht aus 82,35 Mol.-% Hexan, 13,12 Mol.-% Heptan und 4,53 Mol.-% Oktan.
b) Der Dampfdruck beträgt 8,84 kPa.
83. Das Gemisch siedet bei 68,3 °C, der Dampfdruck des Benzols beträgt 69,05 kPa. Das Destillat enthält 125,4 g Benzol.
84. Die Molmasse beträgt 127 g mol⁻¹.
85. Der Dampfdruck über der Mischung beträgt 9,96 kPa. Der Dampf enthält 75,77 Mol.-% Methylalkohol und 24,23 Mol.-% Äthylalkohol.
86. Man erhält 1162 ml Sauerstoff i. N.
87. Die Essigsäure enthält 0,37 % Wasser.
88. Der Harn gefriert bei -1,468 °C.
89. Die Lösung enthält nach der Umsetzung und dem Entzug des Wassers noch 4,308 g Nitrobenzol und 107,267 g Benzol. Der Gefrierpunkt dieser Lösung liegt bei 3,84 °C.
90. Die Molmasse beträgt 158,8 g mol⁻¹.
91. Die molare Verdampfungswärme des Dioxans beträgt 32,68 kJ mol⁻¹.
92. Die Molmasse beträgt 241,7 g mol⁻¹.
93. Die Lösung siedet bei -8,87 °C.
94. Die Lösung enthält 6,06 g Harnstoff, die bei der Oxydation 2490 ml Stickstoff ergeben.
95. Die Lösung enthält 9,0 % Glycerin und ist 0,998 molar.
96. Der Dampfdruck der Lösung beträgt 2,29 kPa, der Siedepunkt 100,55 °C und der osmotische Druck 2430 kPa.
97. Die Lösung enthält 1,03 % Phenol und ist 0,1 molar.
98. Die mittlere Molmasse beträgt 52,3 g mol⁻¹. Es liegen 24,1 % als Doppelmoleküle vor.
99. Der osmotische Druck beträgt 409 kPa.
100. Der osmotische Druck des Blutserums beträgt 770 kPa.

101. Die Konzentration beträgt 9,34 % (unter der Annahme, daß das Volumen beim Auflösen sich nicht ändert). Die Lösung enthält $0,301 \text{ mol l}^{-1}$.
102. Die Campherlösung hat einen osmotischen Druck von 222 kPa.
103. Die Molmasse beträgt $55,5 \text{ g mol}^{-1}$.
104. Der osmotische Druck beträgt 217 kPa.
105. Der osmotische Druck beträgt am Ende 39,4 kPa.
106. Die Lösung gefriert bei $-0,22^\circ\text{C}$.
107. Die Lösung enthält 30,25 g Wasserstoffperoxid, die bei der Zersetzung 10,77 l Sauerstoff liefern.
108. Die Lösung enthält 0,17 % o-Aminphenol.
109. In 1 l Wasser sind noch 1,2 g und in 1 l Äther 0,2 g Bernsteinsäure enthalten.
110. Der Verteilungskoeffizient von Iod zwischen Glycerin und Äther beträgt 0,1985.
111. a) Bei einmaligem Schütteln verbleiben 0,0493 g Iod im Wasser.
b) Es verbleiben noch 0,0046 g Iod im Wasser. Ein Vergleich der beiden Ergebnisse läßt erkennen, daß es günstiger ist, wenn man mehrmals mit kleinen Mengen als einmal mit der gesamten Menge ausschüttelt.
112. Die Essigsäure bildet in der Tetrachlorkohlenstofflösung Doppelmoleküle.
113. Man muß viermal auswaschen.
114. Es sind mindestens 31 Extraktionen nötig.
115. Der Partialdruck beträgt 349 kPa.
116. a) Die Gleichgewichtskonstante K_c beträgt $3,72 \cdot 10^4$.
b) Man erhält für K_p 0,473 und für K_c 0,0052.
117. Die Ausbeute ist 87,5 %.
118. Man erhält im Gleichgewicht 0,945 mol Ester.
119. Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt 0,202.
120. Die Zusammensetzung im Gleichgewicht ist: 11,1 Vol.-% Kohlendioxid, 0,6 Vol.-% Kohlenmonoxid, 22,8 Vol.-% Wasserstoff, 0,5 Vol.-% Stickstoff, 65,0 Vol.-% Wasser.
121. Die Gleichgewichtskonstante beträgt 0,0786.
122. Die Zusammensetzung im Gleichgewicht beträgt 50 Vol.-% Stickstoff, 22 Vol.-% Kohlenmonoxid, 7 Vol.-% Wasser, 10 Vol.-% Kohlendioxid und 11 Vol.-% Wasserstoff.
123. Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt $1,65 \cdot 10^{-8}$. Man muß einen Druck von 7486 kPa anwenden.
124. Der Druck muß 2000 kPa betragen.
125. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $2,95 \cdot 10^{10}$.
126. Die Zusammensetzung beträgt 64,2 Vol.-% Distickstofftetroxid und 35,8 Vol.-% Stickstoffdioxid.
127. Im Gleichgewicht liegen 94,67 Vol.-% Phosgen vor.

128. Die Gleichgewichtskonstante K_c beträgt $7,75 \cdot 10^4$ und die Konstante K_x 7045.
129. Die Gleichgewichtskonstante bei 430°C ist $7,58 \cdot 10^{-5}$.
130. Die Reaktionsenthalpie ist 162,4 kJ.
131. Die Gleichgewichtskonstante nimmt um 91,49 % ab.
132. Die Zusammensetzung nach der Reaktion ist: 77,64 Vol.-% Stickstoff, 17,64 Vol.-% Sauerstoff und 4,72 Vol.-% Stickstoffoxid.
133. Die maximale Ausbeute erhält man bei Anwendung von stöchiometrischen Mengen. Bei einer Ausgangsmenge von 100 mol erhält man 8,05 mol Sulfurylchlorid.
134. a) Es handelt sich um eine endotherme Reaktion.
b) Die Reaktionsenthalpie beträgt 117,98 kJ.
135. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $6,84 \cdot 10^{11}$ und die Dissoziationskonstante $1,46 \cdot 10^{-12}$ (reziproker Wert der Gleichgewichtskonstanten).
136. Man erhält im Gleichgewicht 10,68 mol Iodwasserstoff.
137. Die Zusammensetzung der Gasmischung ist: 80 Vol.-% Stickstoff, 14,25 Vol.-% Kohlenmonoxid und 5,75 Vol.-% Kohlendioxid.
138. Die Reaktionsenthalpie beträgt 224,7 kJ.
139. Die Reaktionsenthalpie beträgt $-12,2$ kJ.
140. Die Gasmischung hat die Zusammensetzung: 41 Vol.-% Wasserstoff, 6 Vol.-% Kohlendioxid, 39 Vol.-% Kohlenmonoxid und 14 Vol.-% Wasser.
141. Die Gasmischung besteht aus 97,7 Vol.-% Kohlendioxid, 0,77 Vol.-% Sauerstoff und 1,53 Vol.-% Kohlenmonoxid.
142. Die Dissoziationskonstante des Ammoniaks beträgt

$$K_p = \frac{27 \alpha^4}{16 (1 - \alpha^2)^2} p^2$$

a) Vernachlässigung von α im Nenner gegenüber 1:

$$K_p \approx \frac{27}{16} \alpha^4 p^2$$

b) Im Zähler für α 1 einsetzen:

$$K_p \approx \frac{27 p^2}{16 (1 - \alpha^2)^2}$$

143. Der Partialdruck der Iodatome beträgt 26,3 kPa.
144. Der Dissoziationsgrad beträgt 0,995.
145. Der Dissoziationsgrad beträgt 0,49 und die Gleichgewichtskonstante K_c $8,14 \cdot 10^{-3}$.
146. Die Mischung muß unter einem Druck von 366 kPa stehen.
147. Die Dissoziationskonstante beträgt $9,92 \cdot 10^6$.

148. Die Partialdrücke der drei Gase betragen:
 $p_{\text{PCl}_5} = 100,8 \text{ kPa}$ $p_{\text{PCl}_5} = p_{\text{Cl}_2} = 49,6 \text{ kPa}$
149. Der Dissoziationsgrad des Iods beträgt 0,0638.
150. Die Partialdrücke betragen:
 $p_{\text{CO}_2} = 672,6 \text{ kPa}$ $p_{\text{CO}} = 218,3 \text{ kPa}$ $p_{\text{O}_2} = 109,1 \text{ kPa}$
151. Der Dissoziationsgrad beträgt 0,424 und die mittlere Molmasse 146 g mol^{-1} .
 Die Partialdrücke betragen:
 $p_{\text{PCl}_5} = 43,7 \text{ kPa}$ $p_{\text{PCl}_5} = p_{\text{Cl}_2} = 32,1 \text{ kPa}$
 Die Gleichgewichtskonstanten sind: $K_p = 23,7$, $K_c = 5,9 \cdot 10^{-3}$ und $K_x = 0,219$.
152. Der Dissoziationsgrad beträgt 0,5.
153. a) Der Dissoziationsgrad beträgt 0,283.
 b) Die Partialdrücke sind: $p_{\text{H}_2} = p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 22,39 \text{ kPa}$ $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 56,62 \text{ kPa}$.
 c) Die Dissoziationskonstante K_p beträgt 8,8.
154. Der Dissoziationsgrad ist 0,424 und die Dissoziationskonstante 23,68.
155. Die Gasmischung enthält 17,2 Vol.-% Kohlendioxid.
156. Die Gleichgewichtskonstante ist $1,56 \cdot 10^6$.
157. Der Dissoziationsgrad beträgt 0,505 bzw. 0,263 und die Dissoziationskonstante 2,9.
158. a) Der Partialdruck des Ammoniaks ist 48,0 kPa und der des Schwefelwasserstoffs 27,76 kPa.
 b) Die Gleichgewichtskonstante K_c beträgt 0,535 und K_x 18,3.
159. Die Bariumchloridlösung gefriert bei $-0,186^\circ\text{C}$.
160. Der Dissoziationsgrad beträgt 0,158.
161. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist 0,134.
162. Der Dissoziationsgrad der Citronensäure ist $8,76 \cdot 10^{-2}$.
163. Die Konzentration beträgt $3,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.
164. Die Konzentration beträgt $3,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.
165. Der mittlere Aktivitätskoeffizient der Lösung ist 0,361.
166. Die Säure besitzt die Molmasse 121 g mol^{-1} .
167. Die Lösung gefriert bei $-0,015^\circ\text{C}$.
168. Die Aktivität ist $0,0207 \text{ mol l}^{-1}$.
169. Die Base hat einen Dissoziationsgrad von $7,4 \cdot 10^{-3}$. Die Dissoziationskonstante beträgt $9,765 \cdot 10^{-3}$.
170. Die Dissoziationsgrade betragen:
- | | |
|-------------------|--------|
| 1 N Essigsäure | 0,0041 |
| 0,1 N Essigsäure | 0,0124 |
| 0,01 N Essigsäure | 0,0411 |

171. Der Dissoziationsgrad ist 0,113 und der osmotische Druck bei 20 °C 270,5 kPa.
172. Die Lösung hat einen pH-Wert von 13,52.
173. Die Neutralisationsenthalpie beträgt $-61,38 \text{ kJ}$.
174. Die Wasserstoffionenkonzentration beträgt $2,44 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ und der pH-Wert 6,61. Beim Erwärmen verschiebt sich diese Größe nach kleineren Werten.
175. Der pH-Wert beträgt 11,26.
176. Die Dissoziationskonstante beträgt $1,43 \cdot 10^{-4}$.
177. Beim Auswaschen mit Wasser werden 0,4851 mg Bariumsulfat gelöst. Im 2. Falle beträgt die Bariumionenkonzentration $2,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. In 200 ml 0,01 N Schwefelsäure werden somit $1,008 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$ Bariumsulfat gelöst. Es empfiehlt sich, das Auswaschen eines Niederschlages nicht mit Wasser, sondern mit dem Fällungsmittel vorzunehmen.
178. Das Löslichkeitsprodukt beträgt $5,34 \cdot 10^{-5}$.
179. Der pH-Wert beträgt 12,61.
180. Die Löslichkeit beträgt $6,49 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$.
181. Der Dissoziationsgrad ist $1,33 \cdot 10^{-2}$.
182. Die Sulfidionenkonzentration am Ende der Fällung beträgt $7 \cdot 10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$. Dies entspricht einer Wasserstoffionenkonzentration von $1,095 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Der pH-Wert am Ende der Fällung beträgt 5,96.
183. Der Dissoziationsgrad geht von 0,0124 auf $1,76 \cdot 10^{-5}$ zurück. Der pH-Wert beträgt 5,75.
184. Die Lösung enthält $0,405 \text{ mol l}^{-1}$ Wasserstoffionen und damit nach der Fällung $5,1 \cdot 10^{-23} \text{ mol l}^{-1}$ Sulfidionen. Es bleiben $6,785 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ Cobaltnitrat gelöst. Dies sind 0,388 % der eingesetzten Menge.
185. Das Löslichkeitsprodukt beträgt $9,21 \cdot 10^{-15}$.
186. Die Wasserstoffkonzentration beträgt $0,118 \text{ mol l}^{-1}$. Dies ergibt eine Sulfidionenkonzentration von $6 \cdot 10^{-22} \text{ mol l}^{-1}$.
187. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist 0,883.
188. Der Niederschlag darf höchstens mit 77 ml Wasser gewaschen werden.
189. Die Einwaage beträgt $0,132 \text{ g l}^{-1}$ und der pH-Wert der Lösung 10,31.
190. Der pH-Wert beträgt 11,60 und der Hydrolysegrad 0,044.
191. Die Dissoziationskonstante beträgt $5 \cdot 10^{-10}$ und der Hydrolysegrad 0,011.
192. Die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,01 N Essigsäure beträgt $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Sie soll auf $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ abnehmen. Die Molzahl Natriumacetat beträgt $0,429 \text{ mol l}^{-1}$.
193. Der pH-Wert ändert sich von 11,08 auf 9,98. Die Änderung beträgt 1,10 pH-Einheiten.
194. Bei der Titration verbrauchen wir 40 ml, so daß das Endvolumen 240 ml ist. Die Wasserstoffionenkonzentration beträgt $1,135 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ und der pH-Wert 7,95.

195. Der Hydrolysegrad beträgt $4,304 \cdot 10^{-3}$ und die Dissoziationskonstante $3,28 \cdot 10^{-8}$.
196. a) Die Konzentration der Wasserstoffionen beträgt $1,912 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und damit der pH-Wert 2,72. Für reine Essigsäure ohne den Zusatz erhält man einen pH-Wert von 2,88, die Änderung beträgt somit 0,16 pH-Einheiten.
- b) Die Pufferlösung hat einen pH-Wert von 4,75. Nach Zugabe der Chlorwasserstoffsäure beträgt der pH-Wert ebenfalls 4,75. Er ändert sich somit nicht, da nur zwei Stellen nach dem Komma bei pH-Werten angegeben werden.

197. Wir erhalten die folgenden Werte:

t in $^{\circ}\text{C}$	pH	γ
0	8,34	$2,56 \cdot 10^{-5}$
25	7,85	$7,89 \cdot 10^{-5}$
50	7,49	$18,3 \cdot 10^{-5}$

Mit steigender Temperatur nimmt der pH-Wert ab und der Hydrolysegrad zu.

198. Wir erhalten für die drei Lösungen die folgenden Werte:

n in val l^{-1}	γ	pH
1	$2,503 \cdot 10^{-5}$	9,36
0,1	$7,916 \cdot 10^{-5}$	8,86
0,01	$25,03 \cdot 10^{-5}$	8,36

Mit steigender Verdünnung der Lösung nimmt der Hydrolysegrad zu und der pH-Wert der Lösung ab.

199. Die Lösung hat eine Konzentration von 2,19%. Die Dissoziationskonstante beträgt $1,65 \cdot 10^{-4}$, der pH-Wert ist 2,05, der osmotische Druck ist 1302 kPa und der Siedepunkt $100,254^{\circ}\text{C}$.
200. Die Konzentration der undissoziierten Bernsteinsäure beträgt $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Die Lösung enthält $3,232 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ HB⁻-Ionen und $1,385 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ B²⁻-Ionen. Der pH-Wert beträgt 5,11.
201. Es werden 1111 h^{-1} Kühlwasser benötigt.
202. Die benötigte Arbeit beträgt $4,712 \cdot 10^6 \text{ kp m}$, bzw. 4621 kJ.
203. Der Enddruck beträgt 4907 kPa.
204. Das Gas leistet eine Arbeit von -211 kJ . Die erforderliche Wärmemenge ist 211 kJ.
205. a) Die für die Kompression nötige Arbeit beträgt $2,75 \cdot 10^6 \text{ kJ}$.
- b) Es wird eine Wärmemenge von $-2,75 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ frei.
206. Isotherme Volumenänderung: Das Endvolumen beträgt 100 l. Die Temperatur bleibt 20°C und die Arbeit beträgt $-16,3 \text{ kJ}$. Adiabatische Volumenänderung: Das Endvolumen ist 63,66 l und die Endtemperatur $-86,5^{\circ}\text{C}$. Die Volumenarbeit beträgt $-9,4 \text{ kJ}$.
- Polytrope Volumenänderung: Das Endvolumen beträgt 72,48 l, die Endtemperatur $-60,6^{\circ}\text{C}$ und die Volumenarbeit $-11,16 \text{ kJ}$.
207. Die Wertigkeit des Metalls beträgt 2 val mol^{-1} .
208. Zur Berechnung der Arbeitsbeträge legen wir eine Tabelle der p -, T - und V -Werte an:

	p in kPa	V in l mol ⁻¹	T in K
Ausgang	101,3	24,6	300
Zustand 2	50,65	49,2	300
Zustand 3	12,16	135,5	200
Zustand 4	24,32	67,8	200
Endzustand	101,3	24,6	300

Die Teilarbeitsbeträge für die vier Schritte sind:

$$W_1 = -1729 \text{ J}, W_2 = -2056 \text{ J}, W_3 = +1151 \text{ J} \text{ und } W_4 = +2056 \text{ J}$$

Die Arbeitssumme für diesen Kreisprozeß beträgt -578 J . In Bild 13 sind die Volumen- und Temperaturveränderungen graphisch dargestellt.

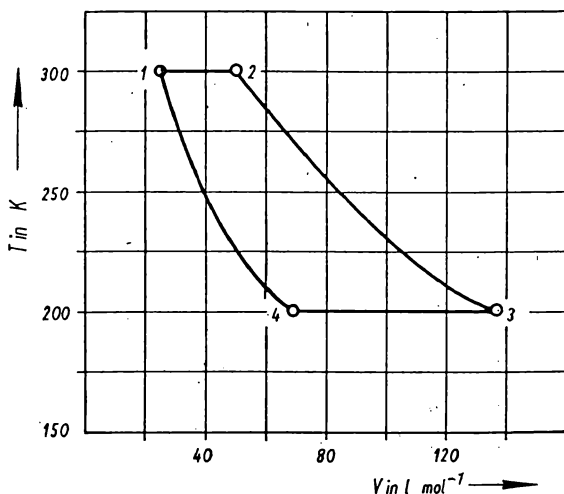


Bild 13. Lösung der 208. Übungsaufgabe

209. Die Änderung der Enthalpie beträgt $48,86 \text{ kJ}$.
210. Das Endvolumen beträgt $128,5 \text{ l mol}^{-1}$, die Endtemperatur $154,4 \text{ K}$ und die vom Gas geleistete Arbeit -2988 J . Bei einer isothermen Expansion erhält man ein Endvolumen von 244 l mol^{-1} . Die Endtemperatur beträgt 25°C und die geleistete Arbeit -5706 J .
211. Das Endvolumen beträgt $71,14 \text{ m}^3$ und die benötigte Wärmemenge $7,8 \cdot 10^3 \text{ kJ}$.
212. Die Molwärme der Gasmischung beträgt $32,975 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Bei der Abkühlung wird eine Wärmemenge von 3350 kJ frei.
213. a) Es stellt sich ein Druck von 6173 kPa ein.
 b) Am Anfang waren $6,6 \text{ kg}$ Sauerstoff in der Flasche.
 c) Nach der Entnahme waren es noch $4,0 \text{ kg}$.

214. Das Volumen ist $60,2 \text{ m}^3$ und die Endtemperatur 457°C .
215. Für die Molwärme des Formaldehyds erhält man die Gleichung:

$$C_p = (19,24 + 0,059 T - 1,6 \cdot 10^{-5} T^2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
 Diese Gleichung liefert bei 600 K eine Molwärme von $47,88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und bei 1200 K $66,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
216. Es werden $41\,840 \text{ kJ kg}^{-1}$ frei.
217. Die Normalbildungsenthalpie des Chinons beträgt $-186,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
218. Man darf höchstens $90,6 \text{ g}$ auflösen.
219. Die Reaktionsenthalpie beträgt $-572,3 \text{ kJ}$.
220. Die Normalbildungsenthalpie des Methans ist $-75,15 \text{ kJ mol}^{-1}$.
221. Es werden $29,25 \text{ kJ}$ frei.
222. Die Neutralisationsenthalpie beträgt -67 kJ val^{-1} .
223. Die Bildungsenthalpie des Ammoniaks beträgt bei 800°C $-56,52 \text{ kJ mol}^{-1}$.
224. Die Reaktionsenthalpie beträgt $+15,5 \text{ kJ}$.
225. Die molare Verbrennungsenthalpie beträgt $-2222,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, so daß bei der Verbrennung von 25 m^3 Propan $2,27 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ frei werden.
226. Die Bildungsenthalpie beträgt bei 25°C $52,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ und bei 200°C $47,27 \text{ kJ mol}^{-1}$.
227. Die Reaktionsenthalpie bei 25°C beträgt $183,17 \text{ kJ}$. Es müssen deshalb $9,16 \cdot 10^5 \text{ kJ}$ zugeführt werden.
228. Die Einwaage beträgt 10 g Toluol.
229. Die Reaktionsenthalpie beträgt $-630,4 \text{ kJ}$ und die Reaktionsenergie $-623,0 \text{ kJ}$.
230. Die Reaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur beträgt:

$$\Delta H_T = (-224840 + 16,9 T - 0,017 T^2 + 3,14 \cdot 10^{-6} T^3) \text{ J}$$
231. Die Entropie ändert sich um $178,3 \text{ kJ K}^{-1}$.
232. Die Entropieänderung beträgt bei konstantem Druck $52,77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und bei konstantem Volumen $42,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
233. Die Verdampfungsentropie beträgt bei 0°C $122,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; bei 50°C $116,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und bei 100°C $109,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
234. Die Entropieänderung beträgt 5979 J K^{-1} .
235. Die Mischungstemperatur beträgt $10,9^\circ\text{C}$. Die Entropie nimmt um $98,0 \text{ J K}^{-1}$ zu.
236. Die molare Schmelzwärme beträgt 5616 J mol^{-1} und die Schmelzentropie $21,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
237. Die Volumenarbeit ist -4953 J mol^{-1} und die Änderung der Entropie $32,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
238. Die Reaktionsentropie beträgt $411,4 \text{ J K}^{-1}$.

239. Die Entropieänderung beträgt $483,7 \text{ J K}^{-1}$ und die Enthalpieänderung $233,6 \text{ kJ}$.
240. Die Änderung der Entropie beträgt $45,6 \text{ J K}^{-1}$ und die Änderung der Enthalpie $28,76 \text{ kJ}$. Die Änderung der freien Enthalpie ist Null (Gleichgewichtszustand!) und der freien Energie $-2,6 \text{ kJ}$.
241. Die Entropie von 1 mol Methan bei 500°C beträgt $218,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
242. Die Entropie des Benzoldampfes beträgt $269,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
243. Die Entropie nimmt um 775 J K^{-1} zu.
244. a) Die Reaktionsnutzarbeit ist größer als Null ($24,9 \text{ kJ}$).
Die Reaktion verläuft freiwillig nach links.
b) Es liegt der Gleichgewichtszustand vor.
c) Die Reaktionsnutzarbeit ist kleiner als Null ($-20,2 \text{ kJ}$).
Die Reaktion verläuft freiwillig nach rechts.
245. Bei 110°C beträgt die Reaktionsenthalpie $78,9 \text{ kJ}$ und die Reaktionsentropie $170,1 \text{ J K}^{-1}$. Der Partialdruck des Kohlendioxids beträgt im Gleichgewicht $1,3 \text{ kPa}$. Damit keine Zersetzung eintritt, muß der Partialdruck des Kohlendioxids in der Luft größer sein.
246. Da die Kompression isotherm erfolgt, ist die Änderung der inneren Energie und der Enthalpie gleich Null. Die Entropie nimmt um $191,5 \text{ J K}^{-1}$ ab und die freie Enthalpie um $57,1 \text{ kJ}$ zu.
247. Da es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt, muß die Änderung der freien Enthalpie gleich Null sein. Die Änderung der Enthalpie beträgt $30,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, der Entropie $87,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und der inneren Energie $27,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Volumenarbeit ist $-2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
248. Die Grundreaktionsnutzarbeit ist $-32,6 \text{ kJ}$.
249. Die Änderung der freien Enthalpie beträgt $-27,0 \text{ kJ}$.
250. Die Reaktionsenthalpie beträgt $448,1 \text{ kJ}$ und die Änderung der freien Enthalpie $271,3 \text{ kJ}$.
251. Die Dissoziationskonstante beträgt bei 300 K $0,171$ und der Dissoziationsgrad $0,20$.
252. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $0,924$ und der Partialdruck des Wasserstoffs $103,3 \text{ kPa}$.
253. Die Grundreaktionsnutzarbeit beträgt

$$\Delta G_{0,T} = (-130050 - 58,79 T - 0,015 T^2 + 65,28 T \lg T) \text{ J}$$
 und die Gleichgewichtskonstante

$$\lg K_p = \frac{6792}{T} + 3,0704 + 8,09 \cdot 10^{-4} T - 3,4094 \lg T$$
- Bei 800 K erhält man eine Gleichgewichtskonstante von $204,1$. Die Dissoziationskonstante ist $4,899 \cdot 10^{-3}$ und der Dissoziationsgrad $6,98 \cdot 10^{-2}$.
254. Die Verdampfungsenthalpie des Fluors ist $6,71 \text{ kJ mol}^{-1}$.

255. Bei 1000 K ist die Reaktionsenthalpie 198,8 kJ, die Reaktionsentropie 114,9 J K⁻¹ und die Dissoziationskonstante $4,14 \cdot 10^{-5}$. Dies ergibt einen Dissoziationsgrad von $3,22 \cdot 10^{-3}$.
256. Bei der Dissoziation von Chlorwasserstoff ändert sich die Molzahl nicht, der Dissoziationsgrad ist somit unabhängig vom Druck. Die Dissoziationskonstante bei 1000 K ist $3 \cdot 10^{-11}$ und der Dissoziationsgrad $1,1 \cdot 10^{-5}$.
257. Die Reaktionsnutzarbeit beträgt -24,9 kJ. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen freiwillig im Sinne der chemischen Gleichung nach rechts. Es bilden sich bis zur Gleichgewichtseinstellung Wasser und Chlor.
258. Der gegebene Ausdruck wird in Gleichung (107) eingesetzt und die Reaktionsenthalpie berechnet. Sie beträgt bei 600 K 39,9 kJ.
259. Die Gleichgewichtskonstante der Methanolsynthese bei 400 K beträgt 2,266.
260. Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 600 °C 0,1007 und bei 700 °C 0,9998. Für die Grundreaktionsnutzarbeit erhalten wir bei 600 °C 16,66 kJ und bei 700 °C 1,67 J. Diese Werte werden in Gleichung (99) eingesetzt. Die Reaktionsenthalpie beträgt 162,1 kJ und die Reaktionsentropie 166,6 J K⁻¹.
261. a) Die Dissoziationskonstante beträgt $1,09 \cdot 10^{-12}$.
 b) Die NERNSTsche Näherungsgleichung liefert eine Dissoziationskonstante von $3,79 \cdot 10^{-12}$.
 c) Die Reaktionsenthalpie beträgt bei der Temperatur T :

$$\Delta H_T = (562540 + 17,17 T - 6,0 \cdot 10^{-2} T^2 + 2,3 \cdot 10^{-6} T^3) \text{ J}$$
 Die Dissoziationskonstante beträgt $1,04 \cdot 10^{-12}$.
262. Die Reaktionsentropie beträgt 32,0 J K⁻¹ und die Reaktionsenthalpie 34,8 kJ.
263. a) Die Reaktionsenthalpie bei 25 °C ist -92,1 kJ.
 b) Bei 400 °C beträgt sie -105,1 kJ.
 c) Die Gleichgewichtskonstante bei 400 °C beträgt $1,68 \cdot 10^{-4}$.
 d) Die Reaktionsentropie bei 400 °C ist -228,7 J K⁻¹.
264. Die Reaktionsenthalpie bei 25 °C beträgt -183,4 kJ und bei der Temperatur T :

$$\Delta H_T = (-171140 - 53,0 T + 3,9 \cdot 10^{-2} T^2 + 3,39 \cdot 10^{-6} T^3) \text{ J}$$
 Die Reaktionsisobare lautet daher:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{20572}{T^2} - \frac{6,372}{T} + 4,694 \cdot 10^{-3} + 0,408 \cdot 10^{-6} T$$

265. Die Neutralisationsentropie beträgt 70,76 J K⁻¹.

266. a) Die thermodynamischen Funktionen sind:

$$\Delta H_T = (-181960 - 4,48 T) \text{ J}$$

$$\Delta S_T = (45,50 - 10,32 \lg T) \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_T = (-181960 - 49,98 T + 10,32 T \lg T) \text{ J}$$

Die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur beträgt:

$$\lg K_p = \frac{9504}{T} + 2,61 - 0,539 \lg T$$

b) Die NERNSTSche Näherungsgleichung ergibt:

$$\lg K_p = \frac{9574}{T} + 1,3$$

267. a) Die Gleichgewichtskonstante beträgt $8,97 \cdot 10^{16}$.

b) Mit Gleichung (110) erhält man eine Gleichgewichtskonstante von $1,8 \cdot 10^{17}$.

268. Die Gleichgewichtskonstanten für die beiden Isomerisierungen betragen 2,068 und 0,197. Die Mischung hat die Zusammensetzung: 30,7 Mol-% n-Pentan, 63,3 Mol-% Isopentan und 6,0 Mol-% Tetramethylmethan.

269. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $8,05 \cdot 10^{13}$.

270. a) Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 1000 K 0,316.

b) Mit Gleichung (101) erhalten wir eine Gleichgewichtskonstante von 0,144.

271. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $1,27 \cdot 10^{-5}$.

272. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist 0,143.

273. Die Wasserstoffionen der Lösung besitzen eine Aktivität von $1,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

274. Das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat ist $1,61 \cdot 10^{-8}$ und die Löslichkeit $38,5 \text{ mg l}^{-1}$.

275. Die EMK beträgt 15 m V.

276. Die galvanische Kette besitzt eine EMK von 0,203 V.

277. Das Löslichkeitsprodukt beträgt $1,61 \cdot 10^{-10}$.

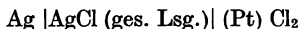
278. Die EMK der beiden Ketten ist gleich und beträgt 0,29 V. Sie unterscheiden sich aber in der Stromrichtung.

279. Die EMK der Kette beträgt 0,591 V.

280. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $1,215 \cdot 10^5$.

281. Die EMK der Kette ist 1,043 V. Die Reaktionsnutzarbeit beträgt $-201,3 \text{ kJ}$.

282. Die EMK der Kette



beträgt 1,118 V. Dies entspricht einer Reaktionsnutzarbeit von $-215,9 \text{ kJ}$.

283. Die Lösung hat den pH-Wert 4,1.

284. Der pH-Wert der unbekannten Lösung beträgt 4,86.

285. Das Ionenprodukt des Wassers beträgt $7,56 \cdot 10^{-15}$.

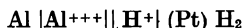
286. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist 0,798.

287. Die Löslichkeit beträgt $1,76 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$.

288. Das Standardpotential ist $+0,782 \text{ V}$.

289. Die EMK beträgt 9 m V.

290. Die EMK der Kette



beträgt 1,67 V. Das Standardpotential des Aluminiums ist daher $-1,67 \text{ V}$. Dieser Wert gilt für eine 1 molare Lösung und nicht für eine 1 aktive.

291. Der pH-Wert muß gleich oder größer als 7,72 sein.
292. Die Reaktionsenthalpie ist $+4,71 \text{ kJ}$ und die Reaktionsnutzarbeit $-13,13 \text{ kJ}$.
293. Der mittlere Aktivitätskoeffizient beträgt 0,898.
294. Die Löslichkeit beträgt $2,06 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.
295. Man kann 0,671 kg Zinn gewinnen.
296. Für den Silberüberzug werden 1,969 g Silber benötigt. Die Elektrolyse erfordert 0,978 Wh.
297. Die Stromstärke betrug 0,658 A.
298. Es sind $3,945 \cdot 10^5 \text{ Ah}$ erforderlich.
299. Es sind 158 kWh zur Gewinnung von 0,5 t Kupfer erforderlich.
300. Die Vernicklung dauert 1 h 56 min.
301. Zur Darstellung von 500 g Anilin sind 1,036 kWh erforderlich.
302. Die Leistung der Dynamomaschine beträgt 9,332 kWh und die Stromstärke 311,1 A.
303. Man erhält 9,33 g Wasserstoff, 331,14 g Chlor und 373,1 g Natriumhydroxid.
304. Die Stromstärke ist 10400 A, die Stromausbeute 90,1 % und der Energiebedarf 468 kWh für 1 t Kupfer.
305. Die Anlage liefert 449 kg Aluminium und $628,4 \text{ m}^3$ Kohlenmonoxid.
306. Nach 12,7 min haben beide Elektroden die gleiche Masse.
307. Man erhält 127 g Kaliumchlorat.
308. Die erforderliche Zeit ist 1 h 47 min.
309. Die Lösung enthält $1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Propionationen. Die Dissoziationskonstante beträgt $1,41 \cdot 10^{-5}$.
310. Es sind $1,316 \text{ mg l}^{-1}$ gelöst.
311. Das Löslichkeitsprodukt beträgt $6,15 \cdot 10^{-12}$.
312. Der Leitfähigkeitskoeffizient ist 0,457.
313. Die Silbernitratlösung besitzt die Äquivalentleitfähigkeit $109,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ und den Leitfähigkeitskoeffizienten 0,948.
314. a) Die Äquivalentleitfähigkeit beträgt $7,89 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$.
 b) Der Dissoziationsgrad ist 0,0288.
 c) Die Lösung enthält $6,336 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ Ammoniumionen.
 d) Die Gleichgewichtskonstante beträgt $1,88 \cdot 10^{-5}$.
 e) Die Lösung hat die Konzentration $0,186 \text{ mol l}^{-1}$.
315. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt $4,87 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und der pH-Wert 10,31.
316. Die Wanderungsgeschwindigkeit beträgt $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ und die Ionenbeweglichkeit $4,31 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

317. Die Wanderungsgeschwindigkeit beträgt $2,53 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$.
318. Die Überföhrungszahl der Silberionen beträgt 0,473 und die der Nitrationen 0,527.
319. Die Überföhrungszahl der Anionen ist das Verhältnis des Verlustes im Katodenraum zum Gesamtverlust. Die Überföhrungszahl der Sulfationen ist 0,718 und die der Kupferionen 0,282.
320. Es müssen 1,958 V Spannung angelegt werden.
321. Die theoretische Zersetzungsspannung beträgt 1,029 V.
322. Die FARADAYSche Konstante beträgt $(9,6 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ As val}^{-1}$ und die elektrische Elementarladung $(1,59 \pm 0,04) \cdot 10^{-19} \text{ As}$.
323. Die Zersetzungsspannung beträgt 0,618 V.
324. Die anzulegende Spannung beträgt am Anfang 1,531 V und am Ende 1,763 V.
325. Die Zersetzungsspannung beträgt 1,52 V.
326. Zur Abscheidung des Wasserstoffs ist eine Spannung von 2,42 V nötig. Da die angelegte Spannung nur 2 V beträgt, wird keine Wasserstoffentwicklung eintreten.
327. Der pH-Wert muß größer als 2,53 sein.
328. Die Überspannung beträgt 0,76 V.
329. Die Überspannung beträgt 0,914 V.
330. Es ist eine Spannung von 3,368 V nötig. Die Überspannung des Sauerstoffs beträgt 0,794 V.
331. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $0,0152 \text{ h}^{-1}$ und die Halbwertszeit 45 h 36 min.
332. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $0,0959 \text{ h}^{-1}$.
333. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion 1. Ordnung beträgt $0,170 \text{ h}^{-1}$.
334. Das Verhältnis beträgt 2,718 : 1.
335. Es ist eine Reaktion 2. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $0,7055 \text{ l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
336. Die Zeiten sind a) 49,18 h, b) 98,37 h und c) 147,55 h.
337. Die Halbwertszeiten verhalten sich wie 4 : 9.
338. Die Zeit ist 5mal so groß wie die Halbwertszeit.
339. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $4,0 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die Zeiten sind 5 min und 45 min.
340. Der allgemeine Ansatz lautet:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - \frac{k}{4}x^2$$

Die Integration durch Partialbruchzerlegung liefert:

$$x = \frac{2 - 2e^{0,75kt}}{1 - 3e^{0,75kt}}$$

341. Die Halbwertszeit beträgt 2 h 3 min.
342. Es sind 0,2308 mol Ester verseift worden.
343. Die Halbwertszeit beträgt 11,0 min.
344. Der Partialdruck des Distickstoffpentoxids beträgt 32,7 kPa und der Gesamtdruck 111,2 kPa.
345. Nach 10 min sind noch 106,5 g Wasserstoffperoxid vorhanden. Die zersetzten 93,5 g ergeben 30,79 l Sauerstoff i. N.
346. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $8,12 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
347. Nach 10 h sind noch 0,0728 mol l⁻¹ Ammoniumcyanat vorhanden. Es haben sich 4,63 g Harnstoff gebildet.
348. Am Anfang liegen $2,415 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Stickstoffoxid und $4,025 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Sauerstoff vor. Es haben $1,328 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Sauerstoff reagiert. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $8038 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
349. Die Halbwertszeit ist 2,33 h.
350. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
351. Am Anfang liegen 166,31 cm³ Wasserstoffperoxid vor. Das Volumen Sauerstoff ist 46,74 cm³.
352. Nach 209,5 min sind 75 % invertiert.
353. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $8,791 \text{ l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
354. Die Temperatur ist 41,3 °C.
355. Die Aktivierungsenergie beträgt 97,64 kJ mol⁻¹, die Geschwindigkeitskonstante $1,84 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und die Halbwertszeit 37,7 min.
356. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $3,408 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie 39,4 kJ mol⁻¹.
357. Die Verseifung benötigt eine Aktivierungsenergie von 35,9 kJ mol⁻¹. Die Aktionskonstante beträgt $1,237 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
358. Die Aktivierungsenergie beträgt 126,1 kJ mol⁻¹.
359. Die Aktivierungsenergie beträgt 101,2 kJ mol⁻¹, der Häufigkeitsexponent 13,053 und die Aktionskonstante $1,13 \cdot 10^{13} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
360. Für die Bildung des Jodwasserstoffs benötigt man eine Aktivierungsenergie von 166,9 kJ mol⁻¹. Die Aktionskonstante beträgt $8,55 \cdot 10^{13}$.
361. Die Aktivierungsenergie beträgt 11,6 kJ mol⁻¹.
362. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 55 °C $8,99 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie 101,3 kJ mol⁻¹.
363. Die Aktivierungsenergie beträgt 92,0 kJ mol⁻¹.
364. Das Photon hat die Energie $3,48 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.
365. Die Wellenlänge beträgt 253,76 nm.
366. Die Intensität beträgt $0,514 \text{ J cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

376. Die Quantenausbeute beträgt 2,05.

368. Die Ausbeute ist 17,63 %.

369. Die Energieausbeute beträgt 3,77 %.

370. Die Anzahl der angeregten Teilchen beträgt $1,616 \cdot 10^{20}$ und der absorbierten Lichtquanten $1,329 \cdot 10^{14}$. Dies ergibt eine Quantenausbeute von $1,22 \cdot 10^6$.

7. Tabellen

Tabelle 1. Atommassen in g mol^{-1}

Die Rechen- und Übungsaufgaben in diesem Lehrbuch wurden mit den folgenden abgerundeten Atommassen gelöst.

Element	Symbol	Atommasse	Element	Symbol	Atommasse
Aluminium	Al	27,0	Neon	Ne	20,2
Antimon	Sb	121,8	Nickel	Ni	58,7
Argon	Ar	39,9	Osmium	Os	190,2
Arsen	As	74,9	Palladium	Pd	106,4
Barium	Ba	137,3	Phosphor	P	31,0
Beryllium	Be	9,0	Platin	Pt	195,1
Bismut	Bi	209,0	Quecksilber	Hg	200,6
Blei	Pb	207,2	Radium	Ra	226,1
Bor	B	10,8	Radon	Rn	222,0
Brom	Br	79,9	Rhenium	Re	186,2
Cadmium	Cd	112,4	Rhodium	Rh	102,9
Caesium	Cs	132,9	Rubidium	Rb	85,5
Calcium	Ca	40,1	Ruthenium	Ru	101,1
Cer	Ce	140,1	Sauerstoff	O	16,0
Chlor	Cl	35,5	Schwefel	S	32,1
Chrom	Cr	52,0	Selen	Se	79,0
Cobalt	Co	58,9	Silber	Ag	107,9
Eisen	Fe	55,8	Silicium	Si	28,1
Fluor	F	19,0	Stickstoff	N	14,0
Germanium	Ge	72,6	Strontium	Sr	87,6
Gold	Au	197,0	Tantal	Ta	180,9
Hafnium	Hf	178,5	Tellur	Te	127,6
Helium	He	4,0	Thallium	Tl	204,4
Iod	I	126,9	Thorium	Th	232,2
Iridium	Ir	192,2	Titan	Ti	47,9
Kalium	K	39,1	Uran	U	238,0
Kohlenstoff	C	12,0	Vanadin	V	50,9
Krypton	Kr	83,8	Wasserstoff	H	1,0
Kupfer	Cu	63,5	Wolfram	W	183,9
Lanthan	La	138,9	Xenon	Xe	131,3
Lithium	Li	6,9	Zink	Zn	65,4
Magnesium	Mg	24,3	Zinn	Sn	118,7
Mangan	Mn	54,9	Zirkonium	Zr	91,2
Molybdän	Mo	95,9			
Natrium	Na	23,0			

Tabelle 2. Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren

LOSCHMIDTSche Konstante N	$6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Molvolumen idealer Gase (bei 0°C und 101,3 kPa)	$22,414 \text{ l mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante R	$8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$8,315 \text{ Ws mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$8,315 \text{ kPa l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$8,315 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Elektrische Elementarladung e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
FARADAYSche Konstante F	$96490 \text{ As val}^{-1}$
	$26,8 \text{ Ah val}^{-1}$
PLANCKSches Wirkungsquantum h	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Lichtgeschwindigkeit c	$3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$
Fallbeschleunigung (45° Breite, Meeresspiegel) g	$980,7 \text{ cm s}^{-2}$
Absolute Temperatur (KELVIN-Temperatur)	$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
Basis der natürlichen Logarithmen	$e = 2,71828$
Umrechnungsfaktoren	$\lg e = 0,434294$
	$\ln x = 2,3026 \lg x$
	$\lg x = 0,4343 \ln x$
	$R \ln x = 19,146 \lg x \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Tabelle 3. Alte Energiemaße und ihre Umrechnungen

Die SI-Einheit der Arbeit und der Energie ist das Joule (J). In älteren Lehr- und Fachbüchern, vor allem in den Tabellenbüchern, werden noch andere Energiemaße verwendet für deren Umrechnungen die folgende Tabelle dient.

	cal	l atm	kp m
1 cal	$\triangleq 1$	$4,1306 \cdot 10^{-2}$	0,42678
1 l atm	$\triangleq 24,209$	1	10,3323
1 kp m	$\triangleq 2,343$	0,09678	1
1 erg	$\triangleq 2,389 \cdot 10^{-8}$	$9,8692 \cdot 10^{-10}$	$1,0197 \cdot 10^{-8}$
1 Ws	$\triangleq 0,2389$	$9,8692 \cdot 10^{-3}$	0,10197
1 kWh	$\triangleq 8,6013 \cdot 10^5$	$3,5529 \cdot 10^4$	$3,6710 \cdot 10^5$

	erg	Ws	kWh
1 cal	$\triangleq 4,1868 \cdot 10^7$	4,1868	$1,1626 \cdot 10^{-6}$
1 l atm	$\triangleq 1,0133 \cdot 10^9$	$1,0133 \cdot 10^2$	$2,8146 \cdot 10^{-5}$
1 kp m	$\triangleq 9,8066 \cdot 10^7$	9,8066	$2,7241 \cdot 10^{-6}$
1 erg	$\triangleq 1$	10^{-7}	$2,7778 \cdot 10^{-14}$
1 Ws	$\triangleq 10^7$	1	$2,7778 \cdot 10^{-7}$
1 kWh	$\triangleq 3,6000 \cdot 10^{13}$	$3,6000 \cdot 10^6$	1

1 Joule $\triangleq$ 1 Ws $\triangleq$ 1 Nm (Newtonmeter) $\triangleq$ 10^7 erg $\triangleq$ 0,2389 cal

1 eV (Elektronenvolt) $\triangleq$ $1,602 \cdot 10^{-12}$ erg $\triangleq$ $3,828 \cdot 10^{-20}$ cal

Tabelle 4. Konzentrationsumrechnungen

gegeben: c		c_M	m_V	m_G	Beispiel: 40 %ige Schwefelsäure ($\varrho = 1,31 \text{ gml}^{-1}$)
gesucht:					
Massenprozent c	c	$\frac{100 c_M M}{c_M M + (100 - c_M) M_L}$	$\frac{m_V M}{10 \varrho}$	$\frac{m_G M \cdot 100}{m_G M + 1000}$	40 %
Molprozent c_M	$\frac{100 c M_L}{c M_L + (100 - c) M}$	c_M	$\frac{100 m_V M_L}{1000 \varrho + (M_L - M) m_V}$	$\frac{100 m_G M_L}{m_G M_L + 1000}$	10,91 Mol.-%
Molarität m_V (Molzahl je Liter Lösung)	$\frac{10 c \varrho}{M}$	$\frac{1000 c_M \varrho}{c_M M + (100 - c_M) M_L}$	m_V	$\frac{1000 \varrho m_G}{1000 + m_G M}$	5,347 mol l ⁻¹
Molalität m_G (Molzahl je kg Lösungsmittel)	$\frac{1000 c}{M (100 - c)}$	$\frac{1000 c_M}{M_L (100 - c_M)}$	$\frac{1000 m_V}{1000 \varrho - m_V M}$	m_G	6,803 mol kg ⁻¹

M = Molmasse der gelösten Substanz

M_L = Molmasse des Lösungsmittels

ρ = Dichte der Lösung in g ml⁻¹

Tabelle 5. Kritische Daten und VAN-DER-WAALSSche Konstanten einiger Gase

Stoff	T_K in K	p_K in kPa	a in $\frac{\text{kPa}^2}{\text{mol}}$	b in $\frac{\text{l}}{\text{mol}}$
Helium	5,1	229	3,44	0,0237
Wasserstoff	33,3	1297	24,92	0,0266
Neon	44,3	2624	21,48	0,0171
Stickstoff	126	3394	136,8	0,0385
Luft	132,3	3768	135,7	0,0365
Kohlenmonoxid	133	3495	146,9	0,0395
Argon	151	4862	136,8	0,0322
Sauerstoff	154,3	5035	136,8	0,0318
Stickstoffdioxid	179	6585	135,7	0,0279
Methan	190	4629	226,9	0,0426
Ethylen	283	5136	452,8	0,0570
Kohlendioxid	304,1	7405	364,7	0,0427
Ethan	308	4964	545,0	0,0639
Acetylen	308,7	6240	442,7	0,0512
Chlorwasserstoff	324	8408	372,8	0,0408
Phosphorwasserstoff	324	6483	470,0	0,0516
Aceton	329,1	4761	1413,0	0,0994
Bromwasserstoff	363	8509	451,8	0,0443
Propylen	365,3	4559	850,9	0,0715
Propan	369,8	4255	880,3	0,0844
Schwefelwasserstoff	373,4	9016	449,8	0,0429
Ammoniak	405	11295	423,4	0,0373
Methylchlorid	416,1	6666	758,7	0,0648
Chlor	417	7709	656,4	0,0561
n-Butan	425	3495	1470	0,1338
Schwefeldioxid	430	7881	676,7	0,0567
Distickstofftetroxid	431	10029	536,9	0,0443
Äthylchlorid	460,2	5268	1108	0,0865
Diäthyläther	466,8	3596	1765	0,1344
n-Pentan	470,2	3343	1930	0,1460
n-Hexan	507,8	2988	2511	0,1758
Methylalkohol	513	7972	967,4	0,0670
Äthylalkohol	516,1	6392	1221	0,0841
Chloroform	536	5561	1541	0,1022
Schwefelkohlenstoff	546	7699	1180	0,0769
Tetrachlorkohlenstoff	556,1	4559	1982	0,1268
Benzol	561,5	4852	1828	0,1154
Toluol	593,6	4214	2443	0,1463
Essigsäure	594,6	5794	1809	0,1068
Wasser	647	22033	551	0,0304

Die Stoffe wurden nach steigender kritischer Temperatur angeordnet.

Tabelle 6. Dampfdruck des Wassers /

t in °C	p in kPa	t in °C	p in kPa
—20	0,103	30	4,241
—15	0,165	35	5,622
—10	0,259	40	7,374
— 5	0,401	45	9,581
0	0,610	50	12,331
+ 5	0,872	55	15,735
10	1,228	60	19,912
12	1,402	65	24,999
14	1,598	70	31,152
15	1,705	75	38,537
16	1,817	80	47,335
17	1,937	85	57,799
18	2,063	90	70,089
19	2,196	95	84,499
20	2,337	100	101,325
21	2,486	105	120,78
22	2,643	110	143,24
23	2,808	120	198,50
24	2,983	130	270,03
25	3,167	140	361,31

Die ersten vier Werte gelten für den Dampfdruck des Wassers über Eis.

Tabelle 7. Ebullioskopische und kryoskopische Konstante

Lösungsmittel	E_s in K kg mol ⁻¹	E_G in K kg mol ⁻¹
Ameisensäure	2,4	2,77
Anilin	3,69	5,87
Äthylalkohol	1,04	—
Aceton	1,48	—
Benzol	2,64	5,07
Chloroform	3,80	4,90
2,6-Dibromkamphan	—	80,9
Dioxan	3,13	4,7
Essigsäure	3,07	3,9
Harnstoff	—	21,5
Isokamphan	—	44,5
Campher	6,09	40,0
Methylalkohol	0,84	—
Naphthalin	5,80	6,98
Nitrobenzol	5,27	6,89
Phenol	3,60	7,27
Pyridin	2,69	4,97
Schwefelkohlenstoff	2,29	—
Schwefelsäure	5,33	6,17
Tetrachlorkohlenstoff	4,88	29,8
Trichloräthylen	4,43	—
Trichloressigsäure	—	12,1
Wasser	0,513	1,86
Wasserstoffperoxid	—	1,97
Cyclohexan	2,75	20,2
Cyclohexanol	—	38,28

Tabelle 8. Dissoziationskonstanten

a) Anorganische Säuren

Säure	t in °C	Diss-Stufe	K_c bzw. K_a
Arsensäure	18	I	$5,62 \cdot 10^{-3}$
	18	II	$1,70 \cdot 10^{-7}$
	18	III	$3,95 \cdot 10^{-12}$
Borsäure	20	I	$7,3 \cdot 10^{-10}$ (a)
	20	II	$1,8 \cdot 10^{-13}$ (a)
	20	III	$1,6 \cdot 10^{-14}$ (a)
Chromsäure	25	I	$1,8 \cdot 10^{-1}$
	25	II	$3,20 \cdot 10^{-7}$ (a)
Cyanwasserstoff	25		$4,93 \cdot 10^{-10}$
Flußsäure	25		$3,53 \cdot 10^{-4}$
Hypochlorige Säure	18		$2,95 \cdot 10^{-8}$ (a)
Iodsäure	25		$1,69 \cdot 10^{-1}$ (a)
Kohlensäure	25	I	$4,31 \cdot 10^{-7}$ (a)
	25	II	$5,61 \cdot 10^{-11}$ (a)
Phosphorsäure	25	I	$7,52 \cdot 10^{-3}$ (a)
	25	II	$6,23 \cdot 10^{-8}$ (a)
	25	III	$1,78 \cdot 10^{-12}$
Salpetrige Säure	12,5		$4,6 \cdot 10^{-4}$
Schwefelwasserstoff	18	I	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	18	II	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Schweflige Säure	18	I	$1,54 \cdot 10^{-2}$ (a)
	18	II	$1,02 \cdot 10^{-7}$
Thioschwefelsäure	25	II	$1 \cdot 10^{-2}$

b) Anorganische Basen

Base	t in °C	Diss-Stufe	K_c
Ammoniak	25		$1,79 \cdot 10^{-5}$
Calciumhydroxid	25	I	$3,74 \cdot 10^{-3}$
Hydrazin	20		$1,4 \dots 1,7 \cdot 10^{-6}$
Hydroxylamin	20	I	$1,07 \cdot 10^{-8}$
Silberhydroxid	25		$1,1 \cdot 10^{-4}$
Zinkhydroxid	25	II	$1,5 \cdot 10^{-9}$

c) Organische Säuren

Säure	t in °C	Diss.-Stufe	K_c bzw. K_a
Acetessigsäure	25	I	$2,62 \cdot 10^{-4}$ (a)
	25	II	$2 \cdot 10^{-13}$
Acrylsäure	25		$5,6 \cdot 10^{-5}$ (a)
Adipinsäure	25	I	$3,70 \cdot 10^{-5}$
	25	II	$3,86 \cdot 10^{-6}$
Ameisensäure	20		$1,77 \cdot 10^{-4}$ (a)
Aminoessigsäure	25		$1,67 \cdot 10^{-10}$ (a)
Barbitursäure	25		$9,8 \cdot 10^{-5}$

Fortsetzung Tabelle 8

Säure	t in °C	Diss.-Stufe	K_c bzw. K_a
Benzoesäure	25		$6,46 \cdot 10^{-5}$ (a)
Bernsteinsäure	25	I	$6,4 \cdot 10^{-5}$ (a)
	25	II	$3,3 \cdot 10^{-6}$ (a)
Brenzkatechin	20		$1,4 \cdot 10^{-10}$
Buttersäure	20		$1,54 \cdot 10^{-5}$ (a)
Chloressigsäure	25		$1,4 \cdot 10^{-3}$ (a)
Citronensäure	18	I	$8,4 \cdot 10^{-4}$ (a)
	18	II	$1,7 \cdot 10^{-5}$ (a)
	18	III	$4,0 \cdot 10^{-7}$ (a)
Essigsäure	25		$1,76 \cdot 10^{-5}$ (a)
Fumarsäure	18	I	$9,30 \cdot 10^{-4}$ (a)
	18	II	$3,62 \cdot 10^{-5}$ (a)
Gallussäure	25		$3,9 \cdot 10^{-5}$
Glykol	25		$6 \cdot 10^{-15}$
Glykolsäure	18		$1,48 \cdot 10^{-4}$ (a)
Hydrochinon	20	I	$4,5 \cdot 10^{-11}$
Maleinsäure	25	I	$1,42 \cdot 10^{-2}$ (a)
	25	II	$8,57 \cdot 10^{-7}$ (a)
Malonsäure	25	I	$1,40 \cdot 10^{-3}$ (a)
	25	II	$2,03 \cdot 10^{-6}$ (a)
Milchsäure	25		$1,39 \cdot 10^{-4}$ (a)
p-Nitrophenol	25		$7 \cdot 10^{-8}$
Oxalsäure	25	I	$5,90 \cdot 10^{-2}$ (a)
	25	II	$6,40 \cdot 10^{-5}$ (a)
Phenol	20		$1,28 \cdot 10^{-10}$
Phenylessigsäure	18		$5,2 \cdot 10^{-5}$
o-Phthalsäure	25	I	$1,3 \cdot 10^{-3}$ (a)
	25	II	$3,9 \cdot 10^{-5}$ (a)
Pikrinsäure	25		$4,2 \cdot 10^{-1}$ (a)
Propionsäure	25		$1,32 \cdot 10^{-5}$ (a)
Resorcin	25		$1,55 \cdot 10^{-10}$
Salicylsäure	18	I	$1,07 \cdot 10^{-3}$
	18	II	$4,0 \cdot 10^{-14}$
Sulfanilsäure	25		$5,9 \cdot 10^{-4}$
Terephthalsäure	25	I	$3,1 \cdot 10^{-4}$
	16	II	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Trichloressigsäure	25		$2 \cdot 10^{-1}$
Trichlorphenol	25		$1 \cdot 10^{-6}$
Veronal	25		$3,7 \cdot 10^{-8}$
Weinsäure	25	I	$1,04 \cdot 10^{-3}$ (a)
	25	II	$4,55 \cdot 10^{-5}$ (a)

d) organische Basen

Base	t in °C	Diss.-Stufe	K_c bzw. K_b
Äthylamin	25		$3,4 \cdot 10^{-4}$
Anilin	25		$3,82 \cdot 10^{-10}$ (a)
Bencidin	30	I	$9,3 \cdot 10^{-10}$

Fortsetzung Tabelle 8

Base	t in °C	Diss.-Stufe	K_c bzw. K_a
	30	II	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Bencylamin	25		$2,35 \cdot 10^{-5}$
Betain	20		$1,45 \cdot 10^{-2}$
Diäthylamin	25		$9,60 \cdot 10^{-4}$ (a)
Dimethylamin	25		$5,20 \cdot 10^{-4}$ (a)
Harnstoff	25		$1,5 \cdot 10^{-14}$
Methylamin	25		$4,38 \cdot 10^{-4}$ (a)
Piperidin	25		$1,6 \cdot 10^{-3}$
Pyridin	20		$1,71 \cdot 10^{-9}$
Triäthylamin	25		$5,65 \cdot 10^{-4}$ (a)
Trimethylamin	25		$5,45 \cdot 10^{-5}$ (a)
Veronal	18		$1,1 \cdot 10^{-8}$

Die Dissoziationskonstanten, die sich auf Aktivitäten beziehen, wurden mit (a) gekennzeichnet.

Tabelle 9. Löslichkeitsprodukte

Stoff	t in °C	L
Aluminiumhydroxid (frisch)	18	$6 \cdot 10^{-13}$
(gealtert)	18	$1,5 \cdot 10^{-15}$
Antimon(III)-hydroxid	20	$4 \cdot 10^{-42}$
Bariumcarbonat	25	$8 \cdot 10^{-9}$
Bariumchromat	18	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Bariumhydroxid	25	$2,7 \cdot 10^{-19}$
Bariumoxalat	18	$1,62 \cdot 10^{-7}$
Bariumsulfat	25	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Bismuthydroxid	18	$4,3 \cdot 10^{-31}$
Bismutsulfid	18	$1,6 \cdot 10^{-72}$
Bleicarbonat	25	$1,5 \cdot 10^{-13}$
Bleichromat	18	$1,77 \cdot 10^{-14}$
Bleisulfat	25	$1,58 \cdot 10^{-8}$
Bleisulfid	18	$3,4 \cdot 10^{-28}$
Cadmiumcarbonat	25	$2,5 \cdot 10^{-14}$
Cadmiumhydroxid	18	$2,4 \cdot 10^{-13}$
Cadmiumsulfid (aus CdSO_4)	18	$5,1 \cdot 10^{-29}$
(aus CdCl_2)	18	$7,1 \cdot 10^{-28}$
Calciumcarbonat	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Calciumfluorid	18	$3,4 \cdot 10^{-11}$
Calciumhydroxid	18	$5,47 \cdot 10^{-6}$
Calciumoxalat	25	$2,57 \cdot 10^{-9}$
Calciumsulfat	25	$6,26 \cdot 10^{-5}$
Cobalhydroxid	18	$1,6 \cdot 10^{-18}$
Cobaltsulfid	20	$1,9 \cdot 10^{-27}$
Eisen(II)-carbonat	25	$2,11 \cdot 10^{-11}$
Eisen(II)-hydroxid	18	$4,8 \cdot 10^{-16}$

Fortsetzung Tabelle 9

Stoff	t in °C	L
Eisen(II)-sulfid	18	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Eisen(III)-hydroxid	18	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Kupfer(I)-bromid	25	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Kupfer(I)-chlorid	25	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Kupfer(I)-iodid	25	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Kupfer(I)-rhodanid	25	$4 \cdot 10^{-14}$
Kupfer(I)-sulfid	18	$2 \cdot 10^{-47}$
Kupfer(II)-carbonat	25	$2,36 \cdot 10^{-10}$
Kupfer(II)-hydroxid	25	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Kupfer(II)-oxalat	25	$2,87 \cdot 10^{-8}$
Kupfer(II)-sulfid	18	$8,5 \cdot 10^{-45}$
Magnesiumammoniumphosphat	25	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Magnesiumhydroxid	25	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Magnesiumsulfid	25	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Mangan(II)-carbonat	25	$5,05 \cdot 10^{-10}$
Mangan(II)-hydroxid	18	$4 \cdot 10^{-14}$
Mangan(II)-sulfid	18	$7 \cdot 10^{-16}$
Nickel(II)-hydroxid	25	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Nickel(II)-sulfid	20	$1,1 \cdot 10^{-27}$
Quecksilber(I)-bromid	25	$1,3 \cdot 10^{-21}$
Quecksilber(I)-carbonat	25	$9 \cdot 10^{-17}$
Quecksilber(I)-chlorid	25	$2 \cdot 10^{-18}$
Quecksilber(I)-cyanid	25	$5 \cdot 10^{-40}$
Quecksilber(I)-hydroxid	18	$7,8 \cdot 10^{-24}$
Quecksilber(I)-iodid	25	$1,2 \cdot 10^{-28}$
Quecksilber(I)-oxalat	18	$2 \cdot 10^{-13}$
Quecksilber(I)-rhodanid	25	$3 \cdot 10^{-20}$
Quecksilber(I)-sulfid	18	$1,0 \cdot 10^{-47}$
Quecksilber(II)-hydroxid	18	$1 \cdot 10^{-28}$
Quecksilber(II)-sulfid	18	$3 \cdot 10^{-54}$
Silberbromid	25	$6,3 \cdot 10^{-13}$
Silbercarbonat	25	$6,15 \cdot 10^{-12}$
Silberchlorid	20	$1,61 \cdot 10^{-10}$
Silberchromat	25	$4,05 \cdot 10^{-12}$
Silbercyanat	20	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Silbercyanid	25	$7 \cdot 10^{-15}$
Silberhydroxid	20	$1,52 \cdot 10^{-8}$
Silberiodat	25	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Silberiodid	25	$9,7 \cdot 10^{-17}$
Silbersulfat	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$
Silbersulfid	25	$5,7 \cdot 10^{-51}$
Strontiumcarbonat	25	$9,42 \cdot 10^{-10}$
Strontiumoxalat	18	$5,6 \cdot 10^{-8}$
Strontiumsulfat	25	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Zinkcarbonat	25	$6 \cdot 10^{-11}$
Zinkhydroxid	25	$1,3 \cdot 10^{-17}$

Stoff	t in °C	L
Zinkoxalat	25	$1,35 \cdot 10^{-9}$
Zinksulfid (α)	20	$6,9 \cdot 10^{-26}$
Zinksulfid (β)	25	$1,1 \cdot 10^{-24}$
Zinn(II)-hydroxid	25	$5 \cdot 10^{-26}$
Zinn(II)-sulfid	25	$1 \cdot 10^{-28}$
Zinn(IV)-hydroxid	25	$1 \cdot 10^{-56}$

Tabelle 10. Temperaturabhängigkeit der Molwärmen einiger Gase ($p = 101,3$ kPa)

Gas	C_p in J mol ⁻¹ K ⁻¹	Temperaturbereich in °C
H ₂	$27,21 + 0,0038 T$	0...2700
H ₂	$28,81 + 0,276 \cdot 10^{-3} T + 1,168 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1700
O ₂	$27,21 + 0,0042 T$	0...2700
O ₂	$26,21 + 1,149 \cdot 10^{-2} T - 3,22 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1700
N ₂	$27,21 + 0,0042 T$	0...2700
N ₂	$26,38 + 7,616 \cdot 10^{-3} T - 1,44 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1700
Cl ₂	$30,98 + 0,0042 T$	0...2000
Br ₂		
I ₂		
N ₂ O	$27,34 + 4,402 \cdot 10^{-2} T - 1,50 \cdot 10^{-5} T^2$	0...1200
NO	$26,00 + 1,020 \cdot 10^{-2} T - 2,56 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1200
NO ₂	$29,31 + 2,973 \cdot 10^{-2} T - 3,60 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1200
NH ₃	$28,05 + 0,0264 T$	0... 500
NH ₃	$24,79 + 3,753 \cdot 10^{-2} T - 7,39 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1700
HCl	$27,21 + 0,0042 T$	0...2700
HCl	$28,19 + 1,811 \cdot 10^{-3} T + 1,54 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1200
HBr	$27,54 + 3,998 \cdot 10^{-3} T + 0,66 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1200
H ₂ S	$26,73 + 2,388 \cdot 10^{-2} T - 5,07 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1500
SO ₂	$32,24 + 2,219 \cdot 10^{-2} T - 3,48 \cdot 10^{-6} T^2$	0...2200
SO ₃	$18,84 + 0,067 T$	0...1200
H ₂ O	$34,12 + 0,0021 T$	0...2000
H ₂ O	$30,38 + 9,621 \cdot 10^{-3} T + 1,18 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1200
CO	$27,21 + 0,0042 T$	0...2700
CO	$26,17 + 8,755 \cdot 10^{-3} T - 1,92 \cdot 10^{-6} T^2$	0...1700
CO ₂	$32,24 + 2,219 \cdot 10^{-2} T - 3,48 \cdot 10^{-6} T^2$	0...2200
CH ₄	$14,16 + 7,555 \cdot 10^{-2} T - 1,80 \cdot 10^{-5} T^2$	0...1200
C ₂ H ₆	$9,19 + 0,16 T - 4,61 \cdot 10^{-5} T^2$	0...1200
C ₂ H ₄	$11,33 + 0,122 T - 3,79 \cdot 10^{-5} T^2$	0...1200
C ₂ H ₂	$24,45 + 2,211 \cdot 10^{-2} T - 2,31 \cdot 10^{-5} T^2$	0...1200
C ₃ H ₈	$0,50 + 0,27 T - 9,53 \cdot 10^{-5} T^2$	0...1200
C ₆ H ₆	$21,10 + 0,40 T - 1,7 \cdot 10^{-4} T^2$	0...1200
CH ₃ OH	$20,43 + 0,103 T - 2,47 \cdot 10^{-5} T^2$	0... 400
C ₂ H ₅ OH	$9,04 + 0,208 T - 6,50 \cdot 10^{-5} T^2$	0... 400
CH ₃ CHO	$18,97 + 0,14 T - 3,89 \cdot 10^{-5} T^2$	0... 400

Tabelle 11. Molwärmen einiger Stoffe zwischen 300 K und 1200 K

Stoff	C_p in J mol ⁻¹ K ⁻¹ bei		900 K	1 200 K
	300 K	600 K		
H ₂	28,89	29,35	29,89	31,02
O ₂	29,39	32,15	34,42	35,71
H ₂ O (gasförmig)	33,49	36,17	39,77	43,46
F ₂	31,53	35,04	36,30	36,76
HF	29,14	29,27	29,85	31,02
Cl ₂	33,79	36,26	36,89	37,14
HCl	29,10	29,60	31,02	32,57
Br ₂ (gasförmig)	36,09	37,30	37,68	37,93
HBr	29,14	29,89	31,74	33,49
HI	29,14	30,40	32,32	33,91
N ₂	29,14	30,14	32,15	33,79
NH ₃	35,59	44,63	53,21	60,71
N ₂ O	38,81	48,90	54,68	58,20
NO	29,89	31,32	33,49	34,92
H ₂ S	34,04	38,64	43,92	47,98
SO ₂	39,94	48,90	53,13	55,14
C (Diamant)	6,36	16,41	20,60	23,11
C (Graphit)	8,75	16,96	20,47	22,36
CO	29,14	30,48	32,62	34,21
CO ₂	37,30	47,39	53,13	56,52
CH ₄	35,80	52,50	67,91	79,09
C ₂ H ₆	53,13	89,97	116,27	—
C ₂ H ₄	43,96	71,80	90,02	102,16
C ₂ H ₂	44,55	58,20	65,69	71,18
HCHO	35,46	48,15	59,16	66,65
Si	20,10	24,70	26,38	27,63
SiO ₂ (Quarz)	45,22 (α)	64,48	66,57 (β)	73,69
SiO ₂ (Christobalit)	45,43 (α)	62,38 (β)	68,66	71,18
SiO ₂ (Glas)	45,22	61,13	68,66	75,36
SiC	27,63	41,03	46,89	51,08
NaCl	50,45	55,68	61,13	66,57 (flüssig)
KCl	50,66	55,27	59,87	—
MgO	37,26	45,64	49,40	51,50
CaO	42,91	52,75	59,45	61,55
CaSO ₄	90,85	128,95	158,68	186,73
CaCO ₃	82,90	108,86	125,60	—
Al	24,07	28,05	31,40	29,30 (flüssig)
Al ₂ O ₃	79,55	108,86	123,51	136,07
Na ₂ AlF ₆	221,48	276,33	309,82	326,57
Cr	23,86	27,63	31,40	35,17
Mn	25,12	35,59	45,64	45,64
Fe	25,12	33,49	41,87	39,36
FeO	48,99	53,59	57,78	61,13

Fortsetzung: Tabelle 11.

Stoff	C_p in J mol ⁻¹ K ⁻¹ bei		900 K	1 200 K
	300 K	600 K		
Fe ₂ O ₃	101,74	141,10	158,68	159,10
Fe ₃ O ₄	146,54	212,27	240,32	242,83
Cu	24,62	26,46	28,14	29,73
Ag	25,20	27,09	28,81	30,98
Zn	25,41	28,81	30,31 (fl.)	—
ZnO	41,03	49,40	52,34	54,43
ZnS	45,64	53,59	56,52	57,78
Pb	26,80	29,31	28,47 (fl.)	—

Tabelle 12. Standardbildungsenthalpien und Standardentropien einiger Elemente bei 298 K und 101,3 kPa

Stoff	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂	g	0	130,75
H	g	217,29	114,72
O ₂	g	0	205,28
O	g	247,44	161,11
F ₂	g	0	200,92
F	g	132,93	158,81
Cl ₂	g	0	223,24
Cl	g	121,00	165,25
Br ₂	fl	0	154,07
Br ₂	g	32,03	245,47
Br	g	112,54	175,05
I ₂	f	0	116,81
I ₂	g	62,43	260,84
I	g	107,14	180,87
S (rhombisch)	f	0	31,99
S (monoklin)	f	-0,31	32,41
S	g	277,58	167,89
S ₂	g	122,25	227,76
N ₂	g	0	191,76
N	g	356,30	153,32
P (weiß)	f	0	44,38
P ₂	g	86,67	217,71
P ₄	g	55,27	280,52
As	f	0	35,17
As	g	126,86	174,25
As ₄	g	127,28	288,89
C (Diamant)	f	0,92	2,47
C (Graphit)	f	0	5,69
C	g	711,76	158,14
Si	f	0	18,84

Fortsetzung: Tabelle 12

Stoff	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
Si	g	355,88	167,89
Li	f	0	28,05
Na	f	0	51,08
Na	g	108,44	153,66
Na ₂	g	139,84	230,27
K	f	0	63,64
K	g	82,90	160,35
K ₂	g	113,04	249,95
Rb	f	0	69,50
Cs	f	0	82,90
Be	f	0	9,55
Mg	f	0	32,66
Mg	g	151,98	148,63
Ca	f	0	41,66
Ca	g	200,13	154,91
Sr	f	0	55,68
Ba	f	0	63,22
Al	f	0	28,26
Al	g	230,27	164,54
La	f	0	57,36
Ce	f	0	82,90
Ti	f	0	26,80
Zr	f	0	20,89
V	f	0	29,31
Cr	f	0	23,86
Cr	g	368,34	174,17
Mo	f	0	28,47
Mo	g	669,89	182,13
W	f	0	33,49
U	f	0	46,47
Mn	f	0	31,82
Fe	f	0	27,21
Fe	g	393,56	180,53
Co	f	0	28,47
Ni	f	0	29,73
Ni	g	355,88	182,13
Pt	f	0	41,87
Pt	g	531,72	—
Cu	f	0	33,37
Cu	g	339,97	166,63
Ag	f	0	42,71
Ag	g	284,70	172,91
Au	f	0	47,73
Au	g	385,19	180,45
Zn	f	0	41,66

Fortsetzung: Tabelle 12

Stoff	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
Zn	g	114,72	161,19
Cd	f	0	51,50
Cd	g	112,21	167,89
Hg	fl	0	77,46
Hg	g	61,13	175,01
Sn (weiß)	f	0	51,50
Sn (grau)	f	2,51	44,80
Sn	g	326,57	168,31
Pb	f	0	64,90
Pb	g	198,87	175,43
Bi	f	0	56,94

Tabelle 13. Standardbildungsenthalpien und Standardentropien einiger anorganischer Verbindungen bei 298 K und 101,3 kPa

Stoff	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₃	g	+ 144,44	239,07
H ₂ O	fl	-286,17	70,76
H ₂ O	g	-242,16	188,95
HF	g	-269,84	173,84
HCl	g	- 91,65	186,98
HBr	g	- 32,84	198,79
HI	g	+ 25,50	206,83
H ₂ S	g	- 22,19	205,89
SO ₂	g	-296,84	248,70
SO ₃	f	-443,80	263,77
SO ₃	g	-388,54	267,12
H ₂ SO ₄	fl	-811,19	200,55
NH ₃	g	- 46,05	192,17
N ₂ O	g	+ 82,27	220,14
NO	g	+ 90,43	210,76
NO ₂	g	+ 36,62	240,62
N ₂ O ₄	g	+ 12,81	304,38
N ₂ O ₅	g	+ 2,51	342,48
PH ₃	g	- 9,63	211,43
PCl ₃	g	-293,08	311,92
PCl ₅	g	-381,00	352,95
POCl ₃	g	-579,45	324,90
As ₂ O ₃	f	-619,65	107,18
CO	g	-110,62	198,12
CO ₂	g	-393,77	213,86
CS ₂	fl	+ 87,92	150,31
HCN	g	+130,63	201,80

Fortsetzung: Tabelle 13

Stoff	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
SiO ₂ (Quarz)	f	—851,18	42,29
SiCl ₄	g	—596,62	330,76
SiC	f	—117,23	16,33
LiOH	f	—487,97	53,59
LiCl	f	—408,84	50,24
NaOH	f	—426,89	57,78
NaF	f	—569,20	50,24
NaCl	f	—411,69	72,43
NaBr	f	—363,12	83,74
NaI	f	—290,06	92,11
Na ₂ SO ₄	f	—1383,65	149,47
NaNO ₃	f	—467,75	120,58
Na ₂ CO ₃	f	—1129,98	136,07
NaHCO ₃	f	—947,89	102,16
Na ₂ SiO ₃	f	—1554,14	113,88
KCl	f	—436,93	82,90
KBr	f	—393,85	94,62
KI	f	—330,21	100,90
K ₂ SO ₄	f	—1434,65	187,57
KNO ₃	f	—494,42	133,14
NH ₄ Cl	f	—313,80	133,14
MgO	f	—611,69	26,80
Mg(OH) ₂	f	—915,65	63,22
MgCl ₂	f	—641,84	116,81
CaO	f	—635,14	39,77
Ca(OH) ₂	f	—988,08	76,20
CaF ₂	f	—1215,01	68,66
CaSO ₄	f	—1426,44	107,18
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	f	—2019,96	194,27
CaCO ₃ (Calcit)	f	—1212,08	92,95
CaCO ₃ (Aragonit)	f	—1212,25	88,76
BaO	f	—556,84	70,34
BaSO ₄	f	—1462,88	132,30
Ba(NO ₃) ₂	f	—991,85	213,95
BaCO ₃	f	—1008,60	112,21
Al ₂ O ₃	f	—1590,98	52,34
TiO ₂	f	—912,72	52,13
Cr ₂ O ₃	f	—1142,99	81,22
MnO	f	—404,86	60,29
MnO ₂	f	—514,98	58,20
KMnO ₄	f	—807,63	171,66
FeO	f	—269,21	59,45
Fe ₂ O ₃	f	—831,08	90,02
FeS	f	—96,72	67,41
FeS ₂	f	—148,63	53,17

Fortsetzung: Tabelle 13

Stoff	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
FeCO ₃	f	— 723,48	92,95
Cu ₂ O	f	— 177,94	100,90
CuO	f	— 161,19	43,54
Cu ₂ S	f	— 79,42	121,00
CuS	f	— 48,57	66,57
CuSO ₄	f	— 773,30	105,93
Ag ₂ O	f	— 29,10	124,35
AgCl	f	— 126,23	94,20
AgBr	f	— 99,23	107,18
AgI	f	— 62,55	115,56
Ag ₂ S	f	— 23,03	104,67
Ag ₂ SO ₄	f	— 712,17	200,55
AgNO ₃	f	— 120,79	141,10
Ag ₂ CO ₃	f	— 502,00	167,47
ZnO	f	— 349,60	43,54
Zn(OH) ₂	f	— 652,30	92,11
ZnCl ₂	f	— 416,80	106,76
ZnS	f	— 184,22	57,78
ZnSO ₄	f	— 977,20	128,12
CdO	f	— 272,98	54,85
CdS	f	— 144,86	58,62
HgO	f	— 0,943	69,50
Hg ₂ Cl ₂	f	— 132,30	98,39
HgCl ₂	f	— 223,58	125,60
HgS	f	— 46,05	82,90
SnO	f	— 283,45	56,52
SnO ₂	f	— 578,20	52,34
SnCl ₄	f	— 533,40	260,00
PbO (gelb)	f	— 217,96	70,76
PbO ₂	f	— 272,14	76,62
Pb ₃ O ₄	f	— 721,80	211,43
PbCl ₂	f	— 358,85	136,49
PbS	f	— 93,37	91,27
PbSO ₄	f	— 914,82	147,38
PbCO ₃	f	— 703,38	131,05
Bi ₂ O ₃	f	— 576,94	134,81
BiCl ₃	f	— 379,32	191,76

Tabelle 14. Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von Ionen bei 298 K und 101,3 kPa in ideal verdünnten wäßrigen Lösungen der Konzentration 1 mol l⁻¹ (*f*_a = 1)

Kation	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	ΔS in J mol ⁻¹ K ⁻¹	Anion	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	ΔS in J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ⁺	0	0	OH ⁻	-230,23	- 10,43
Li ⁺	-278,42	+ 19,68	F ⁻	-327,41	- 9,63
Na ⁺	-240,32	+ 58,62	Cl ⁻	-165,80	+ 56,52
K ⁺	-252,46	+101,32	Br ⁻	-119,74	+ 82,48
Rb ⁺	-256,23	+120,16	I ⁻	- 55,68	+105,93
Cs ⁺	-260,42	+133,14	ClO ⁻	-108,02	+ 41,87
NH ₄ ⁺	-132,72	+110,53	ClO ₃ ⁻	- 79,97	+164,96
Ag ⁺	+105,84	+ 73,44	ClO ₄ ⁻	-164,12	+182,54
Mg ⁺⁺	-461,39	-132,30	BrO ₃ ⁻	- 51,08	+161,19
Ca ⁺⁺	-543,03	- 47,73	IO ₃ ⁻	-226,92	+117,23
Sr ⁺⁺	-545,96	- 30,56	NO ₂ ⁻	-107,18	+125,19
Ba ⁺⁺	-537,59	+ 9,63	NO ₃ ⁻	-205,99	+146,54
Zn ⁺⁺	-153,24	-108,44	HS ⁻	- 15,07	+ 62,38
Cd ⁺⁺	- 72,43	- 61,96	HSO ₃ ⁻	-617,55	+136,49
Hg ⁺⁺	+168,31	+ 74,11	SO ₃ ⁻	-615,04	+ 12,56
Fe ⁺⁺	- 86,67	-108,44	SO ₄ ⁻⁻	-903,51	+ 18,42
Cu ⁺⁺	+ 69,50	-110,95	CN ⁻	+146,12	+104,67
Sn ⁺⁺	- 10,05	- 20,52	HCO ₃ ⁻	-692,08	+ 92,95
Pb ⁺⁺	- 2,09	+ 16,33	CO ₃ ⁻⁻	-677,42	- 54,43
Al ⁺⁺⁺	-528,79	-318,20	PO ₄ ⁻⁻⁻	-1246,0	-188,41
Fe ⁺⁺⁺	- 35,17	-255,39			

Tabelle 15. Standardbildungsenthalpien und Standardentropien einiger organischer Verbindungen bei 101,3 kPa

Formel	Name	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	<i>S</i> in J mol ⁻¹ K ⁻¹
CH ₄	Methan	g	- 74,82	186,15
C ₂ H ₆	Äthan	g	- 84,53	228,60
C ₂ H ₄	Äthen	g	+ 52,59	218,68
C ₂ H ₂	Äthin	g	+225,67	201,09
C ₃ H ₈	Propan	g	-103,71	270,89
C ₃ H ₆	Propen	g	+ 20,39	267,12
C ₄ H ₁₀	n-Butan	g	-124,60	310,66
C ₆ H ₁₄	n-Hexan	fl	-211,43	298,10
C ₆ H ₁₄	Cyclohexan	fl	-158,09	205,15
C ₆ H ₆	Benzol	fl	+ 46,56	173,75
C ₇ H ₈	Toluol	fl	+ 15,07	217,71
C ₈ H ₁₀	o-Xylol	fl	- 0,84	247,02
C ₈ H ₈	Styrol	fl	+ 87,50	—
C ₁₀ H ₈	Naphthalin	f	+ 76,20	167,05
CH ₃ Cl	Methylchlorid	g	- 84,15	234,46
CHCl ₃	Chloroform	g	- 98,81	296,43

Fortsetzung: Tabelle 15

Formel	Name	Zustand	ΔH_B in kJ mol ⁻¹	S in J mol ⁻¹ K ⁻¹
CCl ₄	Tetrachlorkohlenstoff	fl	-141,51	217,71
CH ₃ OH	Methanol	fl	-238,65	126,86
CH ₃ OH	Methanol	g	-202,22	238,23
CH ₂ O	Formaldehyd	g	-118,49	217,71
CH ₃ O ₂	Ameisensäure	fl	-416,71	138,16
C ₂ H ₅ OH	Äthanol	fl	-278,51	159,10
C ₂ H ₅ OH	Äthanol	g	-235,26	278,00
C ₂ H ₆ O	Dimethyläther	g	-182,96	272,14
C ₂ H ₆ O ₂	Glykol	fl	-452,17	167,05
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure	fl	-486,51	159,10
C ₂ H ₂ O ₄	Oxalsäure	f	-821,87	117,23
C ₃ H ₇ OH	n-Propanol	fl	-302,71	192,59
C ₃ H ₆ O	Aceton	fl	-235,30	200,13
C ₃ H ₈ O ₃	Glycerin	fl	-660,26	204,73
C ₄ H ₁₀ O	Diäthyläther	fl	-281,77	251,21
C ₄ H ₈ O ₂	Essigsäureäthylester	fl	-463,48	259,58
C ₄ H ₄ O ₄	Maleinsäure	f	-789,67	159,10
C ₄ H ₄ O ₄	Fumarsäure	f	-812,41	166,22
C ₆ H ₅ OH	Phenol	f	-155,33	142,35
C ₆ H ₆ O ₂	Hydrochinon	f	-357,97	140,26
C ₆ H ₄ O ₂	Chinon	f	-185,89	159,10
C ₇ H ₆ O ₂	Benzoessäure	f	-381,00	170,82
C ₈ H ₆ O ₄	o-Phthalsäure	f	-782,93	205,15
CH ₃ N	Methylamin	fl	- 38,10	241,58
C ₂ H ₇ N	Dimethylamin	fl	- 46,89	182,54
C ₅ H ₅ N	Pyridin	fl	+ 80,39	179,20
C ₆ H ₇ N	Anilin	fl	+ 35,17	191,76
CH ₄ ON ₂	Harnstoff	f	-331,18	104,67
C ₆ H ₅ O ₂ N	Nitrobenzol	fl	+ 18,00	221,90

Gas	i	Gas	i
H ₂	1,6	S ₂	2,8
O ₂	2,8	H ₂ S	3,0
N ₂	2,6	SO ₂	3,3
Cl ₂	3,1	SO ₃	3,0
Br ₂	3,2	CS ₂	3,1
I ₂	3,9	N ₂ O	3,3
HCl	3,0	NO	3,5
HBr	3,2	NO ₂	3,5
HI	3,4	NH ₃	3,3
H ₂ O	3,6	CH ₄	2,5
CO	3,5	C ₂ H ₄	2,8
CO ₂	3,3	C ₂ H ₂	3,2
CCl ₄	3,1	C ₆ H ₆	3,0
CHCl ₃	3,2		

Tabelle 16. Konventionelle chemische Konstanten

Red.	Ox.	e_0 in V	Red.	Ox.	e_0 in V
Li	Li ⁺	−3,02	Ni	Ni ⁺⁺	−0,23
Cs	Cs ⁺	−3,02	Sn	Sn ⁺⁺	−0,14
Rb	Rb ⁺	−2,99	Pb	Pb ⁺⁺	−0,125
K	K ⁺	−2,92	Fe	Fe ⁺⁺⁺	−0,036
Ba	Ba ⁺⁺	−2,90	H ₂	2H ⁺	0,000
Sr	Sr ⁺⁺	−2,89	Sn	Sn ⁺⁺⁺⁺	+0,10
Ca	Ca ⁺⁺	−2,87	Sb	Sb ⁺⁺⁺	+0,20
Na	Na ⁺	−2,71	Bi	Bi ⁺⁺⁺	+0,20
Mg	Mg ⁺⁺	−2,34	As	As ⁺⁺⁺	+0,30
Ti	Ti ⁺⁺	−1,75	Cu	Cu ⁺⁺	+0,35
Be	Be ⁺⁺	−1,70	Co	Co ⁺⁺⁺	+0,40
Al	Al ⁺⁺⁺	−1,66	Cu	Cu ⁺	+0,52
Mn	Mn ⁺⁺	−1,05	Pb	Pb ⁺⁺⁺⁺	+0,80
Zn	Zn ⁺⁺	−0,76	2Hg	Hg ₂ ⁺⁺	+0,80
Cr	Cr ⁺⁺⁺	−0,71	Ag	Ag ⁺	+0,81
Cr	Cr ⁺⁺	−0,56	Pd	Pd ⁺⁺	+0,83
Fe	Fe ⁺⁺	−0,44	Hg	Hg ⁺⁺	+0,85
Cd	Cd ⁺⁺	−0,40	Pt	Pt ⁺⁺	+1,20
Tl	Tl ⁺	−0,34	Au	Au ⁺⁺⁺	+1,42
Co	Co ⁺⁺	−0,28	Au	Au ⁺	+1,70

Tabelle 17. Standardpotentiale von Kationen bei 293 K, 101,3 kPa Druck, in 1aktiven Lösungen wäßrigen

Tabelle 18. Standardpotentiale von Anionen bei 293 K, 101,3 kPa Druck, in wäßrigen 1aktiven Lösungen

Red.	Ox.	e_0 in V
Te ^{−−}	Te(f)	−0,92
Se ^{−−}	Se(f)	−0,78
S ^{−−}	S(f)	−0,51
4OH [−]	O ₂ + 2H ₂ O	+0,40
2I [−]	I ₂ (f)	+0,54
2I [−]	I ₂ (aq)	+0,62
2CNS [−]	(CNS) ₂	+0,77
2Br [−]	Br ₂ (fl)	+1,07
2Br [−]	Br ₂ (aq.)	+1,09
2Cl [−]	Cl ₂ (g)	+1,36
2F [−]	F ₂ (g)	+2,85

f: fest fl: flüssig aq: gelöst
g: gasförmig

Tabelle 19. Standardpotentiale von Ionenumladungen bei 293 K (gemessen mit Pt-Elektrode)

Red.	Ox.	e_0 in V
Cr ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	−0,41
Ti ⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺	−0,37
V ⁺⁺	V ⁺⁺⁺	−0,20
Sn ⁺⁺	Sn ⁺⁺⁺⁺	+0,15
Cu ⁺	Cu ⁺⁺	+0,17
[Fe(CN) ₆] ^{4−}	[Fe(CN) ₆] ^{3−}	+0,36
3I [−]	I ₃ [−]	+0,54
MnO ₄ ^{−−}	MnO ₄ [−]	+0,54
Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	+0,772
Hg ₂ ⁺⁺	2Hg ⁺⁺	+0,91
3Br [−]	Br ₃ [−]	+1,05
Au ⁺	Au ⁺⁺⁺	+1,29
Ce ⁺⁺⁺	Ce ⁺⁺⁺⁺	+1,44
Mn ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺	+1,51
Pb ⁺⁺	Pb ⁺⁺⁺⁺	+1,69
Co ⁺⁺	Co ⁺⁺⁺	+1,84
Ag ⁺	Ag ⁺⁺	+1,98

Tabelle 20. Standardpotentiale von Redoxsystemen bei 293 K

Red.		Ox.	e_0 in V
Mn	+ 2OH ⁻	Mn(OH) ₂	-1,47
Zn	+ S ⁻	ZnS	-1,44
Cd	+ S ⁻	CdS	-1,23
Fe	+ S ⁻	FeS	-1,00
Pb	+ S ⁻	PbS	-0,98
2Cu	+ S ⁻	Cu ₂ S	-0,95
Fe	+ 2OH ⁻	Fe(OH) ₂	-0,877
H ₂	+ 2OH ⁻	2H ₂ O	-0,83
Cu	+ S ⁻	CuS	-0,76
2Ag	+ S ⁻	Ag ₂ S	-0,71
Hg	+ S ⁻	HgS	-0,70
Fe(OH) ₂	+ OH ⁻	Fe(OH) ₃	-0,56
2NH ₃	+ H ₂	2NH ₄ ⁺	-0,55
Pb	+ CO ₃ ⁻	PbCO ₃	-0,506
Ni	+ CO ₃ ⁻	NiCO ₃	-0,45
Pb	+ SO ₄ ⁻	PbSO ₄	-0,351
Ag	+ 2CN ⁻	Ag(CN) ₂ ⁻	-0,29
CH ₄	+ 2OH ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O	-0,25
Cu	+ 2OH ⁻	Cu(OH) ₂	-0,224
H ₃ PO ₃	+ H ₂ O	H ₃ PO ₄ + H ⁺	-0,20
Cu	+ I ⁻	CuI	-0,187
Ag	+ I ⁻	AgI	-0,151
HCOOH		CO ₂ + 2H ⁺	-0,140
CH ₃ CHO	+ H ₂ O	CH ₃ COOH + 2H ⁺	-0,130
Cr(OH) ₃	+ 5OH ⁻	CrO ₄ ⁻ + 4H ₂ O	-0,120
Cu	+ 4NH ₃	Cu(NH ₃) ₄ ⁺⁺	-0,05
Ag	+ CN ⁻	AgCN	-0,04
HCHO	+ H ₂ O	HCOOH + 2H ⁺	-0,01
NO ₂	+ 2OH ⁻	NO ₃ ⁻ + H ₂ O	+0,01
Cu	+ Br ⁻	CuBr	+0,033
Ag	+ Br ⁻	AgBr	+0,073
Ag	+ CNS ⁻	AgCNS	+0,09
Cu	+ Cl ⁻	CuCl	+0,124
2Hg	+ 2Br ⁻	Hg ₂ Br ₂	+0,1397
H ₂ SO ₃	+ H ₂ O	H ₂ SO ₄ + 2H ⁺	+0,20
Ag	+ Cl ⁻	AgCl	+0,222
2Hg	+ 2Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂	+0,2676
Ag	+ 2NH ₃	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	+0,373
2Ag	+ CrO ₄ ⁻	Ag ₂ CrO ₄	+0,446
2Ag	+ CO ₃ ⁻	Ag ₂ CO ₃	+0,47
MnO ₂	+ 4OH ⁻	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	+0,57
2Hg	+ SO ₄ ⁻	Hg ₂ SO ₄	+0,615
AsO ₃ ⁻	+ H ₂ O	AsO ₄ ⁻ + 2H ⁺	+0,63
2Ag	+ SO ₄ ⁻	Ag ₂ SO ₄	+0,653
H ₂ O ₂		O ₂ + 2H ⁺	+0,682
HNO ₂	+ H ₂ O	NO ₃ ⁻ + 3H ⁺	+0,94

Fortsetzung: Tabelle 20

Red.		Ox.		e_0 in V
NO	+ 2H ₂ O	NO ₃ ⁻	+ 4H ⁺	+0,96
2OH ⁻		H ₂ O ₂		+1,00
I ⁻	+ 3H ₂ O	IO ₃ ⁻	+ 6H ⁺	+1,08
2H ₂ O		O ₂	+ 4H ⁺	+1,229
Mn ⁺⁺	+ 2H ₂ O	MnO ₂	+ 4H ⁺	+1,236
Cr ⁺⁺⁺	+ 4H ₂ O	HCrO ₄ ⁻	+ 7H ⁺	+1,30
Br ⁻	+ 3H ₂ O	BrO ₃ ⁻	+ 6H ⁺	+1,42
Pb ⁺⁺	+ 2H ₂ O	PbO ₂	+ 4H ⁺	+1,467
Cl ⁻	+ 3H ₂ O	ClO ₃ ⁻	+ 6H ⁺	+1,47
Mn ⁺⁺	+ 4H ₂ O	MnO ₄ ⁻	+ 8H ⁺	+1,52
MnO ₂	+ 2H ₂ O	MnO ₄ ⁻	+ 4H ⁺	+1,69
PbSO ₄	+ 2H ₂ O	PbO ₂	+ 4H ⁺ + SO ₄ ⁻⁻	+1,69
2H ₂ O		H ₂ O ₂	+ 2H ⁺	+1,77
2SO ₄ ⁻⁻		S ₂ O ₈ ⁻⁻		+2,05
O ₂	+ H ₂ O	O ₃	+ 2H ⁺	+2,07
2F ⁻	+ H ₂ O	F ₂ O	+ 2H ⁺	+2,1
2HF		F ₂	+ 2H ⁺	+3,03

Kation	l in $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{val}^{-1}$	Anion	l in $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{val}^{-1}$
H ⁺ (H ₃ O) ⁺	315	OH ⁻	174
Li ⁺	33,4	F ⁻	46,6
Na ⁺	43,5	Cl ⁻	65,5
K ⁺	64,6	Br ⁻	67,6
NH ₄ ⁺	64	I ⁻	66,5
Rb ⁺	67,5	ClO ₃ ⁻	55,0
Cs ⁺	68	BrO ₃ ⁻	49,0
Tl ⁺	66	IO ₃ ⁻	33,9
Ag ⁺	54,4	HS ⁻	57
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{++}$	45	SCN ⁻	56,6
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$	51	NO ₂ ⁻	59
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{++}$	51	NO ₃ ⁻	61,7
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{++}$	55	CN ⁻	78
$\frac{1}{2}\text{Mn}^{++}$	44,5	H ₂ PO ₄ ⁻	28
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{++}$	44,5	MnO ₄ ⁻	53
$\frac{1}{2}\text{Co}^{++}$	45	HCOO ⁻	47
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{++}$	45	CH ₃ COO ⁻	34,5
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$	45,3	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{--}$	68,3
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{++}$	45	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{--}$	60,5
$\frac{1}{2}\text{Cd}^{++}$	45,1	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{--}$	72
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{++}$	60,5	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{--}$	63

Tabelle 21.
Ionenleitfähigkeiten
bei unendlicher Ver-
dünnung bei 291 K

Literaturverzeichnis

1. Lehrbücher der Physikalischen Chemie:

- Autorenkollektiv: Lehrwerk Chemie. Lehrbuch 1 bis 7. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973.
- BRDIČKA, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. 13. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1976.
- EUCKEN, A. und E. WICKE: Grundriß der physikalischen Chemie. 10. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1959.
- NÄSER, K.-H.: Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. 14. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1976.
- SCHWABE, K.: Physikalische Chemie. Band I und II. Berlin: Akademie-Verlag 1973.

2. Tabellenwerke:

- NIKOLSKI, B. P.: Handbuch des Chemikers. Band I bis III. Berlin: VEB Verlag Technik 1959.
- RAUSCHER / VOIGT / WILKE / WILKE: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 6. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1977.
- STAUDE, H.: Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1945, 1949.

3. Aufgabensammlungen:

- BESKOW, S. D.: Technisch-chemische Berechnungen. 3. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962.
- HÄNSEL, H.: Grundzüge der Fehlerrechnung. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965.
- KISSELEWA / KARETNIKOW / KUDRJASCHOW: Beispiele und Aufgaben zur Physikalischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1964.
- MÜLLER, G.-O.: Lehrbuch der angewandten Chemie. Band II: Chemisch-mathematische Übungen. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1970.
- SCHWABE, K.: Physikalische Chemie. Band III Aufgabensammlung. Berlin: Akademie-Verlag 1974.

Sachwörterverzeichnis

- absolute Temperatur 19
- Absorptionskoeffizient 72
- Acetylen, Darstellung 22, 23
- adiabatische Konstante 177, 178
- Volumenänderung 177
- Adsorptionsisotherme 73
- Adsorptionswärme 73
- Äquivalentleitfähigkeit 259
- Äquivalentmasse 258
- Äquivalentvolumen 263
- Äquivalentpunkt 171
- Äthan, Dissoziationsgrad 127
- Äthylalkohol, Verdampfungswärme 77
- Aktionskonstante 298
- Aktivierungsenergie 298
- Aktivität 72, 151
- Aktivitätskoeffizient 72, 151
- , mittlerer 151
- Aluminium, Schmelzfluß-elektrolyse 271
- Amalgamverfahren 269, 270, 285
- Aneisensäure, Dissoziationsgrad 157
- Ammoniak, Darstellung 27f., 112
- , Verflüssigung 21
- Anilin 267
- Anode 241
- Anodenpotential 240
- Anthrazit, Verbrennung 46
- Arbeit, elektrische 241, 259
- Arsin, Zerlegung 31, 299
- Asymmetriepotential 242, 245
- Atommassen 335 (Tab.)
- Benzol, Hydrierung 67
- , Rückgewinnung 39
- Bezugselektroden 242
- Blasenmethode 73
- Bleiakkumulator 265
- BOUDOUARD-Gleichgewicht 143, 225
- Butadien, Dimerisation 300, 311
- Calciumcyanamid, Darstellung 27
- Chinhydronelektrode 242
- Chlor, Darstellung 30
- Dampfdruck 70
- , thermodynamische Berechnung 219
- des Wassers 339 (Tab.)
- Dampfdruckerniedrigung 71
- DEACON-Prozeß 111, 133
- Dichte 20
- , kritische 56
- Dichtebestimmung 34
- Diffusionspotential 242
- Dissoziation, thermische 106
- Dissoziationsgrad, elektrolytischer 150, 259
- , thermischer 106
- Dissoziationskonstante, elektrolytische 151, 241, 341 (Tab.)
- , thermische 107
- Doppelbindung, Bestimmung 32f.
- Drehwinkel, spezifischer 304
- Druck 19
- , kritischer 56
- DUMAS, Verfahren von 34
- ebullioskopische Konstante 71, 340 (Tab.)
- Einzelpotential 241
- Eisen(II)-oxid, Reduktion elektrischer Arbeit 241, 259
- Leistung 259
- elektrisches Feld 260
- Elektrochemie 11, 240ff.
- Elektrolyse 257ff.
- Elektrolytgleichgewichte 149ff.
- elektromotorische Kraft 240ff.
- , Temperaturabhängigkeit 241
- Elementaranalyse 90f.
- endotherme Reaktion 106
- Energiemaße, Umrechnungen 336
- Entropie 205f.
- EÖTVÖSSCHE Konstante 72
- Essigsäure, Dissoziationsgrad 157
- exotherme Reaktion 106
- Extraktion 96
- FARADAYSche Gesetze 258
- FARADAYSche Konstante 241, 258
- Fehlerfortpflanzung 15f.
- Fehlerrechnung 13, 51, 76, 94, 138, 233, 246
- Feldstärke 260
- Flüssigkeiten 69ff.
- Fluorwasserstoff, Bildungsenthalpie 215
- freie Energie 207
- Enthalpie 207
- Reaktionsenthalpie 208
- Frequenz 298
- galvanische Elemente 240
- Gase, ideale 19ff.
- , reale 55ff.
- Gasgleichgewichte 104ff.
- Gaskonstante, universelle 20
- Gasmischungen 20f.
- gebundene Energie 207
- Gefrierpunkterniedrigung 71, 150
- Geschwindigkeitskonstante 296f.

- Gesetz von VAN'T HOFF 151
 — — FARADAY 258
 Glaselektrode 242, 245
 Gleichgewichtskonstante 104, 209
 —, potentiometrische Bestimmung 249, 251
 Gleichgewichtslehre, chemische 11, 104ff.
 Gleichung 3. Grades, Näherungslösung 56
 Gleichung von ARRHENIUS 298
 — — AUGUST 70
 — — CLAUDIUS-CLAPYRON 70, 208
 — — POISSON 177
 — — VAN'T HOFF 106
 Glycerintrinitrat, Explosion 31
 Grammäquivalent 258
 Grenzleitfähigkeit 259f.
 Größengleichung 12
 größter Fehler 16
 Grundreaktionsnutzarbeit 208, 241

 Häufigkeitsexponent 298
 Halbelement 240, 242
 Halbwertszeit 296f.
 Heizwert 194
 HENRY-DALTONSches Gesetz 72
 HESSscher Satz 179
 heterogene Reaktionen 107
 homogene Reaktionen 104
 Hydrolyse 152
 Hydrolysegrad 152
 Hydrolysenkonstante 152

 ideal verdünnte Lösungen 71, 150
 ideale Gase 19ff.
 innere Energie 177
 Inversion des Rohrzuckers 304, 310
 Iodoform, elektrochemische Darstellung 262
 Ionenbeweglichkeit 260
 Ionenleitfähigkeit 260, 356 (Tab.)
 Ionenprodukt des Wassers 151
 irreversible Polarisierung 261
 irreversibler Vorgang 206
 isobare Volumenänderung 177
 isotherme Volumenänderung 177

 Kalomelektrode 242, 249
 Katode 240
 Katodenpotential 240
 KIRCHHOFFScher Satz 180
 Kompression von Luft 180
 konduktometrische Titration 281
 konventionelle chemische Konstante 209, 370 (Tab.)
 Konvertierung 109
 Konzentrationskette 248
 Konzentrationsumrechnungen 337
 Kreisprozeß 213f.
 kritische Daten 338 (Tab.)
 — Dichte 56
 — Lösungstemperatur 85
 — Temperatur 56
 kritischer Druck 56
 kritisches Molvolumen 56
 kryoskopische Konstante 71, 340 (Tab.)

 Ladungsänderung 241
 LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme 73
 LE CHATELIERSches Prinzip 106
 Leistung, elektrische 259
 Leitfähigkeit, spezifische 259, 260
 Leitfähigkeitskoeffizient 260
 Leuchtgas, Verbrennung 47
 Lichtabsorption 298
 Lichtenergie 298
 LOSCHMIDTSche Konstante 20
 Löslichkeitsprodukt 152, 343 (Tab.)
 Lösungen 69ff.
 Lösungsenthalpie 72, 191
 Lösungstemperatur, kritische 85

 Massenprozent 21
 Massenwirkungsgesetz 109f., 150f.

 Mesomerie 90
 Methylalkohol, Verdampfungswärme 77
 Methylorange 171
 Mischungen 69ff.
 Mischungslücke 85
 mittlere Molmasse 21, 37, 107
 mittlere Molwärme 178, 187
 mittlerer Aktivitätskoeffizient 151
 mittlerer Fehler 14, 16
 Molarität 105
 Molenbruch 21
 Molmasse 20
 Molmassebestimmung 33, 82
 Molprozent 21
 Molvolumen 20
 —, kritisches 56
 Molwärme 178
 —, Temperaturabhängigkeit 345 (Tab.)
 Molzahl 20

 Naphthalin, Schmelzwärme 89
 Näherungsgleichung von NERNST 209
 NERNSTSche Gleichung 241
 NERNSTscher Verteilungssatz 72
 — Wärmesatz 206
 Neutralisationsenthalpie 199, 201
 NEWTONSches Näherungsverfahren 56, 67, 118, 120, 122, 129, 135, 140

 Oberflächenspannung 72
 optische Aktivität 304
 osmotischer Druck 71, 150
 OSTWALDSches Verdünnungsgesetz 260
 Oxalsäure, Zersetzung 24

 Phenolphthalein 171
 Photochemie 12, 295f.
 Photonen 298
 pH-Wert 152, 242
 PLANCKSches Wirkungsquantum 299
 POISSONSche Gleichung 177
 Polarimeter 304

- Polarisation 261
 Polarisationsspannung 261
 Polonium 302
 polytrope Konstante 178
 — Volumenänderung 178
 potentiometrische Titration 244
 Prinzip vom kleinsten Zwang 106
 prozentualer Fehler 15
 Pufferlösung 153
 Pyrit, Rösten von 28, 117

 Quadratwurzelgesetz 260
 Quantenausbeute 299
 Quecksilber, Dampfdruck 78, 79
 —, Verdampfungswärme 76

 radioaktives Gleichgewicht 296
 Radium 302, 303
 RAOULTSches Gesetz 71
 RAST, Verfahren von 94
 Reaktion 1. Ordnung 296
 — 2. Ordnung 296 f.
 — n-ter Ordnung 297
 Reaktionsenergie 179, 180
 Reaktionsenthalpie 106, 151, 179 f., 241
 —, elektrochemische Bestimmung 252
 Reaktionsentropie 207, 241
 Reaktionsgeschwindigkeit 295 f.
 Reaktionskinetik 12, 295 f.
 Reaktionsnutzarbeit 208
 Reaktionsordnung 296
 reale Gase 55 f.
 Regel von DULONG und PETIT 179
 relativer Fehler 15
 Restreaktionsnutzarbeit 208
 reversible Polarisation 261
 — Vorgänge 206
 Rohrzucker, Inversion 304, 310

 Satz von CALHETET und MATHIAS 85
 — — HESS 179
 — — KIRCHHOFF 180
 Schmelzenthalpie 71, 208
 Schornsteinquerschnitt 50
 schwache Elektrolyte 150
 Schwefelbestimmung 41
 Schwefelsäure, Darstellung 24, 25
 Schwefeltrioxid, Darstellung 117 f.
 Sensibilisator 12
 Siedepunktserhöhung 71, 150
 Silberchloridelektrode 242
 Spannung 259
 spezifische Leitfähigkeit 259, 260
 — Wärme 179
 spezifischer Drehwinkel 304
 Standardabweichung 14
 Standardbildungsenthalpie 179, 364 (Tab.)
 — der Ionen 179, 351 (Tab.)
 Standardentropie 207, 364 (Tab.)
 Standardfehler 14
 Standardpotential 241, 353 (Tab.)
 starke Elektrolyte 150
 Stoffmenge 20
 Stromausbeute 259
 Stromstärke 258
 Sublimationsenthalpie 208
 Sulfurylchlorid, Dissziation 227, 301
 Summenformel, Bestimmung 90 f.
 systematischer Fehler 13

 Temperatur 19
 —, kritische 56
 thermische Dissoziation 106
 — Zustandsgleichung 19
 thermischer Dehnungs-koeffizient 65

 Thermodynamik, chemische 11, 176 f.
 thermodynamisches Standardpotential 208
 thermodynamische Zustandsgleichung 11
 Tröpfchen, Dampfdruck von 73

 Überführungszahl 261
 Überspannung 261
 Umschlagspotential 244, 287
 Uranpechblende 302

 VAN DER WAALSsche Konstante 55, 56, 338 (Tab.)
 — — — Zustandsgleichung 55
 VAN'T HOFFscher Faktor 150
 Verbrennungsenthalpie 180
 Verdampfungswärme 70
 Verdünnungsgesetz von OSTWALD 260
 Verteilungskoeffizient 72
 Vertrauensbereich 14
 Volumenarbeit 177 f., 181
 Volumenprozent 21

 Wärme 178
 Wanderungsgeschwindigkeit 242, 260
 Wasser, Bildungsenthalpie 194 f.
 —, Dampfdruck 339 (Tab.)
 Wasserdampfdestillation 84
 Wasserstoffionenexponent 152
 Wasserstoffperoxid, Zersetzung 28
 Wellenlänge 298 f.

 Zersetungsdruck 138
 Zersetzungsspannung 261
 zufällige Fehler 13
 Zustandsgleichung, thermische 11, 19
 —, thermodynamische 11
 Zustandsvariable 11, 19