

**Aufgabe 3 F21** Teile A und B (10 + 31 Punkte)

A) Im nebenstehenden Diagramm sind Messdaten des molaren Volumens  $v_m$  einer binären Mischung aus Komponenten 1 und 2 als Funktion des Molenbruchs  $X_1$  der Komponente 1 dargestellt. Die Messdaten können durch den folgenden Funktionsansatz

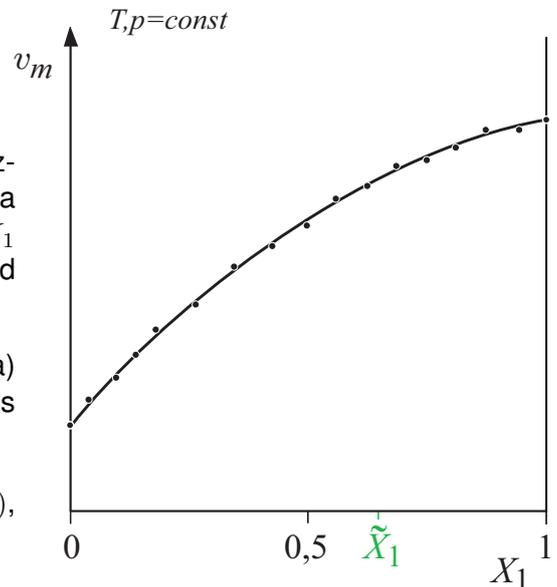
$$v_m(X_1) = a X_1^2 + c, \quad a, c = \text{const}$$

modelliert werden (Kurve durch die Messpunkte in der Abb.).

Geg.:  $v_m(X_1) = a X_1^2 + c$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $\tilde{X}_1$

Ges.:

- Übertragen Sie das Diagramm auf Ihr Lösungsblatt und skizzieren Sie darin, wie sich die partiellen molaren Volumina  $v_{1,m}(\tilde{X}_1)$  und  $v_{2,m}(\tilde{X}_1)$  eines Gemisches mit Molenbruch  $\tilde{X}_1$  grafisch ermitteln lassen. Tragen Sie die Konstruktion und die Ergebnisse ins Diagramm ein!
- Ermitteln Sie mit Hilfe obigen Ansatzes nach dem in a) grafisch dargestellten Vorgehen explizite Gleichungen als Funktion von  $a$ ,  $c$  und  $\tilde{X}_1$  für
  - die partiellen molaren Volumina  $v_{1,m}(\tilde{X}_1)$  und  $v_{2,m}(\tilde{X}_1)$ ,
  - das molare Exzessvolumen  $v_m^{\text{ex}}(\tilde{X}_1)$ !



B) Betrachten Sie bei konstantem Druck den Phasenwechsel von fest (s) nach flüssig (l) einer reinen Substanz A für Temperaturen nahe der Schmelztemperatur  $T_{\text{sl}}^*$  !

- a) Welche Aussage können Sie bei isobarer Zustandsänderung für die Funktionen

$$g_m^*(p, T) \Big|_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T < T_{\text{sl}}^*}$$

und

$$g_m^*(p, T) \Big|_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T > T_{\text{sl}}^*}$$

sowie deren Steigungen

$$\left( \frac{\partial g_m^*(p, T)}{\partial T} \right)_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T^* \rightarrow T_{\text{sl}}}$$

und

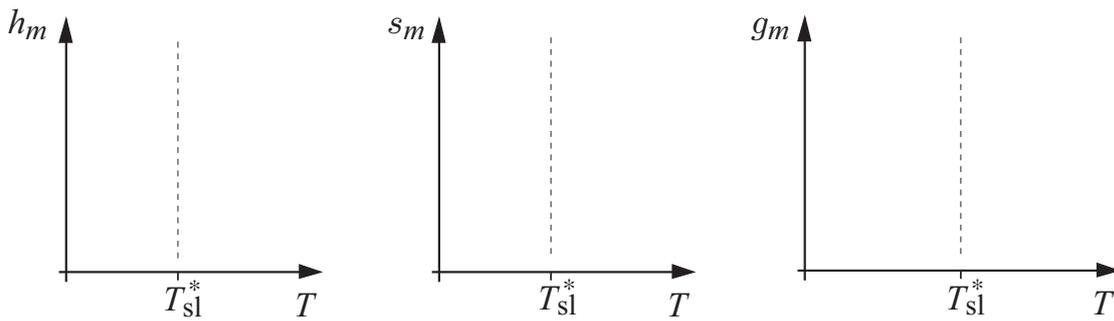
$$\left( \frac{\partial g_m^*(p, T)}{\partial T} \right)_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T > T_{\text{sl}}^*}$$

treffen?

Zutreffendes bitte ankreuzen!

Bei isobarer Zustandsänderung	< 0	0	> 0	stoffabh.
$g_m^*(p, T) \Big _{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T < T_{\text{sl}}^*}$				
$g_m^*(p, T) \Big _{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T > T_{\text{sl}}^*}$				
$g_m^*(p, T) \Big _{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T < T_{\text{sl}}^*} - g_m^*(p, T) \Big _{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T > T_{\text{sl}}^*}$				
$\left( \frac{\partial g_m^*}{\partial T} \right)_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T < T_{\text{sl}}^*}$				
$\left( \frac{\partial g_m^*}{\partial T} \right)_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T > T_{\text{sl}}^*}$				
$\left( \frac{\partial g_m^*}{\partial T} \right)_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T < T_{\text{sl}}^*} - \left( \frac{\partial g_m^*}{\partial T} \right)_{T \rightarrow T_{\text{sl}}^*}^{T > T_{\text{sl}}^*}$				

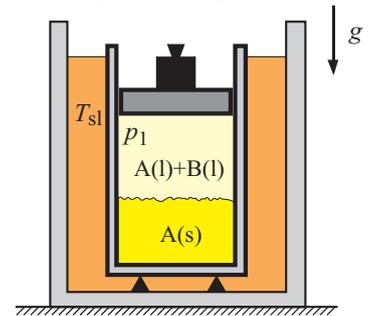
- b) Skizzieren Sie für die isobare Zustandsänderung als Funktion der Temperatur  $T$  qualitativ aber sorgfältig die molaren Funktionen  $h_m^*(T, p)$ ,  $s_m^*(T, p)$  und  $g_m^*(T, p)$  beim Phasenwechsel von fest (s) nach flüssig (l) im Umfeld der Temperatur  $T_{sl}^*$  für die reine Substanz A!



- c) Die Substanz A soll nun im Phasengleichgewicht mit einer Flüssigkeit B stehen, in der sie sich lösen kann (siehe Abb.). Welche Aussage gilt?

Bei isobarer Zustandsänderung	< 0	0	> 0	stoffabh.
$T_{sl} - T_{sl}^*$				

Skizzieren Sie zur Begründung Ihrer Aussage die Verhältnisse im obigen  $g_m, T$ -Diagramm!



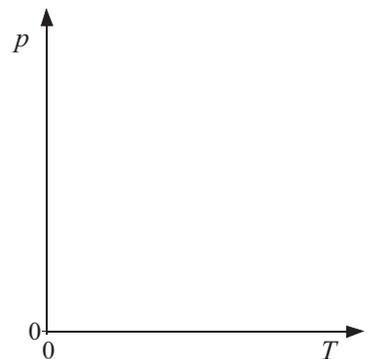
- d) Skizzieren Sie ein vollständiges  $p, T$ -Diagramm für die reine Substanz! Bezeichnen Sie darin charakteristische Punkte!

- e) Skizzieren Sie in diesem  $p, T$ -Diagramm ebenfalls die Schmelzkurve für das Zweiphasengemisch und tragen Sie die Siedetemperaturen  $T_{sl}^*$  und  $T_{sl}$  bei einem möglichen Druck  $p_1$  ein!

- f) Die flüssige Phase sei ein Gemisch idealer Flüssigkeiten A und B.

Geg.:  $p_1, T^*(p_1), h_{m,A}^*(T_{sl}^*)(s), h_{m,A}^*(T_{sl}^*)(l)$

Ges.:  $X_A(T)$  für Gleichgewicht



- f.1) Beim Schmelzprozess stehen zwei Energien im Wettstreit. Die thermische Energie, die mit der Temperatur  $T$  skaliert, und die Energie  $\Delta h_{m,slA}^*(T)$ , die bei der Temperatur  $T$ , zum Schmelzen des Feststoffes aufzuwenden ist. Spezifizieren Sie die Funktion fkt im Ansatz

$$X_A = \text{fkt}(\mathcal{R}, T, \Delta h_{m,slA}^*)$$

mittels eines Produktansatzes und dimensionsanalytischer Betrachtungen!

- f.2) Wie lauten die Gleichgewichtsbedingung für das Zweiphasensystem der Reinkomponente und des Zweiphasengemisches beim Druck  $p_1$ ?
- f.3) Leiten Sie eine Formel für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Stoffes A her? Es darf von folgenden Näherungen im interessierenden Temperaturintervall Gebrauch gemacht werden:

$$h_{m,A}^*(T_{sl})(s) - h_{m,A}^*(T_{sl})(l) \approx h_{m,A}^*(T_{sl}^*)(s) - h_{m,A}^*(T_{sl}^*)(l) = \Delta h_{m,slA}^* = \text{const}$$

und

$$s_{m,A}^*(T_{sl})(s) - s_{m,A}^*(T_{sl})(l) \approx s_{m,A}^*(T_{sl}^*)(s) - s_{m,A}^*(T_{sl}^*)(l) = \Delta s_{m,slA}^* = \text{const.}$$

- f.4) Das Lösungsmittel sei Wasser, welches teilweise dissoziiert. Ein anderer löslicher Stoff  $A_{\text{reac}}$  gehe in der Flüssigkeit B in Lösung. Die gelösten Moleküle dissoziieren ebenfalls und reagieren mit Ionen des Wassers, Stoff B, zu weiteren Komponenten in der Lösung. Was bedeutet dies für die Menge des insgesamt im Gleichgewicht gelösten Stoffes  $A_{\text{reac}}$  aufgrund oben abgeleiteter Formel? Begründung!