

Musterlösung Thermodynamik II F16

1. Aufgabe F16 (9 und 15 Punkte)

A) Gibbs-Duhem-Gleichung (9 Punkte)

a)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} dn_i$$

b) Es gilt $Z = \sum_{i=1}^k z_{i,m} n_i$ und daher:

$$dZ = \sum_{i=1}^k (dz_{i,m} n_i + z_{i,m} dn_i)$$

c) Gleichsetzen liefert:

$$\sum_{i=1}^k dz_{i,m} n_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp$$

Die partiell molaren Größen sind also nicht unabhängig voneinander, sondern müssen diese Gleichung erfüllen, die als allgemeine Form der Gibbs-Duhem-Beziehung bezeichnet wird¹.

d) Falls $T, p = const$ gilt notwendigerweise folgende Verknüpfung:

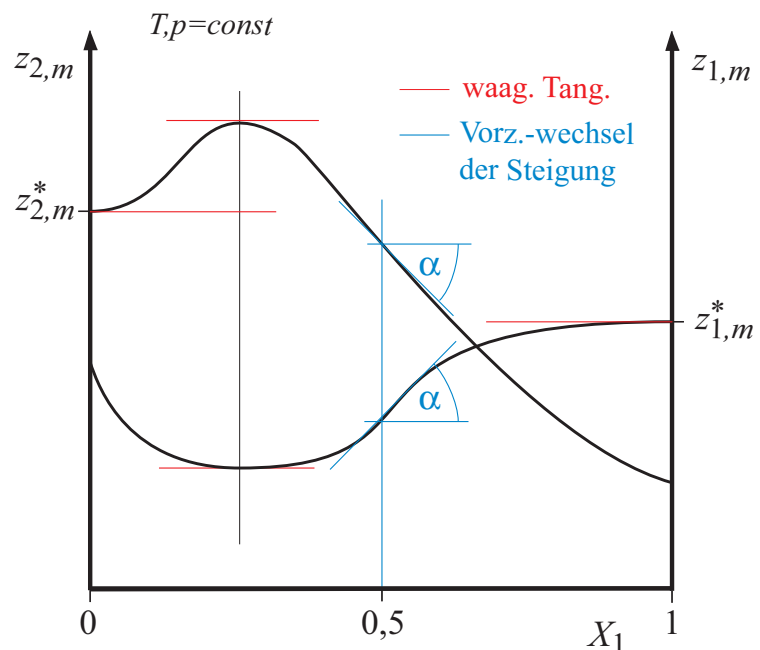
$$\sum_{i=1}^k dz_{i,m} n_i = 0$$

Für $k = 2$ und $T, p = const$ gilt:

$$dz_{1,m} n_1 + dz_{2,m} n_2 = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dz_{1,m}}{dX_1} = - \frac{n_2}{n_1} \frac{dz_{2,m}}{dX_1}$$

Dies liefert die im Diagramm dargestellten Zusammenhänge:

- Für $0 < X_1 < 1$: Waagerechte Tangenten an gleicher Position X_1 bei beiden Kurven
- Für $X_1 = 0,5$: Vorzeichenwechsel der Steigungen
- Für $X_1 = 0, (X_2 = 1)$: Waagerechte Tangenten des Verlauf der partiell molaren Größe der Komponente 2
- Für $X_1 = 1, (X_2 = 0)$: Waagerechte Tangenten des Verlauf der partiell molaren Größe der Komponente 1



¹Diese Form der Gibbs-Duhem-Beziehung heißt allgemein, weil Temperatur- und Druckänderungen noch zugelassen sind.

B) (15 Punkte)

a) Ausgangspunkt ist die Fundamentalgleichung

$$T dS = dU + p dV.$$

Die zugrundeliegenden unabhängigen Variablen sind laut Kopplungsbeziehung T und V . Die vollständigen Differentiale der Entropie und der Inneren Energie in diesen Variablen lauten

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{und} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Dies führt auf den Zusammenhang

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

Um die Kopplungsbeziehung zu erhalten, muss also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

gelten. Dies stellt eine Maxwellbeziehung dar. Die Variablen V und T sind natürliche Variablen der Freien Energie A . Die Integrabilität der Fundamentalgleichung der Freien Energie

$$dA = -S dT - p dV,$$

verlangt, dass die gemischten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

gleich sind.

b) Um die Kopplungsbeziehung nutzen zu können, wird die Temperaturabhängigkeit von p benötigt:

$$p = \frac{\sigma}{3} u = \frac{\sigma}{3} T^\beta$$

Die Auswertung der Kopplungsbeziehung liefert

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{\sigma}{3} \beta T^{\beta-1} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \sigma T^\beta \end{aligned}$$

Damit folgt aus der Kopplungsbeziehung

$$T \frac{\sigma}{3} \beta T^{\beta-1} \stackrel{!}{=} \sigma T^\beta + \frac{\sigma}{3} T^\beta,$$

was zu

$$\frac{\beta}{3} = 1 + \frac{1}{3} \quad \Rightarrow \quad \beta = 4$$

führt.

c) Aus der Definition der Enthalpie folgt:

$$H = U + pV \quad \Rightarrow \quad H = 3\sigma pV + \sigma pV = 4\sigma pV = \frac{4}{3} \sigma V T^4 = \frac{4}{3} V u = \frac{4}{3} U$$

d) Mit der Fundamentalgleichung²

$$dS = \frac{dH - V dp}{T}$$

folgt mit

$$\left. \begin{aligned} dH &= \frac{16}{3} \sigma V T^3 dT \\ V dp &= \frac{4}{3} \sigma V T^3 dT \end{aligned} \right\} dS = 4 \sigma V T^2 dT$$

Integration liefert

$$S = \frac{4}{3} \sigma V T^3 + C_S = \frac{4}{3} \sigma \frac{U}{T} + C_S$$

Am Absoluten Nullpunkt gilt $S = 0$ und somit $C_S = 0$

$$\Rightarrow S = \frac{4}{3} \sigma V T^3 = \frac{4}{3} \sigma \frac{U}{T}$$

d) Die Definition des Chmeischen Potentials lautet:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad \text{mit} \quad G = H - T S$$

Nach vorstehendem gilt aber

$$G = H - T S \equiv 0,$$

weshalb auch das Chemische Potential verschwindet:

$$\mu = 0$$

e) die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie mit Exponent 4 weist auf das Photonengas hin.

²Alternativ: In der Fundamentalgleichung

$$T dS = dU + p dV$$

entwickeln wir die vollständigen Differentiale:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{und} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Diess liefert die beiden Bedingungen:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \tag{1}$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \tag{2}$$

Mit $U = \sigma V T^\beta$ folgen zwei partielle Differentialgleichungen und ihre Integrale:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \sigma V \beta T^{\beta-2} \Rightarrow S = \sigma V \frac{\beta}{\beta-1} T^{\beta-1} + \text{fkt}_1(V) \quad \beta \neq 1$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4\sigma}{3} T^{\beta-1} \Rightarrow S = \sigma V \frac{4}{3} T^{\beta-1} + \text{fkt}_2(T)$$

Die Gleichheit der Ausdrücke für S bestätigt zunächst nochmals die Richtigkeit von $\beta = 4$ und fordert, dass die Funktionen $\text{fkt}_1(V)$ und $\text{fkt}_2(T)$ Konstanten sind, die wegen $S(T=0) = 0$ Null werden. Daher gilt:

$$S = \frac{4\sigma}{3} V T^3 = \frac{4\sigma}{3} \frac{U}{T}$$

2. Aufgabe F16 (22 Punkte)

a) siehe Abbildung

$$T/T_0 = 1: \Delta = 1, \quad p_1^*/p_0 = 3/2 \quad \text{und} \quad p_2^*/p_0 = 1$$

$$T/T_0 = 2: \Delta = 2, \quad p_1^*/p_0 = 5/2 \quad \text{und} \quad p_2^*/p_0 = 3/2$$

b) Aus der Abbildung liest man bei quantitativer Darstellung ab:

$$T_{s1} = T_0 \quad \text{bzw.} \quad T_{s2} = 2T_0$$

Komponente 1 ist leichter flüchtig.¹

c) Es gelten das Daltonsche Gesetz für die Dampfphase und das Raoult'sche Gesetz für die Dampfdrücke über der Flüssigphase. Letzteres liefert

$$p_i = X_i' p_i^*, \quad i = 1, 2$$

Außerdem ist:

$$p = p_1 + p_2 = X_1' p_1^* + X_2' p_2^* \quad \text{mit} \quad X_2' = 1 - X_1'$$

Damit folgt allgemein:

$$X_1' = \frac{p - p_2^*}{p_1^* - p_2^*}$$

Mit den Formeln für die Dampfdruckkurven gilt:

$$X_1' = \frac{3/2 - 3/2 + \Delta (T_0/T - 1/2)}{3/2 - \Delta (T_0/T - 1) - 3/2 + \Delta (T_0/T - 1/2)} = 2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$$

Dies lässt sich nach T/T_0 umstellen:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{2}{X_1' + 1}; \quad \text{an speziellen Punkten ergibt sich:} \quad \left(\frac{T}{T_0} \right)_{X_1'=0} = 2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{T}{T_0} \right)_{X_1'=1} = 1$$

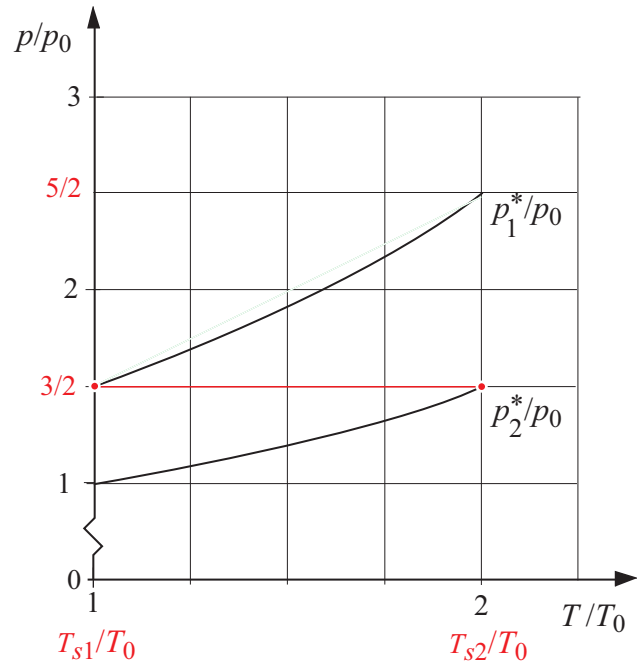
Die Steigung der Siedelinie ergibt sich zu

$$\frac{d}{dX_1'} \left(\frac{T}{T_0} \right) = -\frac{2}{(X_1'^2 + 1)^2}$$

$$\text{Dies liefert an den speziellen Punkten:} \quad \frac{d}{dX_1'} \left(\frac{T}{T_0} \right)_{X_1'=0} = -2 \quad \text{und} \quad \frac{d}{dX_1'} \left(\frac{T}{T_0} \right)_{X_1'=1} = -\frac{1}{2}$$

d) Kriterien für die Skizze (siehe nächste Abbildung):

Die Taulinie liegt oberhalb der Siedelinie und ist keine lineare Funktion. Sie kreuzt für $X_1 = 0$ und $X_1 = 1$ die Siedelinie.



¹Kontrolle mit den analytischen Beziehungen:

$$\frac{p_1^*}{p_0} \stackrel{!}{=} \frac{3}{2} = \frac{3}{2} - \frac{1}{3} \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + 2 \right) \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$$

wird für $T/T_0 = 1$ gelöst und

$$\frac{p_2^*}{p_0} \stackrel{!}{=} \frac{3}{2} = \frac{3}{2} - \frac{1}{3} \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + 2 \right) \left(\frac{T_0}{T} - \frac{1}{2} \right)$$

für $T/T_0 = 2$.

Für die Taulinie gilt allgemein

$$X_1'' = X_1' \frac{p_1^*}{p} = X_1' \frac{p_1^*/p_0}{p/p_0}$$

und hier:

$$\begin{aligned} X_1'' &= X_1' \frac{2}{3} \frac{p_1^*}{p_0} = X_1' \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2} - \Delta \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right) \\ &= X_1' \left(1 - \frac{2}{9} \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + 2 \right) \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right) \\ &= X_1' \left(1 + \frac{1}{9} \left(\left(\frac{2}{X_1' + 1} \right)^2 + 2 \right) (1 - X_1') \right) \end{aligned}$$

Mögliche Kontrollen:

$$X_1''(X_1' = 0) = 0 \quad \checkmark \quad \text{und} \quad X_1''(X_1' = 1) = 1 \quad \checkmark$$

e) Dampfdrücke bei $T/T_0 = 3/2$ durch Ablesen aus Dampfdruckdiagramm (siehe Abbildung):

$$\text{für } \frac{T}{T_0} = \frac{3}{2} : \quad \frac{p_1^*}{p_0} \lesssim 2 \quad \text{und} \quad \frac{p_2^*}{p_0} \approx 1,25$$

Kontrolle analytisch:

$$\frac{p_1^*}{p_0} \left(\frac{T}{T_0} = \frac{3}{2} \right) = \frac{3}{2} - \frac{1}{3} \left(\left(\frac{3}{2} \right)^2 + 2 \right) \left(\frac{2}{3} - 1 \right) = 1,972 \quad \checkmark$$

$$\frac{p_2^*}{p_0} \left(\frac{T}{T_0} = \frac{3}{2} \right) = \frac{3}{2} - \frac{1}{3} \left(\left(\frac{3}{2} \right)^2 + 2 \right) \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{2} \right) = 1,264 \quad \checkmark$$

Nach Raoult'schen und Dalton ist die Siedelinie eine Gerade, die die Dampfdrücke der reinen Komponente verbindet. Da der Stoff 1 leichter flüchtig ist, reichert er sich im Dampf an. Die Taulinie liegt deshalb unterhalb der Siedelinie. Die Werte X_1' und X_1'' für $T/T_0 = 3/2$ legen die entsprechenden Punkte für Siede- und Taulinie im p, X -Diagramm fest.

f) Siehe Diagramme

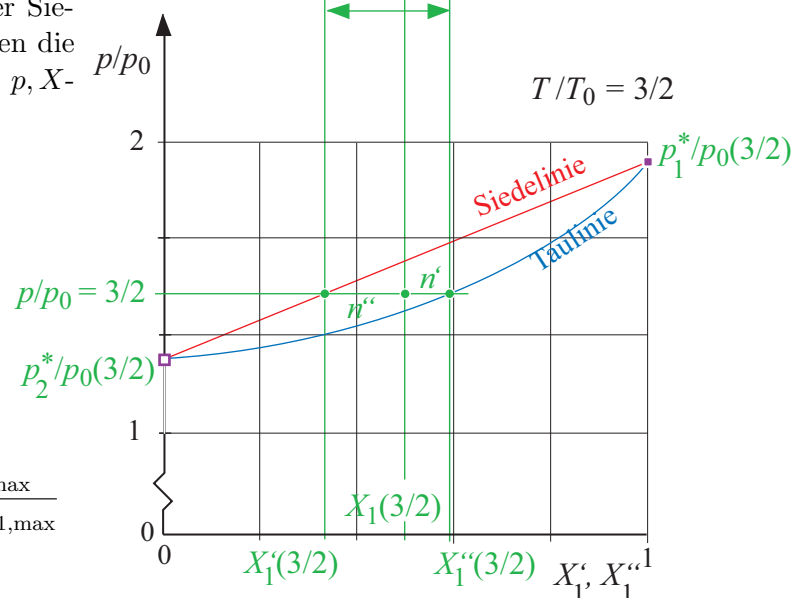
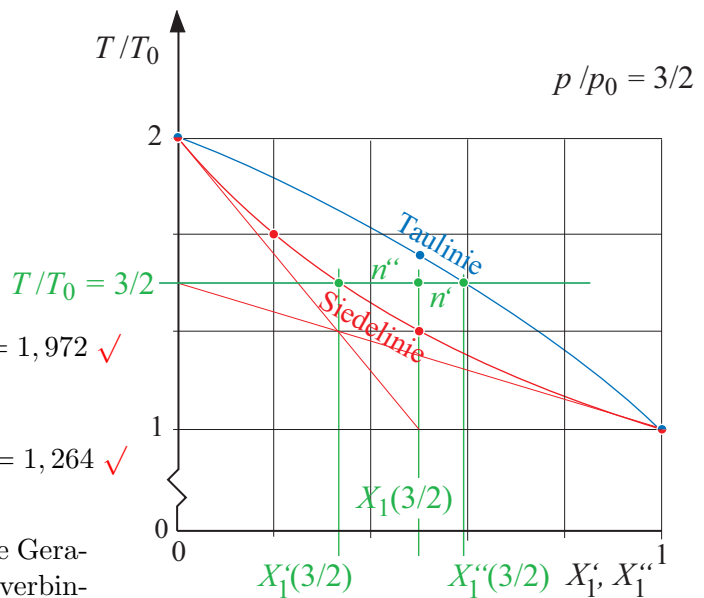
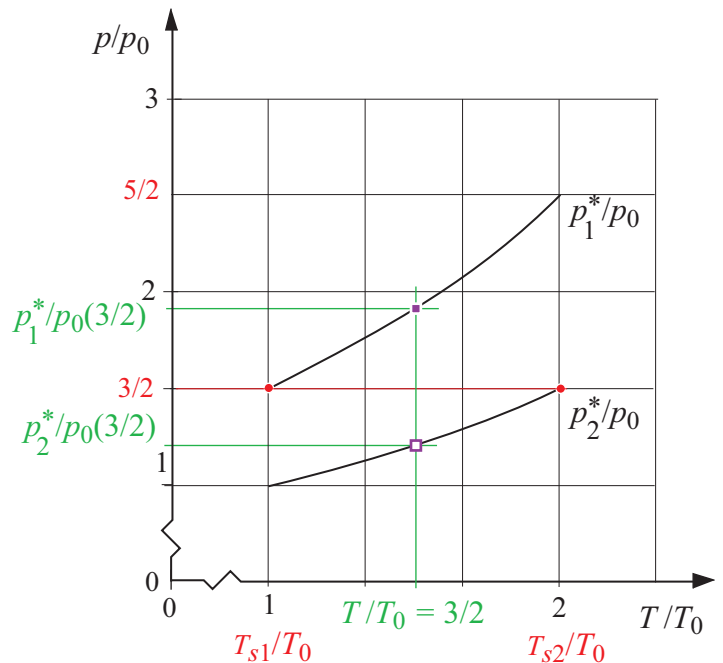
g) Siehe T, X -Diagramm:

$$X_1'(3/2) = X_{1,\min} < X_1 < X_{1,\max} = X_1''(3/2)$$

$$\text{Definition: } X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$\Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{X_1}{1 - X_1}, \quad \frac{X_{1,\min}}{1 - X_{1,\min}} \leq \frac{n_1}{n_2} \leq \frac{X_{1,\max}}{1 - X_{1,\max}}$$

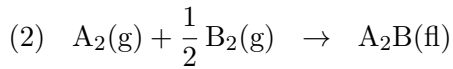
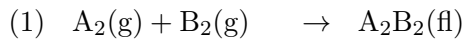
$$\text{Hebelgesetz: } \frac{n'}{n''} = \frac{n_1' + n_2'}{n_1'' + n_2''} = \frac{X_1'' - X_1}{X_1 - X_1'}$$



3. Aufgabe F16

A) (18 Punkte)

a) Bruttoreaktionsgleichungen



b) Standard-Bildungsenthalpien

$$(1) \Delta_{\text{b}} h_{m, \text{A}_2\text{B}_2(\text{fl})}^{\circ} = \Delta_{\text{r}} h_{m, 1}^{\circ} = -q_0$$

$$(2) \Delta_{\text{b}} h_{m, \text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ} = \Delta_{\text{r}} h_{m, 2}^{\circ} = -6q_0$$

c) siehe Abb.

Die (molaren) Standard-Bildungsenthalpien der Elemente sind Null.

d) Molare Standard-Reaktionsenthalpie der Reaktion (I):

$$(I) \Delta_{\text{r}} h_{m, I}^{\circ} = \Delta_{\text{b}} h_{m, 1}^{\circ} - \Delta_{\text{b}} h_{m, 2}^{\circ} - \frac{1}{2} h_{m, \text{B}_2(\text{g})}^{\circ} = +5q_0$$

$$\Delta_{\text{r}} h_{m, I}^{\circ} > 0 \Rightarrow \text{endotherme Reaktion}$$

siehe Abb.

e) Molare Standard-Reaktionsenthalpie der Reaktion (II):

$$(II) \Delta_{\text{r}} h_{m, II}^{\circ} = 2 \Delta_{\text{b}} h_{m, 2}^{\circ} - \Delta_{\text{b}} h_{m, 1}^{\circ} - h_{m, \text{A}_2(\text{g})}^{\circ} = -11q_0$$

$$\Delta_{\text{r}} h_{m, II}^{\circ} < 0 \Rightarrow \text{exotherme Reaktion}$$

siehe Abb.

f) Um zu unterscheiden, ob die Reaktionen freiwillig ablaufen, reicht die Information über die Reaktionsenthalpie nicht aus. Das Kriterium ist, dass sich bei der Reaktion die freie molare Reaktionsenthalpie

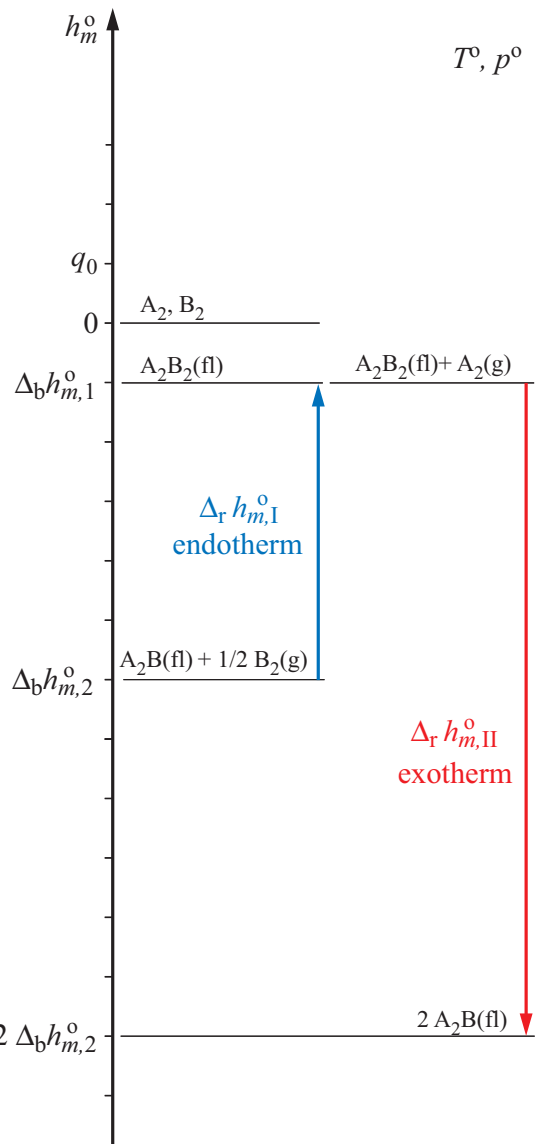
$$\Delta_{\text{r}} g_{m, 2\text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ} = \Delta_{\text{r}} h_{m, 2\text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ} - T^{\circ} \Delta_{\text{r}} s_{m, 2\text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ}$$

verringert \rightarrow exergonische Reaktion. Dazu müssen die Daten der Standard-Entropien der Stoffe und damit der Standard-Reaktionsentropien $\Delta_{\text{r}} s_{m, 2\text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ}$ bekannt sein.

Mit den gegebenen Daten ergibt sich:

$$(I) \Delta_{\text{r}} s_{m, I}^{\circ} = s_{m, \text{A}_2\text{B}_2(\text{fl})}^{\circ} - s_{m, \text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ} - \frac{1}{2} s_{m, \text{B}_2(\text{g})}^{\circ} = \frac{3}{2} s_0 - s_0 - \frac{3}{2} s_0 = -s_0$$

$$(II) \Delta_{\text{r}} s_{m, II}^{\circ} = 2 s_{m, \text{A}_2\text{B}(\text{fl})}^{\circ} - s_{m, \text{A}_2\text{B}_2(\text{fl})}^{\circ} - s_{m, \text{A}_2(\text{g})}^{\circ} = 2 s_0 - \frac{3}{2} s_0 - 2 s_0 = -\frac{3}{2} s_0$$



Daraus ergibt sich:

$$(I) \quad \Delta_r g_{m,I}^\circ = +5 q_0 + T^\circ s_0 > 0 \Rightarrow \text{endergonisch}$$

$$(II) \quad \Delta_r g_{m,II}^\circ = -11 q_0 + T^\circ \frac{3}{2} s_0 \geq 0 \Rightarrow \text{endergonisch oder exergonisch}$$

Die Reaktion (I) läuft unter keinen Bedingungen freiwillig ab, da $s_0 > 0$ vorausgesetzt ist.

Entscheidung für (II):

$$\Delta_r g_{m,II}^\circ < 0 \Leftrightarrow -11 q_0 + T^\circ \frac{3}{2} s_0 < 0 \Rightarrow s_0 < \frac{22}{3} \frac{q_0}{T^\circ}$$

Die Reaktion (II) läuft dann freiwillig ab, falls s_0 den Wert $\frac{22}{3} \frac{q_0}{T^\circ}$ nicht überschreitet ¹.

¹Wenn von der Temperaturabhängigkeit der Daten q_0 und s_0 abgesehen wird, wird bei kleineren Temperaturen dieses Kriterium weniger einschränkend. Abnehmende Temperaturen begünstigen die Reaktion (II).

B) (22 Punkte)

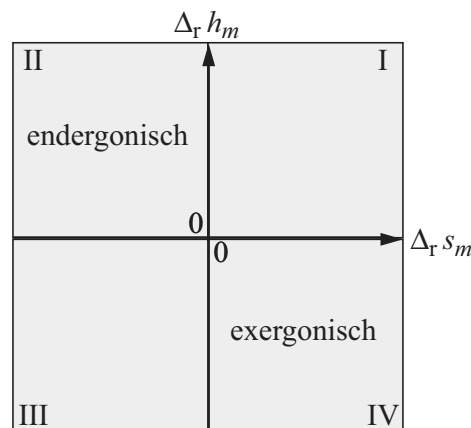
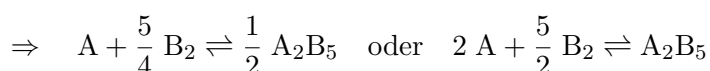
a) $\Delta_r g = \Delta_r h - T \Delta_r s \begin{cases} < 0 & \Rightarrow \text{exergon} \\ > 0 & \Rightarrow \text{endergon} \end{cases}$ siehe Abb.



Elementenbilanz:

$$\begin{aligned} \text{A: } \nu''_{A_2B_3} &= \frac{1}{2} \nu'_A \\ \text{B: } \nu'_{B_2} &= \frac{5}{2} \nu''_{A_2B_5} = \frac{5}{4} \nu'_A \end{aligned}$$

Mit der Wahl $\nu'_A = 1$ ergibt sich $\nu''_{A_2B_3} = \frac{1}{2}$ und $\nu'_{B_2} = \frac{5}{4}$.



c) Gleichgewichtskonstante $K(T^\circ)$:

Es gilt die Definition: $K(T^\circ) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g_m^\circ}{\mathcal{R} T^\circ}\right)$

Für die freie molare Enthalpie gilt $\Delta_r g_m^\circ = \Delta_r h_m^\circ - T^\circ \Delta_r s_m^\circ$ mit

$$\Delta_r h_m^\circ = \nu''_{A_2B_5} \Delta_b h_{m,A_2B_5}^\circ - \nu'_A \Delta_b h_{m,A}^\circ - \nu'_{B_2} \Delta_b h_{m,B_2}^\circ = \Delta_b h_{m,A_2B_5}^\circ - 2 \Delta_b h_{m,A}^\circ - \frac{5}{2} \Delta_b h_{m,B_2}^\circ$$

$$\Delta_r s_m^\circ = \nu''_{A_2B_5} s_{m,A_2B_5}^\circ - \nu'_A s_{m,A}^\circ - \nu'_{B_2} s_{m,B_2}^\circ = s_{m,A_2B_5}^\circ - 2 s_{m,A}^\circ - \frac{5}{2} s_{m,B_2}^\circ$$

d), e) Für beliebige Temperatur folgt aus $K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g_m(T)}{\mathcal{R} T}\right)$ der Zusammenhang

$$(1) \quad \ln(K(T^\circ)) = -\frac{\Delta_r h_m^\circ}{\mathcal{R} T^\circ} + \frac{\Delta_r s_m^\circ}{\mathcal{R}}$$

Dies soll im betrachteten Temperaturbereich durch eine lineare Funktion angepasst werden:

$$(2) \quad \ln(K(T)) = a \frac{1}{T} + b$$

Das Diagramm liefert ein positives Vorzeichen für die Steigung a . Mit dem Vergleich von Gl. (1) mit Gl. (2) folgt insgesamt:

$$a = -\frac{\Delta_r h_m^\circ(T)}{\mathcal{R}} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r h_m^\circ(T) < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{exotherm}$$

Den Parameter b erhält man aus den beiden Gleichungen:

$$\ln K(T_1) = a \frac{1}{T_1} + b$$

$$\ln K(T^\circ) = a \frac{1}{T^\circ} + b$$

$$b = \frac{\ln K(T_1)/T^\circ - \ln K(T^\circ)/T_1}{1/T^\circ - 1/T_1} = \frac{-\ln K(T^\circ)}{T_1/T^\circ - 1} < 0$$

Wegen Gl. (1) und (2) gilt insgesamt:

$$b = \frac{\Delta_r s_m^\circ(T)}{\mathcal{R}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r s_m^\circ(T) < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{exotrop}$$

f) Der Messschrieb zeigt, dass die Gleichgewichtskonstante mit kleineren Temperaturen höhere Werte annimmt. Die Ausbeute wächst also für kleinere Temperaturen.

Die Reaktion ist endergonisch falls $\Delta_r g_m^\circ > 0$, für $\Delta_r g_m^\circ = 0$ exergonisch.

Bedingung für endergonische Reaktion:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r g_m^\circ}{\mathcal{R}T} = \frac{a}{T} + b < 0$$

sein. Dies ist erfüllt, falls $-\frac{a}{b} = T^* = T_1 > T > 0$. Oberhalb der Temperatur $T^* = T_1$ ist die Reaktion endergonisch, läuft also nicht spontan ab. Eine hohe Ausbeute erhält man für eine große Gleichgewichtskonstante, also eine niedrige Temperatur ($\frac{1}{T}$ groß)¹.

g) Es gilt mit $\nu_J = \nu_J'' - \nu_J'$:

$$K(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum_J \nu_J} \prod_J X_J^{\nu_J}$$

Gleichgewichtszusammensetzung:

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_{B_2}}{\nu_{B_2}} = \frac{dn_{A_2B_5}}{\nu_{A_2B_5}} \stackrel{!}{=} \frac{d\xi}{\nu_{A_2B_5}}$$

aus:

$$\begin{aligned} dn_A &= \frac{\nu_A}{\nu_{A_2B_5}} d\xi \stackrel{\text{Int.}}{\Rightarrow} n_A = n_{A,0} + \frac{\nu_A}{\nu_{A_2B_5}} \xi \\ dn_{B_2} &= \frac{\nu_{B_2}}{\nu_{A_2B_5}} d\xi \stackrel{\text{Int.}}{\Rightarrow} n_{B_2} = n_{B_2,0} + \frac{\nu_{B_2}}{\nu_{A_2B_5}} \xi \\ dn_{A_2B_5} &= d\xi \stackrel{\text{Int.}}{\Rightarrow} n_{A_2B_5} = n_{A_2B_5,0} + \xi \end{aligned}$$

Mit der Stöchiometrie $\nu_A = -2$, $\nu_{B_2} = -\frac{5}{2}$, $\nu_{A_2B_5} = 1$ und $n_{B_2,0} = 0$ folgt:

$$n_A = n_{A,0} - 2\xi, \quad n_{B_2} = -\frac{5}{2}\xi, \quad n_{A_2B_5} = n_{A_2B_5,0} + \xi \quad \text{und} \quad \xi_{\min} = -n_{A_2B_5,0} \leq \xi \leq 0$$

Für die Molenbrüche folgt:

$$\left. \begin{aligned} X_A &= \frac{n_{A,0} - 2\xi}{n_{A,0} + n_{A_2B_5,0} - \frac{7}{2}\xi}, \\ X_{B_2} &= \frac{-\frac{5}{2}\xi}{n_{A,0} + n_{A_2B_5,0} - \frac{7}{2}\xi}, \\ X_{A_2B_5} &= \frac{n_{A_2B_5,0} + \xi}{n_{A,0} + n_{A_2B_5,0} - \frac{7}{2}\xi} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K(T) = \frac{X_{A_2B_5}^1}{X_A^2 X_{B_2}^{5/2}} \frac{p^{1-2-5/2}}{p^\circ}$$

Mit vorstehenden Molenbrüchen ergibt sich daraus eine Gleichung für $\xi_{\text{eq}}(T, p^\circ)$.

h) Der Wert von K ist druckunabhängig.

Die Molenbrüche sind dagegen eine Funktion von $K(T) \frac{p}{p^\circ}^{-1+2+5/2} = K(T) \frac{p}{p^\circ}^{7/2}$. Dieser Wert vergrößert sich bei gegebener Temperatur mit steigendem Druck.

Daher führt eine Druckerhöhung zu einer höheren Konzentration an Produkten A_2B_5 .

¹Für eine exotherme und exotrope Reaktion befindet man sich im Quadranten III des $\Delta_r h_m, \Delta_r s_m$ -Diagramms. Im Quadranten III gibt es also eine Temperatur T^* , oberhalb der die Reaktion endergonisch wird. Analog gilt für den Quadranten I, dass es eine untere Grenztemperatur gibt, ab der die Reaktion exergonisch wird.

4. Aufgabe F16 (19 Punkte)

a) Energibilanz für adiabates Rohr: $h + \frac{1}{2} c^2 = \text{const} = h_t$

Am Zustandspunkt 1 gilt für die Totalenthalpie: $h_t(\mu) = h_1 + \frac{\mu^2}{2\rho_1^2} = h_1 + \Delta h(\mu)$

Daher ergibt sich:

$$h_t(\mu = 0) = h_1, \quad \Delta h(\mu = 0) = 0$$

$$h_t(\mu_0) = h_1 + \frac{\mu_0^2}{2\rho_1^2} = h_1 + \Delta h(\mu_0), \quad \Delta h(\mu_0) = \frac{\mu_0^2}{2\rho_1^2}$$

$$h_t\left(\frac{3}{2}\mu_0\right) = h_1 + \frac{9\mu^2}{8\rho_1^2} = h_1 + \frac{9}{4}\Delta h(\mu_0), \quad \Delta h\left(\frac{3}{2}\mu_0\right) = \frac{9}{4}\Delta h(\mu_0)$$

$$h_t(2\mu_0) = h_1 + \frac{4\mu^2}{2\rho_1^2} = h_1 + 4\Delta h(\mu_0), \quad \Delta h(2\mu_0) = 4\Delta h(\mu_0)$$

b) Siehe Diagramm

c) Am kritischen Punkt herrscht Schallzustand: $\text{Ma}^* = 1 \Leftrightarrow c^* = a^* = \sqrt{\kappa R T^*}$

$$\begin{aligned} h_t(\mu) &= h^*(\mu) + \frac{1}{2} c^{*2}(\mu) \\ &= h^* \left(1 + \frac{1}{2} \kappa \frac{R}{c_p} \right) \\ &= h^*(\mu) \frac{\kappa + 1}{2} \\ \Rightarrow \frac{h^*(\mu)}{h_t(\mu)} &= \frac{2}{\kappa + 1} < 1 \end{aligned}$$

d) Die Strömungszustände folgen im h, s -Diagramm Fanno-Kurven. Siehe Diagramm.

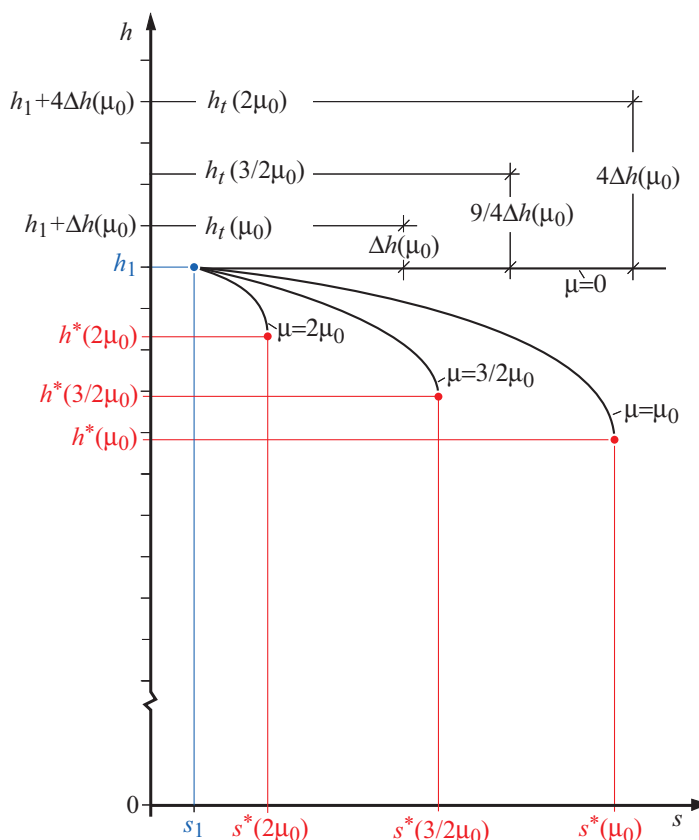
e) $h^*(\mu)$ und $h_t(\mu)$ stehen laut b) in einem konstanten Verhältnis zueinander. Andererseits fordert der Verlauf der Fanno-Kurve für eine Unterschallströmung im Zustand 1, dass h^* stets kleiner als h_1 sein muss. Daraus ergibt sich ein Kriterium für das maximal mögliche μ bzw. μ_0 der Aufgabenstellung.

$$h^*(\mu) = \frac{h^*(\mu)}{h_t(\mu)} (h_1 + \Delta h(\mu)) = \frac{2}{\kappa + 1} \left(h_1 + \frac{\mu^2}{2\rho_1^2} \right) < h_1$$

$$\Rightarrow \mu < \sqrt{(\kappa - 1) h_1 \rho_1^2} = \mu_{\max}$$

bzw.

$$\Rightarrow \mu_0 < \frac{\sqrt{(\kappa - 1) h_1 \rho_1^2}}{2}$$



Mit $\mu = 2\mu_0$ ist für $\mu_0 = \frac{\sqrt{(\kappa - 1) h_1 \rho_1^2}}{2}$ die kritische Enthalpie h^* identisch mit der Enthalpie h_1 . Die Strömung befindet sich im Eintritt also bereits im kritischen Zustand, die maximal mögliche angeschlossene Rohrlänge ist dann Null. Daraus leitet sich die Tendenz ab, dass die kritische Rohrlänge bei vorgegebenem Eintrittszustand mit der Massenstromdichte abnimmt.

f) Die maximal zulässige Rohrlänge nimmt mit wachsender Massenstromdichte bei 1 ab, da die kritische Enthalpie sich der Enthalpie im Zustandspunkt 1 mit wachsendem μ annähert.

g) Impulsbilanz am Rohr:

$$\left(\rho_1 c_1^2 - \rho^* (\kappa - 1) h^*\right) A = (p_1 - p^*) A - R$$

$$\Rightarrow F_{h,A} = (p_1 - p^*) A - \left(\frac{\mu^2}{\rho_1} - \rho^* (\kappa - 1) h^*\right) A$$

Mit bekanntem p^*, ρ^* und h^* lässt sich $R(\mu)$ berechnen.

