

B9. Mischungsentropie

Zwei reine ideale Gase der Stoffsorten 1 und 2 befinden sich mit den Stoffmengen n_1 und n_2 bei gegebenen Werten von Temperatur und Druck unvermischt in zwei Teilräumen, die durch einen Schieber getrennt sind. Die Teilräume sind seitlich zur Aufrechterhaltung des Druckes durch Stempel abgeschlossen.

Welche Änderungen ΔS und ΔG von Entropie und freier Enthalpie erfährt das System, wenn der Schieber geöffnet wird und sich zwischen den beiden Teilräumen das Mischungsgleichgewicht einstellt?

Lösung:

Vor Öffnen des Schiebers hat die Entropie nach Gl.(B.9-12c) den Wert

$$(1a) \quad S_{\text{vorher}} = n_1 s_{10} + n_2 s_{20}$$

Dabei ist s_{i0} die molare Entropie der reinen Komponente¹². Nach Öffnen des Schiebers erreicht die Entropie den Wert (s. wieder Gln.(B.9-12c,6a)):

$$(1b) \quad S_{\text{nachher}} = n_1 (s_{10} - R \ln x_1) + n_2 (s_{20} - R \ln x_2)$$

Der Stoffmengenanteil x_i ist gegeben durch $x_i = n_i / (n_1 + n_2)$. Aus der Differenz von Gln.(1a,b) folgt die *Mischungsentropie* ΔS zu:

$$\Delta S = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Die auf die Gesamtstoffmenge $n = n_1 + n_2$ bezogene *molare Mischungsentropie* Δs ist

$$(2a) \quad \Delta s = \frac{\Delta S}{n} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

oder, ausgedrückt als Funktion von x_1 allein ($x_1 + x_2 = 1$):

$$(2b) \quad \Delta s = \frac{\Delta S}{n} = -R (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))$$

Die graphische Darstellung von $\Delta s = \Delta s(x_1)$ befindet sich auf der nächsten Seite. Δs ist Null¹³ für $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$, da in diesen Fällen das Öffnen des Schiebers keine Änderung der Zusammensetzung bewirkt (von vornherein nur ein Stoff). Δs ist positiv für alle anderen Werte von x_1 , da hier das Öffnen des Schiebers die Bewegungsfreiheit (anteiliges Volumen) der Teilchen von 1 und 2 erhöht. Das Maximum von Δs ergibt sich für $x_1 = x_2 = 1/2$:

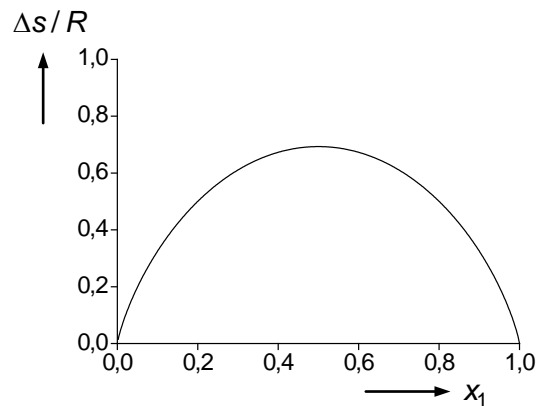
$$\Delta s_{\text{max}} = R \ln 2 = 0,693 R = 5,76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Da die Temperatur konstant ist, die Enthalpie des idealen Gases aber nur von T abhängt, ändert sich die Enthalpie beim Mischen nicht: $\Delta H = 0$. Daher ist die Änderung der freien Enthalpie gegeben durch: $\Delta G = -T \Delta S$. Man hätte ΔS also auch indirekt über die Berechnung von ΔG bestimmen können.¹⁴

¹² Gemäß Gl.(B.9-6a) gilt $s_{i0} = -\partial \mu_{i0} / \partial T \Big|_p$.

¹³ $\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = 0$

¹⁴ Man führe diese Berechnung zur Übung selbst durch.



Auf analoge Weise kann die Mischung idealer Lösungen behandelt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass schon die Ausgangslösungen im Allgemeinen keine reinen Stoffe, sondern ihrerseits Mischungen darstellen. Auf die Behandlung von Details wird hier verzichtet.

B10. Volumeneffekt beim Mischen von Flüssigkeiten

Wasser (W) und Ethanol (E) werden in den Mengen $n_W = 8,00$ mol und $n_E = 1,06$ mol miteinander gemischt.

Die molaren Volumina der *reinen* Flüssigkeiten sind $v_W^0 = 18,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $v_E^0 = 58,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die *partiellen* molaren Volumina *in der Mischung* haben die Werte $v_W = 18,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $v_E = 53,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Wie groß ist die beim Mischen auftretende Volumenänderung ΔV ?

Lösung:

$$V_{\text{vorher}} = n_W v_W^0 + n_E v_E^0 = 206,3 \text{ cm}^3$$

Andererseits nach Gl.(B.9-12c)

$$V_{\text{nachher}} = n_W v_W + n_E v_E$$

Also

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{nachher}} - V_{\text{vorher}} = n_W (v_W - v_W^0) + n_E (v_E - v_E^0) \\ &= 8(-0,1) \text{ cm}^3 + 1,06(-4,4) \text{ cm}^3 \\ &= -5,46 \text{ cm}^3 \quad (!) \end{aligned}$$

B11. Praktische Bestimmung partieller molarer Größen

Wir betrachten das Volumen V eines homogenen Zweikomponentensystems. Bei gegebenem T und p ist V eine Funktion der Stoffmengen n_1 und n_2 der beiden Komponenten. Gemäß Gl.(B.9-12c):

$$(1a) \quad V = V(n_1, n_2) = v_1 n_1 + v_2 n_2$$

wobei v_1 und v_2 die partiellen molare Volumina sind. Gleichzeitig gilt (s. Gl.(B5-6d)):

$$(1b) \quad dV = v_1 dn_1 + v_2 dn_2$$

Man kann die funktionale Abhängigkeit auf die von einem einzigen Stoffmengenanteil, z.B. x_1 , reduzieren, indem man zum mittleren molaren Volumen v übergeht. Mit der Gesamtstoffmenge $n = n_1 + n_2$ wird aus Gl.(1a)

$$v = \frac{V}{n} = v_1 x_1 + v_2 x_2 \quad \text{und mit } x_2 = 1 - x_1:$$

$$(2a) \quad \boxed{v = v(x_1) = v_2 + (v_1 - v_2) x_1}$$

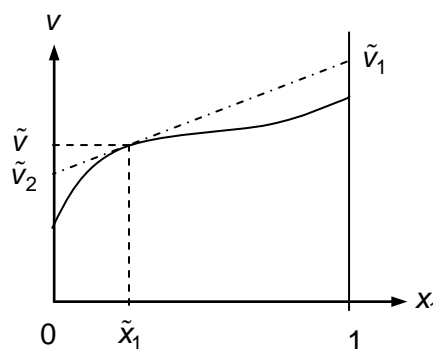
Gleichzeitig ergibt sich aus Gl.(1b) der Reihe nach:

$$\begin{aligned} d(nv) &= v_1 d(nx_1) + v_2 d(n(1-x_1)) \\ ndv + v dn &= (v_1 x_1 + v_2(1-x_1)) dn + n(v_1 - v_2) dx_1 \end{aligned}$$

Der Vorfaktor von dn auf der rechten Seite der letzten Gleichung ist nach Gl.(2a) mit v identisch. Damit reduziert sich die letzte Gleichung auf¹⁵

$$(2b) \quad \boxed{\frac{dv}{dx_1} = v'(x_1) = (v_1 - v_2)}$$

Nehmen wir nun an, wir hätten für ein gegebenes $x_1 = \tilde{x}_1$ die Werte $\tilde{v} = v(\tilde{x}_1)$ und $\tilde{v}' = v'(\tilde{x}_1)$ des mittleren molaren Volumens und seiner Ableitung vorliegen. Diese beiden Werte bestimmen die Tangente (1. Näherung) an die Kurve $v = v(x_1)$ im Punkt \tilde{x}_1 .



Zeigen Sie, dass man aus den Ordinatenwerten der Tangente bei $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ die Werte \tilde{v}_1 und \tilde{v}_2 der partiellen molaren Volumina an der Stelle \tilde{x}_1 ablesen kann!

¹⁵ Man kann Gl.(2b) unmittelbar aus Gl.(1b) erhalten, wenn man eine konstante Gesamtstoffmenge n voraussetzt. Dann steht einer Stoffmengenvariation $dn_1 = n dx_1$ des Stoffes 1 zwingend die Variation $dn_2 = -dn_1 = -n dx_1$ des Stoffes 2 gegenüber. Aus Gl.(1b) wird damit $ndv = v_1 n dx_1 - v_2 n dx_1$. Bei Division durch $n dx_1$ folgt Gl.(2b).

Lösung:

Wenn wir den Wert des mittleren molaren Volumens auf der Tangente mit v_T bezeichnen, gilt für $v_T = v_T(x_1)$ (Tangentengleichung):

$$v_T = \tilde{v} + \tilde{v}'(x_1 - \tilde{x}_1)$$

Wir setzen für \tilde{v} und \tilde{v}' die Beziehungen der Gln.(2a,b) ein:

$$v_T = \tilde{v}_1 \tilde{x}_1 + \tilde{v}_2 (1 - \tilde{x}_2) + (\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2)(x_1 - \tilde{x}_1)$$

Das kann man vereinfachen zu

$$(3a) \quad v_T = \tilde{v}_2 + (\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2)x_1$$

und erhält:

$$(3b) \quad v_T(0) = \tilde{v}_2 \quad v_T(1) = \tilde{v}_1$$

Wie die Skizze zeigt, sind die partiellen molaren Volumina also auf einfache Weise aus den Schnittpunkten der Tangente mit den vertikalen Achsen bei $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ ablesbar. Man spricht hier von der "Schnittpunktmethode" zur Bestimmung partieller molarer Größen.

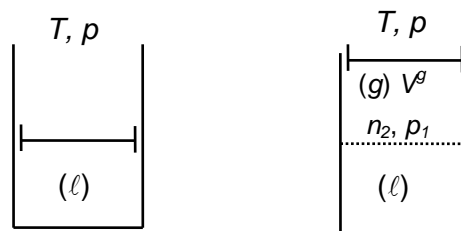
Man beachte, dass das geschilderte Verfahren problemlos auf andere Extensivvariablen eines Zweikomponentensystems (bzw. deren molare Mittelwerte) übertragen werden kann. Eine wichtige Rolle spielt die Schnittpunktmethode z.B. bei der Bestimmung der chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 aus der mittleren molaren freien Enthalpie, d.h. aus der zu Gl.(1a) analogen Beziehung:

$$g = G/(n_1 + n_2) = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \mu_2 + (\mu_1 - \mu_2)x_1.$$

B12. Unlöslicher gasförmiger Stoff über einer Flüssigkeit

Wir betrachten ein zylindrisches, durch einen reibungsfrei beweglichen Stempel gasdicht abgeschlossenes Gefäß bei konstanter Temperatur T und konstantem Umgebungsdruck p . In dem Gefäß befindet sich zunächst eine reine Flüssigphase (ℓ) des Stoffes 1. (Siehe Skizze unten links)

Durch Zugabe der Stoffmenge n_2 einer gasförmigen, in der Flüssigkeit *unlöslichen* Substanz 2 wird über der Flüssigphase eine Gasphase (g) gebildet, die sich mit dem Dampf von 1 sättigt (Skizze rechts). Für den Dampfdruck (*Gleichgewichtspartialdruck*) des Stoffes 1 gelte $p_1 < p$. Gesucht ist das Volumen V^g der Gasphase, das sich im Gleichgewicht in Abhängigkeit von n_2 , T , p und p_1 einstellt. Betrachten Sie die Gasphase als ideal



Lösung:

Für das Volumen der Gasphase gilt (Komponentenform der idealen Gasgleichung):

$$(1) \quad V^g = \frac{n_2}{RTp_2}$$

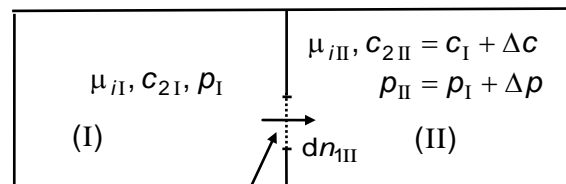
Der Partialdruck p_2 ergibt sich aus $p = p_1 + p_2$ zu $p_2 = p - p_1$. Also liefert Gl.(1)

$$(2) \quad V^g = \frac{n_2}{RT(p - p_1)}$$

V^g wird demnach sehr groß, wenn p_1 dicht bei p liegt. Bei $n_2 = 0$ gilt durchweg $V^g = 0$, da der Stoff 1 allein wegen $p_1 < p$ keine Dampfphase bilden kann.

B13. Osmotischer Druck und Gibbs-Duhem-Gleichung

Es soll gezeigt werden, dass man die Gleichung für den osmotischen Druck, Gl.(B.10-10), auf einfache Weise aus der Gibbs-Duhem-Gleichung gewinnen kann. Die experimentelle Anordnung entspricht der des Abschnitts B.10.3.1: zwei Flüssigphasen mit den Komponenten 1 (Lösungsmittel) und 2 (ideal gelöste Substanz) sind bei konstanter Temperatur durch eine nur für 1 durchlässige Membran getrennt:



semipermeable Membran, nur durchlässig für 1

Lösung:

Teilt man die Gibbs-Duhem-Gleichung (Gl.(B.9-13a)) bei $dT = 0$ durch V , ergibt sich

$$(1a) \quad -dp + c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0$$

Wir betrachten die Differentiale dp usw. als Elemente des räumlichen Übergangspröfils zwischen den *im Gleichgewicht befindlichen* Phasen I und II. Da μ_1 im Gleichgewicht überall denselben Wert hat, setzen wir $d\mu_1$ gleich Null und erhalten aus Gl.(1a):

$$(1b) \quad dp = c_2 d\mu_2$$

Gemäß Gl.(B.9-10a):

$$d\mu_2 = v_2 dp + \frac{RT}{c_2} dc_2$$

Setzt man das in Gl.(1b) ein, bekommt man

$$(2a) \quad dp(1 - v_2 c_2) = RT dc_2$$

Da c_2 als klein vorausgesetzt ist, gilt $v_2 c_2 \ll 1$. Das führt auf

$$(2b) \quad dp = RT dc_2$$

und bei Integration von I nach II in Übereinstimmung mit Gl.(B.10-10) auf

$$(2c) \quad \Delta p = RT \Delta c_2$$

B14. Massenwirkungskonstante einer Gasphasenreaktion als Funktion von T und p (Ammoniaksynthese)

Im Anschluss an Abschnitt B.11.2 Bsp. 9 soll die Massenwirkungskonstante der Ammoniaksynthese in Abhängigkeit von T und p bestimmt werden. Die Gasphase wird als ideal und Δh_R als konstant vorausgesetzt. Gegeben sind die Werte:

$$(1a) \quad \Delta g_R^\ominus = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

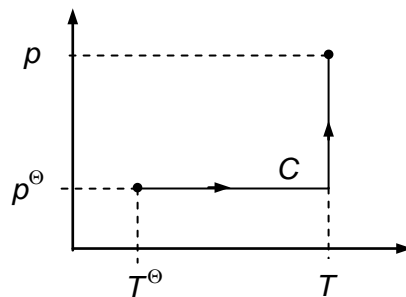
$$(1b) \quad \Delta h_R = \Delta h_R^\ominus = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Lösung:

Gemäß Gl.(B.11-5a) gilt

$$(2a) \quad d \ln K_R = \frac{\Delta h_R}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_R}{RT} dp$$

Ausgehend von $T^\ominus = 298 \text{ K}$, $p^\ominus = 1,00 \text{ bar}$ und der entsprechenden Massenwirkungskonstanten K_R^\ominus , integrieren wir Gl.(2a) längs eines Weges C , der bei konstantem Druck p^\ominus zunächst bis zur aktuellen Temperatur T und dann bei konstanter Temperatur zum aktuellen Druck p führt:



Mit $\Delta v_R = \sum v_i \nu_i = -2$ ($\nu_i = RT/p$) ergibt sich

$$\int_C d \ln K_R = \frac{\Delta h_R}{R} \int_{T^\ominus}^T \frac{dT}{T^2} + 2 \int_{p^\ominus}^p \frac{dp}{p}$$

bzw.

$$\ln \frac{K_R(T, p)}{K_R^\ominus} = \frac{-\Delta h_R}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) + 2 \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

Delogarithmieren ergibt

$$(2b) \quad K_R(T, p) = K_R^\ominus \cdot e^{\frac{-\Delta h_R}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right)} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^2$$

Konkret gilt mit obigem Wert für Δg_R^\ominus

$$(3a) \quad K_R^\ominus = e^{\frac{\Delta g_R^\ominus}{RT}} \approx 0,6 \cdot 10^6$$

Für die beiden anderen Faktoren auf der rechten Seite von Gl.(2b) findet man mit den Beispielwerten $T_1 = 773 \text{ K}$ ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) und $p_1 = 250 \text{ bar}$:

$$(3b) \quad e^{\frac{-\Delta h_R}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T^\ominus} \right)} \approx 1 \cdot 10^{-10}, \quad \left(\frac{p_1}{p^\ominus} \right)^2 = 250^2 \approx 6 \cdot 10^4$$

Somit liefert Gl.(2b)

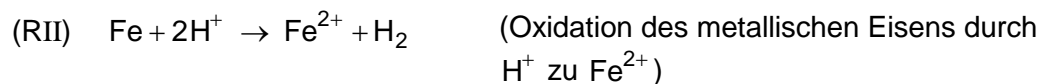
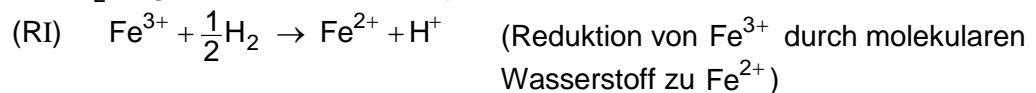
$$(3b) \quad K_R(T_1, p_1) \approx 4$$

Auch wenn an das Ergebnis bei den verwendeten Näherungen keine hohen Genauigkeitsansprüche gestellt werden können, zeigen die Werte in Gl.(3b), dass das Reaktionsgleichgewicht durch die Temperaturerhöhung drastisch auf die Eduktseite und durch die Druckerhöhung dann doch wieder Richtung Produktseite verschoben wird.

Wer mag, kann aus Gl.(3b) die Gleichgewichtsausbeute berechnen. Wenn man annimmt, dass die Stoffmengen von Stickstoff und Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis 1:3 vorgelegt wurden, sollte sich ein (im Vergleich zum Experiment überhöhter) Wert von etwa 55 % ergeben.

B15. Freie molare Reaktionsenthalpie der Reduktion von Fe^{3+} zu Fe durch H_2

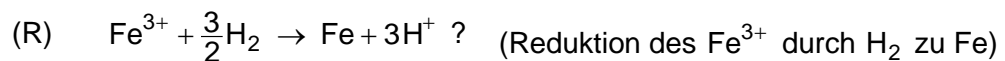
In einer wässrigen Lösung, die mit metallischem Eisen Kontakt hat, können sich in Gegenwart von H_2 folgende Reaktionen abspielen:



Die freien molaren Reaktionsenthalpien dieser Reaktionen sind:

$$\Delta g_{\text{RI}} = -77 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta g_{\text{RII}} = -88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Welchen Wert hat die freie molare Reaktionsenthalpie Δg_{R} der Reaktion



Lösung:

Es gilt

$$\text{(R)} = \text{(RI)} - \text{(RII)}$$

Daraus folgt gemäß Gl.(B11-15):

$$\Delta g_{\text{R}} = \Delta g_{\text{RI}} - \Delta g_{\text{RII}} = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Reaktion ist endergon!

B16. Reale Titrationskurve

In Abschnitt B.11.5.2 wird das Lösungsvolumen bei der Berechnung der Titrationskurven idealisierend als konstant angenommen. Im Allgemeinen nimmt das Lösungsvolumen durch die Zugabe des Titrators jedoch in nicht unerheblichem Maß zu. Daher sollen hier im direkten Anschluss an die Beziehungen des Abschnitts B.11.5.2 die Titrationskurven unter Berücksichtigung der Volumenänderung (d.h. des Verdünnungseffektes) berechnet werden.

Lösung:

Wir legen Gl.(B11-21a) zugrunde:

$$(1a) \quad (\hat{n}_{HA} + 2\hat{n}_{H_2A}) + (V \frac{K_W}{c_H} - \hat{n}_{OH}) - \hat{n}_A^{ges} (\beta_{HA} + 2\beta_{H_2A}) - Vc_H = 0$$

Ist c_T die OH^- -Konzentration des Titrators, V_T das zugegebene Titratorvolumen und V_0 das Anfangsvolumen der Säurelösung, so gilt

$$(1b) \quad \hat{n}_{OH} = c_T V_T$$

$$(1c) \quad V = V_0 + V_T$$

Als Maß für die zugegebene Titratormenge verwenden wir - wie im Haupttext - die Konzentrationsgröße \hat{c}_{OH} , die unter Bezug auf V_0 festgelegt wird:

$$(2a) \quad \hat{c}_{OH} = \frac{\hat{n}_{OH}}{V_0} = \frac{c_T}{V_0} V_T$$

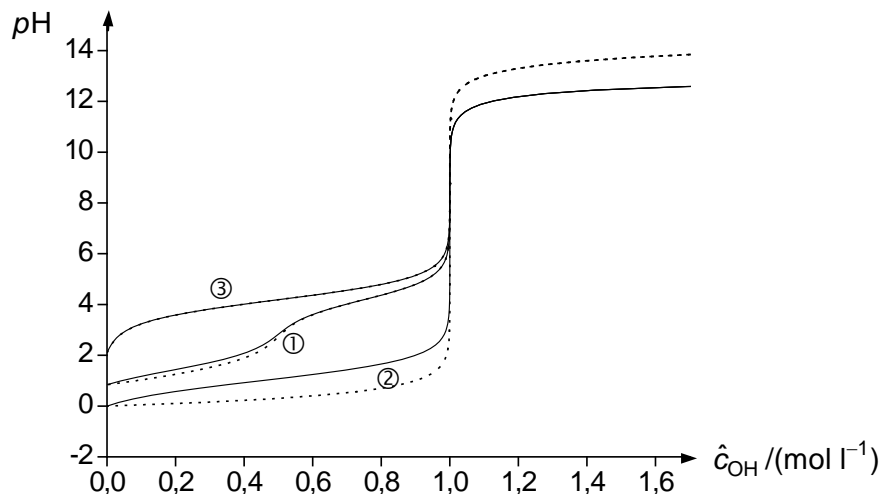
Für V ergibt sich damit:

$$(2b) \quad V = V_0 \left(1 + \frac{\hat{c}_{OH}}{c_T} \right)$$

Wir setzen die Beziehungen (2a,b) in Gl.(1a) ein, teilen durch V_0 und lösen nach \hat{c}_{OH} auf. Mit $\hat{c}_{HA} = \hat{n}_{HA} / V_0$ usw. ergibt sich

$$(3) \quad \hat{c}_{OH} = \hat{c}_{OH}(c_H) = \frac{\hat{c}_{HA} + 2\hat{c}_{H_2A} + (K_W / c_H - c_H) - \hat{c}_A^{ges} (\beta_{HA} + 2\beta_{H_2A})}{1 + \frac{c_H - K_W / c_H}{c_T}}$$

Dabei sind die Anteile β_{HA} und β_{H_2A} durch Gln.(B.11-18b,c) als Funktionen von c_H gegeben. Der im Haupttext behandelte Fall entspricht $c_T = \infty$, so dass sich die rechte Seite von Gl.(3) auf den Zählerausdruck reduziert. Die mit $c_T = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ in den 3 Fällen des Haupttextes unter Berücksichtigung der Volumenänderungen resultierenden Titrationskurven sind nachfolgend als ausgezogenen Kurven dargestellt:



Die gestrichelten Kurven sind die entsprechenden (für konstantes Lösungsvolumen bzw. $c_T = \infty$ berechneten) Kurven des Haupttextes. Man kann sich vorstellen, dass man zunächst mit $c_T = \infty$ bis zum Punkt \hat{c}_{OH} titriert (liefert den Punkt auf der gestrichelten Kurve) und anschließend mit der entsprechenden Menge Wasser verdünnt (wodurch man zur durchgezogenen Kurve kommt).

Bei $pH < 7$ hat die Verdünnung ein (mehr oder weniger deutliche) pH -Zunahme zur Folge, bei $pH > 7$ eine Abnahme. Da $pH = 7$ (bzw. $c_H = K_W^{1/2}$) reinem Wasser entspricht, kann die Verdünnung den pH -Wert hier nicht beeinflussen. Entsprechend hat der Nenner von Gl.(3) unabhängig von c_T den Wert 1. Der Nennerausdruck macht weiterhin deutlich, dass der durch Volumenzuwachs bewirkte pH -Effekt bei $pH < 7$ umso deutlicher ausfällt, je kleiner der pH -Wert ist. Der pH -Effekt ist daher bei der starken Säure von Fall ② sehr deutlich, bei der schwachen Säure von Fall ③ praktisch nicht sichtbar. Man kann dies so verstehen, dass die starke Säure mangels Pufferkapazität (d.h. aus Mangel an *undissoziierten* Säuremolekülen, die bei pH -Erhöhung kompensierend ihr Proton abgeben könnten) der Abnahme der H^+ -Konzentration durch Verdünnung nichts entgegenzusetzen hat.

Man beachte, dass der bei großen \hat{c}_{OH} maximal erreichbare pH -Wert durch die Konzentration des Titrators beschränkt ist.

B17. Gleichgewicht der Esterbildungsreaktion

Die Reaktionsgleichung für die Bildung des Essigsäureethylesters E in wässriger Lösung (A = Ethanol (Alkohol), HAc = Essigsäure) lautet:



Unter der Annahme einer idealen Lösung ergibt sich das Massenwirkungsgesetz ($M = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

$$(1b) \quad K_R = \frac{c_E/M}{(c_A/M)(c_{\text{HAc}}/M)}$$

Die Reaktion soll bei Standardtemperatur und -druck stattfinden. Die zugehörigen Standardwerte μ_i^\ominus der gelösten Stoffe (für die Bezugskonzentration 1 mol l^{-1}) sind¹⁶

$$\mu_A^\ominus = -182 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \mu_{\text{HAc}}^\ominus = -396 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \mu_E^\ominus = -344 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Das chemische Standardpotential des Wassers hat den Wert

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a) Welchen Wert hat $K_R = K_R^\ominus$?

b) Es soll gezeigt werden, dass die Gleichgewichtskonzentration c_E des Esters in neutraler oder alkalischer Lösung in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration c_A , der Wasserstoffionenkonzentration c_H und der Essigsäuregesamtkonzentration c_S in guter Näherung dargestellt werden kann durch

$$(2) \quad c_E = c_A c_S c_H \frac{K_R}{K_S M}$$

Dabei ist K_S die Dissoziationskonstante der Essigsäure.

c) Welchen Wert hat c_E , wenn

$$c_A = c_S = 0,1 \text{ mol l}^{-1}, K_S = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}, pH = 7,0 ?$$

¹⁶ Die Werte für Alkohol und Ester sind unsicher.

Lösung:

a) Die Formel für die Massenwirkungskonstante lautet

$$K_R = e^{-\Delta g_{R0}/(RT)} = e^{-\sum \mu_{i0} \nu_i / (RT)}$$

Also ergibt sich im vorliegenden Fall

$$(3) \quad K_R = e^{-(\mu_{E,0} + \mu_{H_2O,0} - \mu_{A,0} - \mu_{HAc,0}) / (RT)}$$

$$= e^{-(-339 - 237 + 182 + 396) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})} = 0,45$$

b) Nach Gl.(1b) gilt für die Esterkonzentration

$$(4a) \quad c_E = c_A c_{HAc} \frac{K_R}{M}$$

Das Massenwirkungsgesetz der Essigsäuredissoziation lautet

$$(4b) \quad K_S = \frac{c_{Ac} c_H}{c_{HAc}}$$

Im gegebenen pH-Bereich kann die Acetatkonzentration c_{Ac} mit der Säuregesamt-
konzentration c_S gleichgesetzt werden¹⁷. Demnach folgt aus Gl.(4b)

$$c_{HAc} = \frac{c_S c_H}{K_S}$$

Wenn man das in Gl.(4a) einsetzt, erhält man Gl.(2). Die Ableitung zeigt, dass das
Produkt $c_S c_H$ in Gl.(2) die Konzentration an undissoziierter Säure widerspiegelt! Je al-
kalischer die Lösung, desto kleiner ist diese Konzentration und damit auch die Gleich-
gewichtskonzentration des Esters. Deshalb kann die Esterhydrolyse (Gl.(1a) von rechts
nach links gelesen) im Alkalischen als irreversibel betrachtet werden.

c) Setzt man die gegebenen Werte und K_R von Gl.(3) in Gl.(2) ein, erhält man

$$c_E = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Die Gleichgewichts-Esterkonzentration ist also schon in neutraler Lösung sehr klein.

B18. Saurer Regen

Schwefeldioxid ist in Wasser sehr gut löslich. Wir nehmen hier an, dass das gelöste
Schwefeldioxid ganz als schweflige Säure vorliegt (beziehen also rein physikalisch ge-
löstes Schwefeldioxid in die Spezies schweflige Säure ein). Alle Zahlenangaben gelten
für 20°C. Die Lösung sei ideal. Die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ der
schwefligen Säure in der Lösung ist mit dem SO_2 -Partialdruck $p(\text{SO}_2)$ des Schwe-
feldioxids in der Gasphase verknüpft durch das Henry'sche Gesetz:

$$(1a) \quad c(\text{H}_2\text{SO}_3) = K_H p(\text{SO}_2)$$

¹⁷ Dies setzt fast vollständige Dissoziation der Säure voraus, also einen pH-Wert, der deutlich grö-
ßer ist als pK_S , im Fall der Essigsäure also deutlich größer als 5.

Für die Henry-Konstante gilt $K_H = 1,72 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Das Dissoziationsgleichgewicht $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ hat einen pK_S -Wert von etwa 2,0. Der pK_S -Wert der zweiten Dissoziationsstufe von H_2SO_3 ist so groß, dass er hier nicht interessiert. Die "Gesamtkonzentration" der gelösten schwefligen Säure ergibt sich aus der Summe der Konzentrationen von undissoziierter Säure und Säureanion:

$$(1b) \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{ges}} = c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-)$$

- a) Welcher pH-Wert ergibt sich näherungsweise für eine wässrige Lösung, die mit SO_2 vom Partialdruck $p(\text{SO}_2) = 1,0 \text{ bar}$ im Gleichgewicht steht?
- b) Sehr saurer Regen, wie er im Bayerischen Wald schon niedergegangen ist, hat (vor allem) aufgrund seiner hohen Belastung mit SO_2 einen pH-Wert von etwa 3,5. Welcher Wert ergibt sich demnach näherungsweise für die Gesamtkonzentration der schwefligen Säure, $c_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{ges}}$, in den Regentropfen?
- c) Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) von SO_2 beträgt 5 mg m^{-3} . Wie groß sind bei diesem Wert der Partialdruck $p(\text{SO}_2)$, die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ und der pH-Wert der Lösung? ($M(\text{SO}_2) = 64 \text{ g/mol}$)

Lösung:

a) Aus Gl. (1a) ergibt sich

$$(2a) \quad c(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,72 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bei Vernachlässigung der Eigendissoziation des Wassers gilt $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-)$. Damit folgt aus dem Massenwirkungsgesetz der Säuredissoziation

$$(2b) \quad K_S = \frac{c(\text{HSO}_3^-) c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$$

Mit $K_S = 10^{-pK_S} \text{ mol l}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ wird daraus

$$(2c) \quad c(\text{H}^+) = \sqrt{c(\text{H}_2\text{SO}_3) K_S} = \sqrt{1,72 \cdot 10^{-2}} \text{ mol l}^{-1} = 0,13 \text{ mol l}^{-1}$$

Somit

$$\text{pH} = -\lg 0,13 = 0,88$$

Angesichts dieses pH-Wertes war die Vernachlässigung der Eigendissoziation des Wassers gerechtfertigt.

b) Aus dem gegebenen pH-Wert folgt:

$$c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-3,5} \text{ mol l}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

Dieser Wert ist sehr viel kleiner als $K_S = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, so dass die schweflige Säure bezüglich des ersten Protons praktisch vollständig dissoziiert ist.

Das liefert¹⁸

$$(3) \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{ges}} \approx c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}^+) = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

c) Für den SO_2 -Partialdruck ergibt sich

$$p_{\text{MAK}}(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{SO}_2)RT}{V} = \frac{m(\text{SO}_2)}{V} \frac{RT}{M} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{m}^3} \frac{RT}{M} = 0,190 \text{ N m}^{-2} = 0,190 \text{ Pa}$$

Mit Gl.(1a) wird daraus

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = K_{\text{H}} p_{\text{MAK}}(\text{SO}_2) = 3,27 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$$

Gemäß Gl.(2b) folgt

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{\text{S}}} = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

bzw.

$$\text{pH} = -\lg \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol l}^{-1}} = 3,74$$

Man beachte, dass der unter b) angegebene pH-Wert des sauren Regens noch kleiner ist als dieser Wert!

B19. Nervenpotentiale

Im Innern (i) der Nervenzelle eines Tintenfisches und in ihrer Umgebung (a) liegen bei 10°C folgende K^+ - und Na^+ -Konzentrationen vor:

$$\begin{array}{ll} c_{\text{K}}^i = 400 \text{ mmol l}^{-1} & c_{\text{K}}^a = 30 \text{ mmol l}^{-1} \\ c_{\text{Na}}^i = 40 \text{ mmol l}^{-1} & c_{\text{Na}}^a = 400 \text{ mmol l}^{-1} \end{array}$$

Innen- und Außenraum der Zelle sind durch die Nervenmembran getrennt. Näherungsweise ist die Nervenmembran im Ruhezustand nur für K^+ -Ionen, auf dem Höhepunkt eines Nervenimpulses dagegen nur für Na^+ -Ionen permeabel.

Das "Nervenpotential" $\Delta\varphi_{\text{Nerv}}$ ist die Potentialdifferenz zwischen Innen- und Außenraum: $\Delta\varphi_{\text{Nerv}} = \varphi_i - \varphi_a$.

Welchen Wert $\Delta\varphi_{\text{Nerv}}^{\text{Ruhe}}$ hat das Nervenpotential im Ruhezustand des Nerven?

Welche maximale Impulshöhe $\Delta\varphi_{\text{Impuls}}^{\text{max}} = \Delta\varphi_{\text{Nerv}}^{\text{max}} - \Delta\varphi_{\text{Nerv}}^{\text{Ruhe}}$ erreicht das Nervenpotential bei einem Nervenimpuls?

¹⁸ Aus dem Massenwirkungsgesetz der Gl.(2b) folgt $c(\text{H}_2\text{SO}_3)/c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}^+)/K_{\text{S}} = 3,16 \cdot 10^{-2}$, also macht die Konzentration der undissoziierten Säure nur etwa 3% der dissoziierten Spezies aus. Genauer als in Gl.(3) erhält man somit aus Gl.(1b)

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{ges}} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \cdot (1 + 0,0316) \approx 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

Lösung:

Im Ruhezustand stellt sich ein K^+ -, auf der Höhe des Nervenimpulses ein Na^+ - Gleichgewichtsmembranpotential ein:

$$\Delta\varphi_{Nerv}^{Ruhe} = -\frac{R283K}{F} \ln\left(\frac{c_K^i}{c_K^a}\right) = -\frac{R283K}{F} \ln 13,3 = -63 \text{ mV}$$

$$\Delta\varphi_{Nerv}^{max} = -\frac{R283K}{F} \ln\left(\frac{c_{Na}^i}{c_{Na}^a}\right) = -\frac{R283K}{F} \ln 10^{-1} = +56 \text{ mV}$$

Daher

$$\Delta\varphi_{Impuls}^{max} = \Delta\varphi_{Nerv}^{max} - \Delta\varphi_{Nerv}^{Ruhe} = 119 \text{ mV}$$

B20. Donnan-Potential

Wir betrachten eine Membran, die für das Na^+ - und das Cl^- -Ion permeabel ist, nicht aber für ein ebenfalls anwesendes Anion A^- (z.B. weil Letzteres zu groß ist¹⁹). Die Membran soll zwei wässrige Lösungen (I) und (II) trennen. Lösung (I) enthält NaCl in der Konzentration c' , Lösung (II) neben Na^+ - und Cl^- -Ionen auch das impermeable Ion A^- in der Konzentration c_A'' .

Zeigen Sie, dass sich an der Membran bei gegebenen Werten von T und p ein Gleichgewicht einstellt (sogenanntes *Donnan-Gleichgewicht*).

Welche Werte haben c_{Na}'' und c_{Cl}'' (Gleichgewichtskonzentrationen von Na^+ und Cl^- in der Lösung (II)) als Funktionen von c' und c_A'' ? Welcher Ausdruck ergibt sich für das Membranpotential $E_M = \Delta\varphi = \varphi'' - \varphi'$ (*Donnan-Potential*)?

Lösung:

Da T und p konstant sind und nur Volumenarbeit ausgetauscht wird, ist G Gleichgewichtsfunktion, und es muss mit $\Delta\eta_i = \eta_i'' - \eta_i'$ gelten:

$$\begin{aligned} dG &= -T\delta_j S = \delta W^r - \delta W = (\delta W_{el.chem}^r - pdV) + pdV \\ &= \delta W_{el.chem}^r = \Delta\eta_{Na} dn_{Na}'' + \Delta\eta_{Cl} dn_{Cl}'' \leq 0 \end{aligned}$$

Gleichgewicht verlangt, dass die beiden partiellen Ableitungen von G Null sind:

$$(1) \quad \Delta\eta_{Na} = RT \ln \frac{c_{Na}''}{c_{Na}'} + F\Delta\varphi = 0 \quad \text{und} \quad \Delta\eta_{Cl} = RT \ln \frac{c_{Cl}''}{c_{Cl}'} - F\Delta\varphi = 0$$

Wenn man die Summe beider Gleichungen bildet, erhält man mit $c_{Na}' = c_{Cl}' = c'$

$$(2a) \quad c_{Na}'' c_{Cl}'' = (c')^2$$

Das Ionenprodukt muss also im Gleichgewicht auf beiden Seiten der Membran den gleichen Wert haben. Zugleich gilt aus Gründen der Elektroneutralität der Lösung (II):

$$(2b) \quad c_{Na}'' = c_{Cl}'' + c_A''$$

¹⁹ Im Fall biologischer Zellen treten impermeable Anionen häufig im Zellinnern als stark negativ geladene Proteine auf. Sie können erhebliche Donnan-Potentiale hervorrufen.

Damit erhält man aus Gl.(2a) bei Elimination von c''_{Na} die quadratische Gleichung $(c''_{\text{Cl}})^2 + c''_{\text{Cl}}c''_{\text{A}} - (c')^2 = 0$ mit der (physikalisch vernünftigen) Lösung

$$(3a) \quad c''_{\text{Cl}} = c' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{c''_{\text{A}}}{2c'}\right)^2} - \frac{c''_{\text{A}}}{2c'} \right)$$

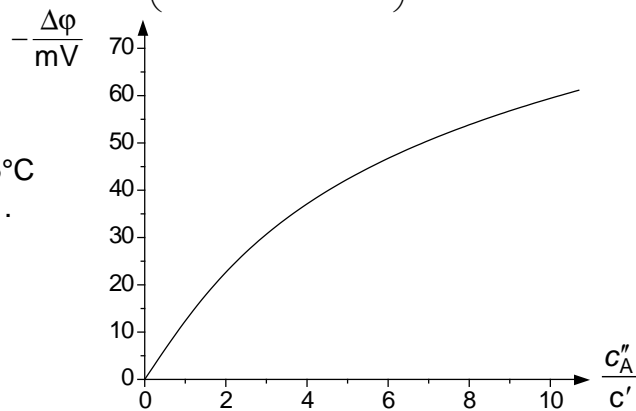
Analog folgt bei Elimination von c''_{Cl} (oder durch Einsetzen von Gl.(3a) in Gl.(2a)):

$$(3b) \quad c''_{\text{Na}} = c' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{c''_{\text{A}}}{2c'}\right)^2} + \frac{c''_{\text{A}}}{2c'} \right)$$

Mit Gl.(1) ergibt sich so für das Donnan-Potential

$$(3c) \quad \Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{1 + \left(\frac{c''_{\text{A}}}{2c'}\right)^2} + \frac{c''_{\text{A}}}{2c'} \right)$$

$\Delta\varphi$ nach Gl.(3c) bei 25°C
als Funktion von c''_{A} / c' .



Für kleine c''_{A} / c' erhält man aus Gl.(3a,b,c) in erster Näherung

$$(3d) \quad c''_{\text{Cl}} = c' - \frac{c''_{\text{A}}}{2} \quad c''_{\text{Na}} = c' + \frac{c''_{\text{A}}}{2} \quad \Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \frac{c''_{\text{A}}}{2c'}$$

Durch die Anwesenheit des impermeablen Anions wird also die Gleichgewichtskonzentration des permeablen Anions in der betreffenden Phase herab-, die des Kations dagegen heraufgesetzt!

B21. Es kocht auf dem Mont Blanc

Der Hamburger Flachlandtiroler Agricola ("Knolle") Frühauf steigt auf den Mont Blanc (4807 m). Auf dem Gipfel will er in einem normalen Kochtopf (kein Dampfkochtopf!) die geliebte Kartoffelsuppe nach Hollsteinscher Art zubereiten. Am Strand der Elbe müssen die Kartoffeln 20 min kochen, bis sie gar sind.

Welche Kochzeit benötigen die Kartoffeln auf dem Mont Blanc, wenn sich die Kochzeit bei einer Abnahme der Siedetemperatur T_S um 10K gerade verdoppelt?

Die Umgebungstemperatur soll gleichbleibend den Wert $T_U = 273 \text{ K}$ haben. Der Luftdruck auf Meereshöhe sei $p_0 = 1,0 \text{ bar}$. Die molare Verdampfungsenthalpie des Wassers betrage (temperaturabhängig) $\Delta h_V = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Behandeln Sie die Luft als Einkomponentengas der molaren Masse $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$.

Lösung:

Da der Luftdruck mit der Höhe abnimmt, nimmt die Siedetemperatur T_S , gegeben durch die Bedingung "Dampfdruck des Wassers gleich Außendruck", mit zunehmender Höhe ab. Die Abnahme des Luftdrucks p mit der Höhe h über dem Meeresspiegel wird durch die barometrische Höhenformel beschrieben:

$$(1) \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT_U}$$

Für die Änderung des Dampfdrucks p_D des Wassers kann man die Clausius-Clapeyron-Gleichung in der folgenden Form verwenden (Gl.(B.10-5b)):

$$(2) \quad d \ln p_D = \frac{\Delta h_V}{RT^2} dT$$

Bekanntlich hat der Dampfdruck bei $T_0 = 373 \text{ K}$ (100 °C) ungefähr den Wert $p_0 = 1,0 \text{ bar}$. Die Integration von Gl.(2) liefert:

$$\ln \frac{p_D}{p_0} = \frac{\Delta h_V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Beim Sieden gilt $p = p_D$ und $T = T_S$. Damit ergibt sich

$$(3) \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta h_V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_S} \right)$$

Gleichsetzen der rechten Seiten von Gln.(1) und (3) liefert für die Siedetemperatur in der Höhe h :

$$T_S = T_0 \frac{1}{1 + \frac{MgT_0}{\Delta h_V T_U} h}$$

Mit den gegebenen Werten errechnet man für $h = 4807 \text{ m}$ ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$)

$$T_S = 357 \text{ K}$$

bzw. 84 °C . Die Kochzeit erhöht sich damit um den Faktor

$$2^{\frac{16\text{K}}{10\text{K}}} = 2^{1,6} \approx 3$$

beläuft sich also auf etwa 1 Stunde. Man kann Knolle Frühauf somit nur zu einem Dampfkochtopf oder zur 5-Minuten-Terrine raten.