UWIS, Chemie Vordiplom Herbst 2003, Lösung(sversuch)

Thomas Kuster

17. August 2004

1 Anorganische Chemie

2 Themodynamik

2.1 Partialdrücke

Gesucht sind die Partialdrücke von p_{H_2}, p_{Br_2}.

p_{H_2} Idee: Die molaren Stoffmengen zueinander verhalten sich gleich wie die Partialdrücke zueinander:

$$\frac{p_{H_2}}{p_{N_2}} = \frac{n[H_2]}{n[N_2]} \Rightarrow p_{H_2} = p_{N_2} \cdot \frac{n[H_2]}{n[N_2]}$$

Auf 1000g N_2 gibt es 1g H_2:

$$\frac{m[N_2]}{M[N_2]} = n[N_2]$$

$$p_{H_2} = p_{N_2} \cdot \frac{\frac{m[H_2]}{M[H_2]}}{\frac{m[N_2]}{M[N_2]}} = 1.20\text{bar} \cdot \frac{\frac{1\text{g}}{2.0158\frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{\frac{1000\text{g}}{28.0134\frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 0.0167\text{bar}$$

p_{Br_2} Idee: Gleiche Gibbsenergie:

$$\mathrm{Br}_{2(l)} \rightleftharpoons \mathrm{Br}_{2(g)}$$

$$
\begin{aligned}
\mu_{Br_{2(l)}} &= \mu_{Br_{2(g)}} \\
\mu_{Br_{2(l)}} = \mu^0_{Br_{2(l)}} &= \mu^0_{Br_{2(g)}} + RT \ln \frac{p_{Br_2}}{p^0} \\
\frac{\mu^0_{Br_{2(l)}} - \mu^0_{Br_{2(g)}}}{RT} &= \ln \frac{p_{Br_2}}{p^0} \\
\exp\left(\frac{\mu^0_{Br_{2(l)}} - \mu^0_{Br_{2(g)}}}{RT}\right) \cdot p^0 &= p_{Br_2} \\
\exp\left(\frac{0 - 3.110}{8.314 \cdot 298.15}\right) \cdot 1.00 &= 1.00\text{bar}
\end{aligned}
$$

Gesamtdruck:

$$p_{N_2} + p_{H_2} + p_{Br_2} = 1.20 + 0.0167 + 1.00 = 2.22\text{bar}$$

2.2 Entropie

Die Teilchenanzahl bleibt gleich (aus zwei werden zwei) $\Rightarrow \Delta S \approx 0$, jedoch wird aus einer Flüssigkeit ($Br_{2(l)}$) ein Gas ($Br_{2(g)}$) $\Rightarrow \Delta S > 0$ zudem würde die Reaktion nicht ablaufen falls $\Delta S \leq 0$, dies würde im Wiederspruch zur Aussage der Aufgabenstellung stehen, daher muss die Entropie zunehmen.

2.3 Gleichgewichtskonstante

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

K hängt nicht vom Druck ab (Skript Seite 9-35) und im der Aufgabe ist $T = T_{Referenz}$, daher folgt für K:

$$
\begin{aligned}
K &= \exp\left(-\frac{(2 \cdot \mu^0_{HBr_{(g)}} - \mu^0_{H_{2(g)}} - \mu^0_{Br_{2(l)}}}{RT}\right) \\
&= \exp\left(-\frac{2 \cdot (-53450) - 0 - 0}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 5.35 \cdot 10^{18}
\end{aligned}
$$

Beinnahe alles H_2 wird also mit Br_2 zu HBr reagieren.

2.4 Partialdrücke

Da die Gleichgewichtskonstante extrem gross ist könnten wir annehmen, dass alles H_2 zu HBr reagiert. Aus einem H_2 werden zwei HBr daher ist $p_{HBr} = 2 \cdot p_{H_2}$ vor der Reaktion ($2 \cdot 0.0167\text{bar} = 0.0334\text{bar}$).

Genauer:

$$\frac{p_{HBr}^2}{p_{H_2}p_{Br_2}} = K$$

p_{Br_2} ist Konstant da es immer im Gleichgewicht mit $Br_{2(l)}$ steht. p_{HBr} ist $2 \cdot p_{H_2}(0) - 2 \cdot p_{H_2}$, der subtrahierte Partialdruck sind die verbleibenden H_2.

$$\frac{(2p_{H_2}(0) - 2p_{H_2})^2}{p_{H_2}p_{Br_2}} = K$$

Lösen mit Taschenrechner ergibt: $1.040 \cdot 10^{-20}$ und $1.604 \cdot 10^{18}$. Das zweite Resultat ist unrealistisch, daher ist $p_{H_2} = 1.04 \cdot 10^{-20}$bar. Der Partialdruck von p_{Br_2} bleibt die 1.20bar, p_{HBr} bleibt die 0.0334bar (da eine Subtraktion in der Grössenordnung von 10^{-20} keine Rolle spielt).

Quadratisches ergänzen führte bei mir zu:

$$p_{H_2} = \frac{\frac{c}{4} \pm \sqrt{-4p_{H_2}(0)^2 + \frac{c^2}{16}}}{2} \text{ mit } c = 8p_{H_2}(0) + Kp_{Br}$$

falls ein Minus vor der Wurzel angenommen wird ergibt das ganze nummerisch 0 (Ziffernauslöschung).

Ist diese Rechnung überhaupt notwendig ($p_{H_2} \approx 0$, es wird jedoch ein Resultat auf drei signifikante Stellen erwartet)?

2.5 Reagierender Anteil

Der Anteil wird sehr klein sein oder ich verstehe die Aufgabenstellung nicht.

5000l Br_2 waren vorhanden, davon wurden 1500kg entnommen wodurch ein Volumen entstand in dem schlussendlich $p_{Br_2} = 0.0334$bar herrscht.

Anfangsmasse:

$$Br_{2(l)} = 5000\text{l} \cdot 3.120\frac{\text{kg}}{\text{l}} = 15600\text{kg}$$

Volumen:

$$V = \frac{1500\text{kg}}{3.120\frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 481\text{l} = 0.481\text{m}^3$$

Gasgleichung:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0.0334 \cdot 0.481}{RT} = 6.611 \cdot 10^{-6} \Rightarrow 6.611 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 79.904 = 1.056\text{kg}$$

Anteil:

$$\frac{1.056}{15600} = 6.77 \cdot 10^{-3}\%$$