

## Übung 6

Abgabe: Freitag, 28. Mai 2004

### Aufgabe 1

Das chemische Potential eines in einem Lösungsmittel 1 gelösten Stoffes 2 wurde bei verschiedenen Zusammensetzungen gemessen:

$x_2$	$\frac{\mu_2}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$x_2$	$\frac{\mu_2}{\text{kJ mol}^{-1}}$
$10^{-5}$	3,5	$3 \cdot 10^{-3}$	16,2
$3 \cdot 10^{-5}$	6,1	$10^{-2}$	18,1
$10^{-4}$	9,0	$3 \cdot 10^{-2}$	19,6
$3 \cdot 10^{-4}$	11,6	$10^{-1}$	20,5
$10^{-3}$	14,5	$2 \cdot 10^{-1}$	21,1

Daten für höhere Werte von  $x_2$  liegen nicht vor, denn oberhalb von  $x_2 = 0,2 := x_2^{\text{sat}}$  ist die Lösung gesättigt und weiter hinzugegebene Substanz 2 fällt als Bodenkörper aus.

- 1.1** Durch eine geeignete graphische Auftragung prüfe man nach, inwiefern die für ideale Lösungen gültige Beziehung

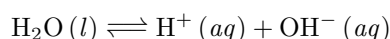
$$\mu_2 = \mu_{x,2}^{\infty} + RT \ln x_2$$

erfüllt ist. Wie groß ist  $\mu_{x,2}^{\infty}$  im Gültigkeitsbereich dieser Gleichung? Bei welcher Temperatur wurde die Messung durchgeführt?

- 1.2** Wie groß ist das chemische Potential  $\mu_2^{\bullet}$  der reinen Substanz 2? *Hinweis:* Man formuliere die Gleichgewichtsbedingung für eine gesättigte Lösung von 2 mit Bodenkörper.

### Aufgabe 2

Für das Dissoziationsgleichgewicht von Wasser



ist im Rahmen von Konvention III (mit Konzentrationen) die Gleichgewichtskonstante gegeben durch  $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\bullet} = 10^{-14}$  für  $T = 298 \text{ K}$ , wenn man das  $\text{H}_2\text{O}$  in der Reaktionsgleichung als Lösungsmittel betrachtet, d. h. wenn man für  $\text{H}_2\text{O}$  den reinen Stoff als Standardzustand wählt.

Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty}$  der obigen Reaktion, wenn man das  $\text{H}_2\text{O}$  in der Reaktionsgleichung als *gelöste Spezies* betrachtet, d. h. wenn man für  $\text{H}_2\text{O}$  die Konzentration = 1 M als Standardzustand wählt?

### Aufgabe 3

Die Dimerisierung von ClO in der antarktischen Stratosphäre im Winter spielt eine wichtige Rolle bei der Entstehung des Ozonlochs: das Dimer  $(\text{ClO})_2$  spaltet nämlich unter Sonnenlichteinwirkung ein Chloratom ab, und dieses wiederum entwirft einer Ozonmolekel ein Sauerstoffatom.

Für die Reaktion



wurden für verschiedene Temperaturen folgende Gleichgewichtskonstanten gemessen:

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$K^{\bullet\circ}$
-40	$4,13 \cdot 10^8$
-15	$1,45 \cdot 10^7$
0	$3,20 \cdot 10^6$
15	$4,28 \cdot 10^5$
30	$7,02 \cdot 10^4$

*Standardzustand:* reines ideales Gas bei 1 atm.

- 3.1** Wie groß ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{\bullet\circ}$  von (1) unter der Annahme, daß diese temperaturunabhängig ist? *Hinweis:* Bestimmung anhand einer geeigneten graphischen Auftragung.

- 3.2** Wie groß ist die Reaktionsentropie  $\Delta S^{\bullet\circ}$ ?

Für ClO ist die Standard-Bildungsenthalpie und die molare Entropie bei 298 K bekannt:

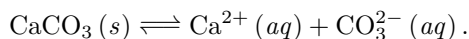
$$\Delta H_{\text{f,ClO}}^{\bullet\circ} = 101,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$s_{\text{ClO}}^{\bullet\circ} = 226,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- 3.3** Wie groß ist die Standard-Bildungsenthalpie von  $(\text{ClO})_2$ ? Wie groß ist die molare Enthalpie von  $(\text{ClO})_2$ ?

## Aufgabe 4

Kohlendioxid wird im Ozean in Form von Calciumcarbonat ausgefällt. Das Calciumcarbonat steht im Gleichgewicht mit gelösten Calcium- und Carbonat-Ionen:



Ab einer gewissen Meerestiefe kommt es jedoch wegen des höheren Drucks zu einer Rücklösung des Calciumcarbonats. Diese Tiefe soll im Laufe dieser Aufgabe berechnet werden.

Gegeben sind die Standard-Bildungsenthalpien, molaren Standard-Entropien und partiellen Standard-Molvolumina der Reaktanden bei einer Temperatur von  $5^\circ\text{C}$  (Meerestemperatur) und einem Druck von  $p_o := 1 \text{ atm}$ :

Spezies	$\frac{\Delta_f H^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{s^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{v^\circ}{\text{ml mol}^{-1}}$
$\text{CaCO}_3(s)$	-1206,92	92,9	36,9
$\text{Ca}^{2+}(aq)$	-548,28	-53,1	-16,6*
$\text{CO}_3^{2-}(aq)$	-682,59	-56,9	2,7

\* Dieses partielle Molvolumen ist wirklich negativ!

Wir benutzen in der obigen Tabelle eine an die besonderen Verhältnisse angepasste Konvention „ $\diamond$ “ mit folgenden Standardzuständen: reiner Festkörper für  $\text{CaCO}_3$ ; auf  $c_o := 1 \text{ M}$  extrapolierte unendliche Verdünnung für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ , wobei man als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern 0,725-molare Natriumchloridlösung wählt (0,725 M ist die NaCl-Konzentration im Meerwasser).

**4.1** Wie lautet das Massenwirkungsgesetz für das obige Gleichgewicht? (Alle Aktivitätskoeffizienten sollen gleich eins gesetzt werden.) Wie groß ist die entsprechende Gleichgewichtskonstante  $K^\diamond$  bei  $5^\circ\text{C}$  und 1 atm?

**4.2** Man finde einen Ausdruck für die Druckabhängigkeit der oben berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K^\diamond$  unter der Annahme, daß die (partiellen) Molvolumina der beteiligten Spezies druckunabhängig sind. Wie groß ist  $K^\diamond$  bei einem Druck von 1000 atm?

Die *gesamte* Calcium-Konzentration  $(c_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{tot}}$  – d. h. die Konzentration des gelösten und des ausgefallenen Calciums zusammengenommen – und die *gesamte* Carbonat-Konzentration  $(c_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{tot}}$  sind im Meerwasser weitgehend konstant und betragen

$$\begin{aligned} (c_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{tot}} &= 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ (c_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{tot}} &= 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M} . \end{aligned}$$

**4.3** Unter welcher Bedingung für  $(c_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{tot}}$  und  $(c_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{tot}}$  ist das gesamte feste Calciumcarbonat aufgelöst? Von welchem Druck an ist diese Bedingung erfüllt? Von welcher Wassertiefe an herrscht ein derartiger Druck?

*Hinweis:* Druck und Wassertiefe sind verknüpft über die Gleichung

$$p - p_o = \rho_{\text{H}_2\text{O}} g h ,$$

wobei  $p_o := 1 \text{ atm}$  den Druck an der Wasseroberfläche,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  die Dichte des Wassers,  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$  die Fallbeschleunigung und  $h$  die Wassertiefe bezeichnet.