

## Musterlösung F19

### Aufgabe 1 F19 Teile A und B (9 + 20 Punkte)

A) a) Wegen der Definition von  $\Omega$  gilt

$$d\Omega = dU - T dS - S dT - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i.$$

Ferner gilt die Fundamentalgleichung der Inneren Energie

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Daher gilt auch

$$d\Omega = -S dT - p dV - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i.$$

In diesem Vollständigen Differential liest man als natürliche Variablen  $T$ ,  $V$  und  $\mu_i$  ab.

b) Mit  $\Omega = \Omega(T, V, \mu_i)$  lautet das Vollständige Differential

$$d\Omega = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i} dT + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,V,\mu_{j,j\neq i}} d\mu_i.$$

Der Vergleich mit der Fundamentalgleichung liefert

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} \quad \text{und} \quad n_i = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,V,\mu_{j,j\neq i}}.$$

B) a) Bei der ersten Relation unter a) handelt sich um eine Maxwell-Relation. Maxwell-Relationen stützen sich ganz allgemein auf die Fundamentalgleichungen des Potentials mit den passenden natürlichen Variablen, dessen Vollständigem Differential und der Gleichheit gemischter Ableitungen.

Die Unabhängigen Variablen des Problems lauten  $T$  und  $v$ . Diese sind die natürlichen Variablen der Freien Energie  $a$ . Die Fundamentalgleichung der Freien Energie lautet

$$da = -s dT - p dv$$

Das Differential ist nur dann ein vollständiges Differential

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T dv$$

(und  $a$  damit eine Zustandsfunktion), falls die gemischten Ableitungen gleich sind:

$$\left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T\right)_v$$

Aus dem Vergleich mit der Fundamentalgleichung folgt dann die Behauptung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

b) Die Fundamentalgleichung der Entropie lautet

$$ds = \frac{1}{T}(du + p dv)$$

Mit  $u = u(T, v)$  und  $s = s(T, V)$  der Definition  $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$  folgt:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \quad (2) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (3)$$

c) Wegen (3) rechnet man zuerst

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{a}{2v^2T^{3/2}}$$

aus. Es ist deshalb

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \\ &= \frac{RT}{v} + \frac{a}{2v^2T^{1/2}} - \frac{RT}{v} + \frac{a}{v^2T^{1/2}} \\ &= \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} \quad (4) \end{aligned}$$

Ferner gilt nach Definition

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v. \quad (5)$$

d) Das vollständige Differential der spezifischen Inneren Energie ist also

$$du = c_v dT + \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} dv = \left( g(T) + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{3/2}} \right) dT + \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} dv,$$

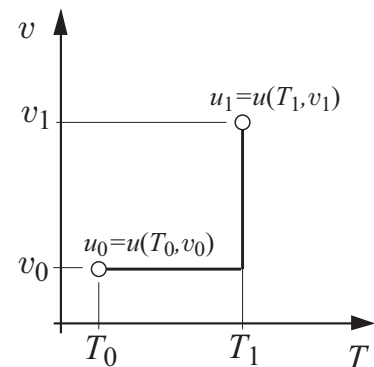
wobei laut dem Hinweis der Aufgabenstellung

$$c_v = g(T) + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{3/2}}$$

eingesetzt wurde.

Man kann nun das vollständige Integral bei passender Wahl des Integrationsweges (siehe Abb.) integrieren. Es ist

$$\begin{aligned} \int_{u_0}^{u_1} du &= u_1 - u_0 = \int_{T_0, v_0}^{T_1, v_0} g(T) dT + \int_{T_0, v_0}^{T_1, v_0} \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{3/2}} dT + \int_{T_1, v_0}^{T_1, v_1} \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} dv \\ &= \int_{T_0}^{T_1} g(T) dT - \frac{3a}{2} \left( \frac{1}{v_1T_1^{1/2}} - \frac{1}{v_0T_0^{1/2}} \right) \end{aligned}$$



Da  $u$  eine Zustandsfunktion ist diese Formel auch für jeden anderen Integrationsweg und damit allgemein gültig.

e) Das vollständige Differential der spezifischen Entropie ist mit (2) und (3) also

$$\begin{aligned} ds &= \left( \frac{g(T)}{T} + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{5/2}} \right) dT + \left( \frac{1}{2} \frac{a}{v^2 T^{3/2}} + \frac{R}{v} - \frac{a}{v^2 T^{3/2}} \right) dv \\ &= \left( \frac{g(T)}{T} + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{5/2}} \right) dT + \left( \frac{R}{2} - \frac{a}{v^2 T^{3/2}} \right) dv. \end{aligned}$$

f) Man erhält aus (4) durch Integration

$$\int \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dT = u = \int \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} dv + f(T) = -\frac{3}{2} \frac{a}{v T^{1/2}} + f(T), \quad (4i)$$

wobei  $f(T)$  eine frei wählbare Funktion der Temperatur darstellt. Partielle Ableitung von (4i) nach  $T$  erlaubt den Vergleich mit (5). Es ist

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v = \frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}} + \frac{df}{dT}$$

Es ist also

$$g(T) = \frac{df}{dT}.$$

g) Für das Ideale Gas ist

$$c_v^{iG} = \frac{df}{dT} = c_v^{iG}(T) \quad \Rightarrow \quad c_v^{iG}(T) = g(T)$$

Die Funktion  $g(T)$  beschreibt also die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität, wie sie dem korrespondierenden Idealen Gas eigen ist.

Die Volumenabhängigkeit der Wärmekapazität aufgrund des Realgasverhalten wird also durch  $\frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}}$  modelliert.

**Aufgabe 2 F19** (23 Punkte)

a), b), d), e) siehe  $p, X_A$ -Diagramm mit  $X_{A,1} > X_{A,2}$

c) Es ist  $X_{A,1} = \frac{n_{A,1}}{n_{A,1} + n_{B,1}}$ .

f) Es muss bei den angegebenen Dampfdrücken  $X_{A,1} > X_{A,\min} = 0,5$  sein und damit  $n_{A,1} > n_{B,1}$ , damit bei  $p = p_u$  ein Zweiphasengleichgewicht auftreten kann. Ansonsten bleibt das Gemisch bei  $p = p_u$  flüssig und ändert seine Zusammensetzung bei dem Druckabfall  $p \rightarrow p_u$  nicht.

g) Volumenforderung der Stoffmengen bei  $\vartheta = \vartheta_u$ :

$$V = n_{A,1}v_{m,A,1} + n_{B,1}v_{m,B,1} \quad (1)$$

Zur Berechnung der molaren Volumina können die Zustandsgleichungen der reinen Flüssigkeiten herangezogen werden wie die hier vorgegebene Taitische Gleichung.

Es ergibt sich für  $v_{m,A,1}$  und  $v_{m,B,1}$ :

$$(2.A) \quad v_{m,A,1} = v_{m,A,u} \left( \frac{p_1 - p_u}{A} + 1 \right)^{-1/a}, \quad v_{m,B,1} = v_{m,B,u} \left( \frac{p_1 - p_u}{B} + 1 \right)^{-1/b} \quad (2.B)$$

(2.A) und (2.B) in (1) eingesetzt liefert eine implizite Bestimmungsgleichung für den Druck  $p_1$

h) Die Mengendifferenzen sind:

$$\Delta n_A \stackrel{(h1)}{=} n'_{A,2} + n''_{A,2} - n_{A,1} (< 0), \quad \Delta n_B \stackrel{(h2)}{=} n'_{B,2} + n''_{B,2} - n_{B,1} (< 0)$$

Im Zweiphasengebiet im Zustand 2 gelten die Volumenbilanzen:

$$V \stackrel{(h3)}{=} n'_{A,2} v'_{m,A}(p_u) + n'_{B,2} v'_{m,B}(p_u) + n''_{A,2} v''_{m,A}(p_u) + n''_{B,2} v''_{m,B}(p_u)$$

$$V' = Y V \stackrel{(f4)}{=} n'_{A,2} v'_{m,A}(p_u) + n'_{B,2} v'_{m,B}(p_u)$$

mit den molaren Volumina der Flüssigkeiten

$$v'_{m,A}(p_u) = v'_{m,A,u} \quad \text{und} \quad v'_{m,B}(p_u) = v'_{m,B,u}$$

aus der Taitischen Zustandsgleichung sowie den molaren Volumina der Gase

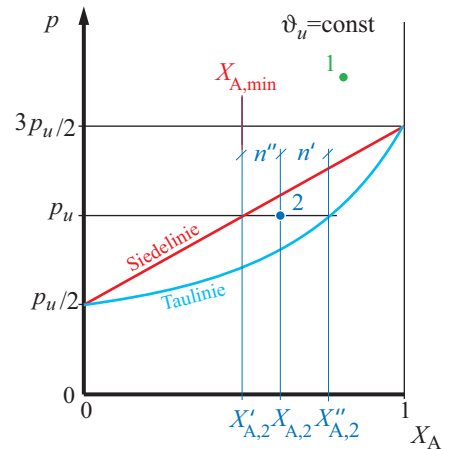
$$v''_{m,A}(p_u, T_u) \quad \text{und} \quad v''_{m,B}(p_u, T_u)$$

aus T/D für die reinen Komponenten.

Raoult-Daltonsche Gesetze  $X''_{A,2} p_u \stackrel{(f5)}{=} X'_{A,2} p_A^{sat}$ ,  $(1 - X''_{A,2}) p_u \stackrel{(f6)}{=} (1 - X'_{A,2}) p_B^{sat}$

mit den Definitionsgleichungen  $X'_{A,2} \stackrel{(f7)}{=} \frac{n'_{A,2}}{n'_{A,2} + n'_{B,2}}$ ,  $X''_{A,2} \stackrel{(f8)}{=} \frac{n''_A}{n''_{A,2} + n''_{B,2}}$

$\Rightarrow$  Acht Gleichungen für die acht Unbekannten:  $\Delta n_A, \Delta n_B, n'_{A,2}, n'_{B,2}, n''_{A,2}, n''_{B,2}, X'_{A,2}, X''_{A,2}$



**Aufgabe 3 F19** Teile A und B (10 + 30 Punkte)

A)

a) Achsenabschnittsmethode, siehe Abb.

b) Es gilt lt. Achsenabschnittsmethode:

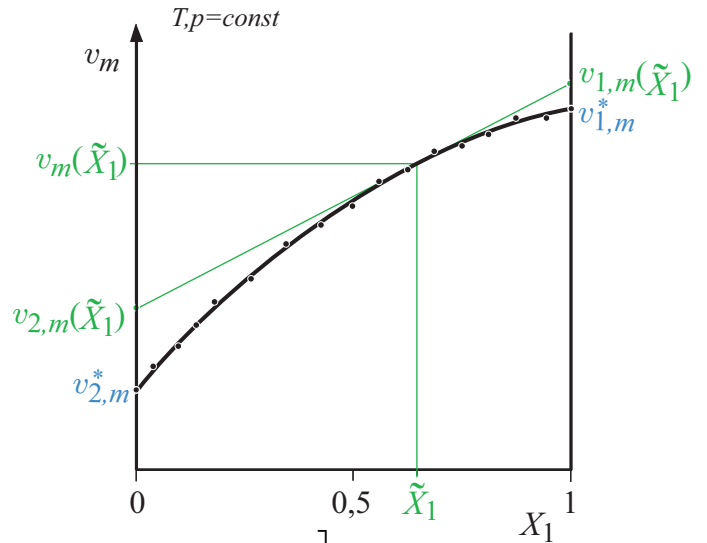
$$v_{1,m}(\tilde{X}_1) = v_m(\tilde{X}_1) + (1 - \tilde{X}_1) \left( \frac{\partial v_m}{\partial X_1} \right)_{p,T} \Big|_{\tilde{X}_1}$$

und

$$v_{2,m}(\tilde{X}_1) = v_m(\tilde{X}_1) - \tilde{X}_1 \left( \frac{\partial v_m}{\partial X_1} \right)_{p,T} \Big|_{\tilde{X}_1}$$

Es ist hier

$$v_m(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1^2 + c \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial v_m}{\partial X_1} \right)_{p,T} \Big|_{\tilde{X}_1} = 2a \tilde{X}_1.$$



Daher gilt:

$$v_{1,m}(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1^2 + c + (1 - \tilde{X}_1) 2a \tilde{X}_1 = -a \tilde{X}_1^2 + 2a \tilde{X}_1 + c$$

und

$$v_{2,m}(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1^2 + c - 2a \tilde{X}_1^2 = -a \tilde{X}_1^2 + c$$

Es gilt

$$v_m(\tilde{X}_1) = v_m^{\text{id}}(\tilde{X}_1) + v_m^{\text{ex}}(\tilde{X}_1) \quad \text{mit} \quad v_m^{\text{id}} = \tilde{X}_1 v_{1,m}^* + (1 - \tilde{X}_1) v_{2,m}^*,$$

wobei

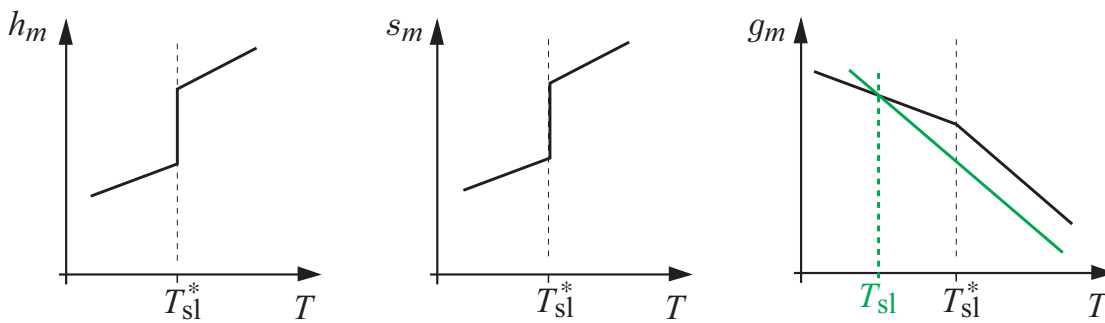
$$v_{1,m}^* = v_m(1) = a + c \quad \text{und} \quad v_{2,m}^* = v_m(0) = c.$$

[ Daraus folgt:  $v_m^{\text{ex}}(\tilde{X}_1) = a \tilde{X}_1 (\tilde{X}_1 - 1)$  ]

B) a)

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

b)

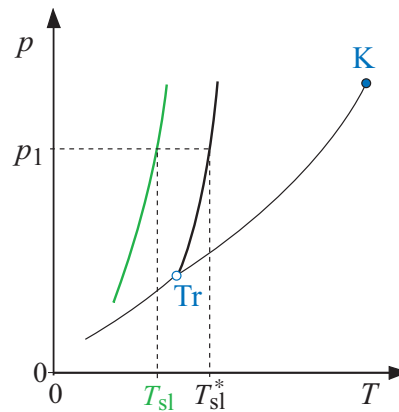


c) Es ist wegen der Mischungsentropie stets  $g_m(l) < g_m^*(l)$ .

isobar	< 0	0	> 0	stoffabh.
$T_{sl} - T_{sl}^*$	x			

Die grüne Kurve gilt für die flüssige Mischung, woraus sich anschaulich  $T_{sl} < T_{sl}^*$  ergibt.

d) und e) siehe Abb.



f.1) Der Produktansatz lautet

$$X_A = \text{fkt} \left( R^\alpha T^\beta \Delta h_{m,sl_A}^{*\gamma} \right)$$

Daraus folgt:

$$\left. \begin{array}{l} [\mathcal{R}] = \frac{\text{Nm}}{\text{K mol}} \\ [T] = \text{K} \\ [h_m] = \frac{\text{Nm}}{\text{mol}} \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} [\text{Nm}] + \alpha + \beta = 0 \\ [\text{K}] - \alpha + \beta = 0 \\ [\text{mol}] - \alpha - \beta = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \beta = +\alpha \\ \gamma = -\alpha \end{array} \Rightarrow X_A = \text{fkt} \left( \left( \frac{\mathcal{R}T}{\Delta h_{m,sl_A}^{*\gamma}} \right)^\alpha \right)$$

f.2) Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

Reine Komponente A:  $\mu_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}^*) = \mu_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}^*)$

Gemisch:  $\mu_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) = \mu_{m,A}(l)(p_1, T_{sl}) = \mu_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) + \mathcal{R}T_{sl} \ln X_A$

f.3) Für das Gemisch gilt

(GGB)  $\mu_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - \mu_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) = \mathcal{R}T \ln X_A$ .

Bzw. mit  $\mu_m^* = h_m^* - T s_m^*$  gilt

$$\frac{h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}T} + \frac{s_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - s_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}} = \ln X_A.$$

Mit der Näherung gilt in dieser Beziehung<sup>1)</sup>

$$h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) = h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}^*) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}^*) = \Delta h_{sl}^* \approx const$$

$$\frac{s_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - s_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}} = \frac{s_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}^*) - s_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}^*)}{\mathcal{R}} = \frac{\Delta s_{sl}^*}{\mathcal{R}} \approx const$$

Der zweite Summand besitzt daher keine Temperaturabhängigkeit. Es gilt deshalb

$$\ln X_A(T) = const + \frac{\Delta h_{sl}^*}{\mathcal{R}T}$$

Die Konstante kann eliminiert werden, wenn man berücksichtigt, dass für  $T = T_{sl}^*$  der Molenbruch  $X_A$  gleich Null ist. Es ist dann

$$0 = const + \frac{\Delta h_{sl}^*}{\mathcal{R}T^*}$$

und

$$\ln X_A(T) = \frac{\Delta h_{sl}^*}{\mathcal{R}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right).$$

f.4) Die vorstehend hergeleitete Formel zeigt, dass der Molenbruch nur durch die Temperatur und die Schmelzwärme des Stoffes A bestimmt wird. Bei gleicher Temperatur bleibt  $X_A$  demnach unverändert. Durch die chemische Reaktion ändert sich aber die Gesamtzahl der Mole in der Lösung, da ein neuer Stoff C entsteht, so dass der Nenner in  $X_A$  wächst. Damit muss auch die Molzahl  $n_A$  an gelösten Stoffes A  $n_A$  in der flüssigen Lösung anwachsen. Es geht mehr Stoff A in Lösung als ohne chemische Reaktion.

<sup>1)</sup>Eine alternative Lösung mit schwächeren Annahmen kann mit der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g_m}{T} \right) \right)_{p, n_A, n_B} = - \frac{h_m}{T^2}$$

erreicht werden. Die Beziehung (GGB) liefert

$$\frac{g_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - g_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}T} = \ln X_A.$$

Differentiation nach der Temperatur liefert

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{g_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - g_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}T} \right) = - \frac{h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}T^2} = \frac{1}{X_A} \frac{dX_A}{dT}.$$

Dies kann nun wieder integriert werden

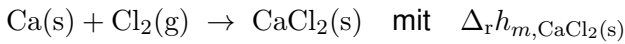
$$\int - \frac{h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl})}{\mathcal{R}T^2} = \ln X_A + const.$$

Die Konstante folgt wieder aus der Bedingung, dass  $X_A = 1$  für  $T = T_{sl}^*$  ist. Das Integral links liefert für  $h_{m,A}^*(s)(p_1, T_{sl}) - h_{m,A}^*(l)(p_1, T_{sl}) \approx const$  wieder die hyperbolische Temperaturabhängigkeit.

**Aufgabe 4 F19** Teile A und B (13 + 19 Punkte)

A)

a) Die Reaktionsgleichung der Schmelzflussanalyse entspricht der Rückwärtsreaktion der Bildungsreaktion bei der betreffenden Temperatur



Mit dem Satz von Hess ist also

$$\Delta_r h_{m, \text{CaCl}_2} = -\Delta_r h_{m, \text{Elektro}}$$

Da in der Reaktionsgleichung die Edukte elementar sind, gilt ferner mit  $h_{m, \text{Ca(s)}} = h_{m, \text{Cl}_2(\text{g})} = 0$  auch

$$\Delta_r h_{m, \text{CaCl}_2(\text{s})} = h_{m, \text{CaCl}_2(\text{s})}$$

also

$$h_{m, \text{CaCl}_2(\text{s})} = -\Delta_r h_{m, \text{Elektro}}$$

b) Die mit den Teilschritten verbundenen Reaktionen lauten:

1.  $\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca(g)} \quad \text{mit} \quad \Delta h_{m, \text{Subl}}$
2.  $\text{Ca(g)} - 2e^- \rightarrow \text{Ca(g)}^{2+} \quad \text{mit} \quad \Delta h_{m, \text{Ca}^{2+}}$
3.  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl(g)} + \text{Cl(g)} \quad \text{mit} \quad \Delta h_{m, \text{Diss}}$
4.  $\text{Cl(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl(g)}^- \quad \text{mit} \quad \Delta h_{m, \text{Cl}^-}$
5.  $\text{Ca(g)}^{2+} + 2 \text{Cl(g)}^- \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{s}) \quad \text{mit} \quad \Delta h_{m, \text{Gitter}}$
6.  $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \text{mit} \quad \Delta h_{m, \text{Elektro}}$

c) siehe Abb.

d) Wegen des Kreisprozesses ist  $\sum_{i=1}^6 \Delta h_{m, i} = 0$ . Also gilt:

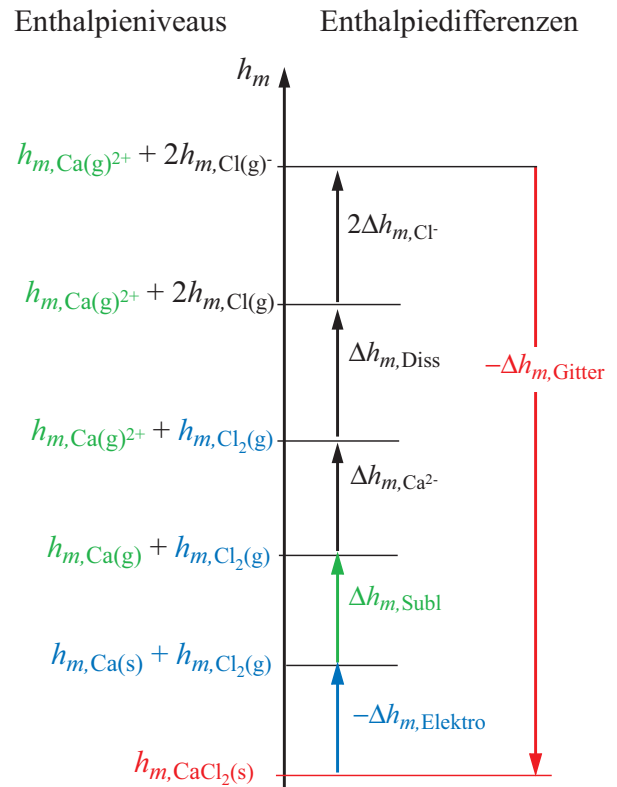
$$\Delta h_{m, \text{Subl}} + \Delta h_{m, \text{Ca}^{2+}} + \Delta h_{m, \text{Diss}} + 2\Delta h_{m, \text{Cl}^-} + \Delta h_{m, \text{Gitter}} + \Delta h_{m, \text{Elektro}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta h_{m, \text{Gitter}}$$

Der Ansatz folgt dem Satz von Hess, dessen Gültigkeit darauf beruht, dass die Enthalpie als Zustandsfunktion wegunabhängig ist.

B)

a) Mengenbilanzen:  $\frac{dn_{\text{I}_2}}{\nu_{\text{I}_2}} = \frac{dn_{\text{I}}}{\nu_{\text{I}}}$

Wegen der Stöchiometrie  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$  folgt:  $\nu_{\text{I}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{I}} = 2$





Damit ergibt sich nach Integration mit den Anfangsmengen  $n_{I_2,0}$  und  $n_{I,0} = 0$  und  $\alpha = \frac{\Delta n_{I_2}}{n_{I_2,0}}$ :

$$n_{I_2} = n_{I_2,0} - \Delta\xi = n_{I_2,0} - \Delta n_{I_2} = n_{I_2,0} (1 - \alpha)$$

$$n_I = n_{I,0} + 2 \Delta\xi = +2 \Delta n_{I_2} = n_{I_2,0} 2 \alpha$$

b) Idealgasgesetz:

$$p = p_{I_2} + p_I = (n_{I_2} + n_I) \frac{\mathcal{R}T}{V_M} = (1 - \alpha + 2\alpha) n_{I_2,0} \frac{\mathcal{R}T}{V_M} = (1 + \alpha) n_{I_2,0} \frac{\mathcal{R}T}{V_M} \quad (*)$$

c) Vergleich von (\*) mit  $p = p_0 (1 + aT)$ :

$$\alpha = \frac{p V_M}{n_{I_2,0} \mathcal{R}T} - 1 \stackrel{!}{=} \frac{p}{p_0} - 1 = aT \quad \text{mit} \quad p_0 = \frac{n_{I_2,0} \mathcal{R}T}{V_M}$$

d) Gleichgewichtskonstante allgemein:  $K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} \prod_1^k X_i^{\nu_i}$

Hier ist mit  $X_I = \frac{n_I}{n_{I_2} + n_I}$  und  $X_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_I}$

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{+1} \frac{X_I^2}{X_{I_2}} = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{+1} \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = \frac{p}{p^\circ} \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \quad 1)$$

e) Eine Erhöhung der Anfangsmenge erhöht lt/ Gl. (\*) das Druckniveau  $p_0$  und damit auch  $p$ . Der Zahlenwert  $K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{-1}$ , der den Dissoziationskoeffizienten  $\alpha$  bestimmt, wird dadurch verringert, so dass die Dissoziation mit zunehmendem Druck abnimmt. <sup>2)</sup>

f) Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten ist mit der molaren Freien Reaktionsenthalpie über

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta_r g_m^{\circ}}{\mathcal{R}T}, \quad \Delta_r g_m^{\circ} = \sum_{i=1}^k \nu_i g_{i,m}^{\circ} \quad (**)$$

verknüpft. Damit ergibt sich für die Steigung der Gleichgewichtskonstanten zunächst

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p(T)) = \frac{d}{dT} \left( \frac{-\Delta_r g_m^{\circ}}{\mathcal{R}T} \right) = -\frac{1}{\mathcal{R}} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r g_m^{\circ}}{T} \right)$$

und mit Gibbs-Helmholtz weiter

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p(T)) = \frac{\Delta_r h_m^{\circ}}{\mathcal{R}T^2} \quad \text{bzw.} \quad \Delta_r h_m^{\circ} = \mathcal{R}T^2 \frac{d}{dT} (\ln K_p(T)). \quad (***)$$

Dies kann mit dem Ergebnissen aus c) und d) ausgerechnet werden.

g) Es ist wegen  $S = (H - G)/T$  auch

$$\Delta_r s_m^{\circ} = \frac{1}{T} (\Delta_r h_m^{\circ} - \Delta_r g_m^{\circ}).$$

<sup>1)</sup>Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_p(T)$  wird damit durch

$$K_p(T) = \frac{p^\circ}{p_0} \frac{4}{1+aT} \left( \frac{aT}{1-aT} \right)^2 = \frac{p^\circ V_M}{n_{I_2,0} \mathcal{R}T} \frac{4}{1+aT} \left( \frac{aT}{1-aT} \right)^2$$

gegeben.

<sup>2)</sup>Dies besagt auch das Prinzip von Le Châtelier. Da sich durch Dissoziation die Teilchenzahl erhöht, wirkt abnehmende Dissoziation der Druckerhöhung entgegen.

Mit Gl. (\*\*\*) und (\*\*\*) ergibt sich

$$\Delta_r s_m^{*o} = \mathcal{R} \left( T \frac{d(\ln K_p(T))}{dT} + K_p(T) \right).$$

h) Ausdifferenzieren liefert

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g_m}{T} \right) \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial g_m}{\partial T} \right)_p - \frac{g_m}{T^2} = \frac{-s_m}{T} - \frac{g_m}{T^2} \stackrel{!}{=} -\frac{h_m}{T^2}.$$

Wegen  $g_m = h_m - T s_m$  ist aber tatsächlich

$$\frac{-s_m}{T} - \frac{g_m}{T^2} \equiv -\frac{h_m}{T^2}.$$

**Aufgabe 5 F19** (16 Punkte)

a) Bilanzgleichungen

Masse :  $\rho dc + c d\rho = 0$  (1)

Impuls :  $\rho c dc = -dp$  (2)

Energie :  $\delta q = dh + c dc$  (3)

b) Definition Schallgeschwindigkeit:  $a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}$

Mit der Isentropenbeziehung für ideale Gase  $\frac{p}{\rho^\kappa} = const$  und der Zustandsgleichung  $p = \rho RT$  folgt:

$$a = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa RT} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - R} \quad (4)$$

c) Mit der differentiellen Zustandsgleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T} \quad (5)$$

und der Definition der Machzahl

$$Ma = \frac{c}{a} \quad (6)$$

ergibt sich mit Gl. (1), Gl. (5) und Gl. (2)

$$\frac{dc}{c} = -\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} - \frac{\rho c^2}{p} \frac{dc}{c}$$

Aus Gl. (3) folgt mit  $dh = c_p dT$  (7):

$$\frac{\delta q}{c_p T} = \frac{dT}{T} + \frac{c^2}{c_p T} \frac{dc}{c}$$

Nach Einsetzen und Sortieren erhält man:

$$\frac{dc}{c} \left( 1 + \frac{c^2}{c_p T} - \frac{c^2}{RT} \right) = \frac{\delta q}{c_p T}$$

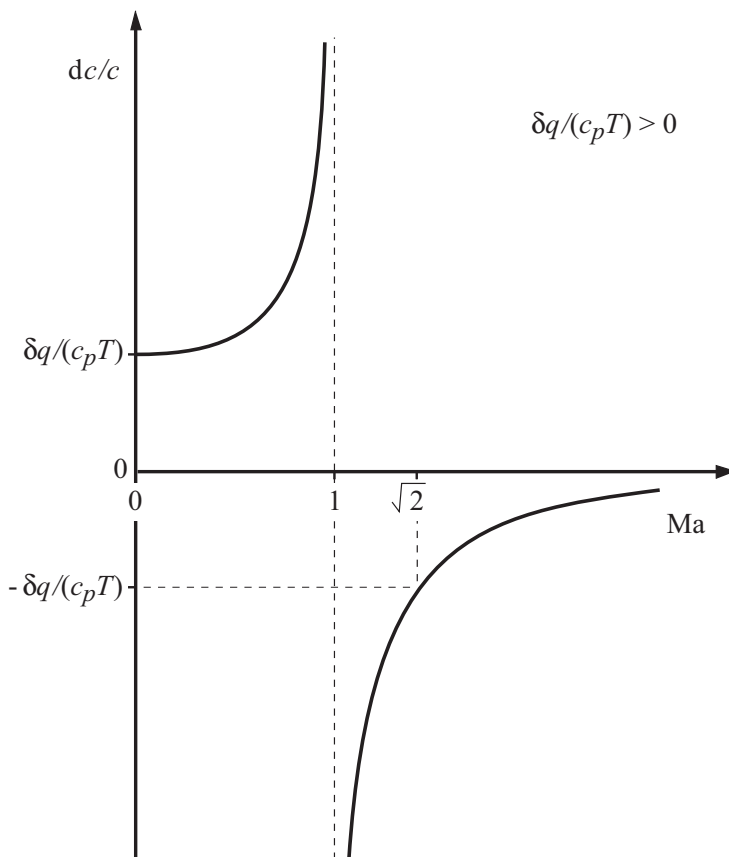
Mit  $Ma = \frac{c^2}{a^2} = \frac{c^2}{\kappa RT}$  erhält man

$$\frac{dc}{c} \left( 1 - Ma^2 \left( \kappa - \frac{\kappa R}{c_p} \right) \right) = \frac{\delta q}{c_p T},$$

wobei mit  $\kappa = \frac{R}{c_p - R}$  die innere Klammer eins ist:

$$\Rightarrow \frac{dc}{c} (1 - Ma^2) = \frac{\delta q}{c_p T}$$

d) siehe Diagramm



## Musterlösung F19

### Aufgabe 1 F19 Teile A und B (9 + 20 Punkte)

A) a) Wegen der Definition von  $\Omega$  gilt

$$d\Omega = dU - T dS - S dT - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i.$$

Ferner gilt die Fundamentalgleichung der Inneren Energie

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Daher gilt auch

$$d\Omega = -S dT - p dV - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i.$$

In diesem Vollständigen Differential liest man als natürliche Variablen  $T$ ,  $V$  und  $\mu_i$  ab.

b) Mit  $\Omega = \Omega(T, V, \mu_i)$  lautet das Vollständige Differential

$$d\Omega = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i} dT + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,V,\mu_j,j\neq i} d\mu_i.$$

Der Vergleich mit der Fundamentalgleichung liefert

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} \quad \text{und} \quad n_i = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,V,\mu_j,j\neq i}.$$

B) a) Bei der ersten Relation unter a) handelt sich um eine Maxwell-Relation. Maxwell-Relationen stützen sich ganz allgemein auf die Fundamentalgleichungen des Potentials mit den passenden natürlichen Variablen, dessen Vollständigem Differential und der Gleichheit gemischter Ableitungen.

Die Unabhängigen Variablen des Problems lauten  $T$  und  $v$ . Diese sind die natürlichen Variablen der Freien Energie  $a$ . Die Fundamentalgleichung der Freien Energie lautet

$$da = -s dT - p dv$$

Das Differential ist nur dann ein vollständiges Differential

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T dv$$

(und  $a$  damit eine Zustandsfunktion), falls die gemischten Ableitungen gleich sind:

$$\left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T\right)_v$$

Aus dem Vergleich mit der Fundamentalgleichung folgt dann die Behauptung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

b) Die Fundamentalgleichung der Entropie lautet

$$ds = \frac{1}{T}(du + p dv)$$

Mit  $u = u(T, v)$  und  $s = s(T, V)$  der Definition  $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$  folgt:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \quad (2) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (3)$$

c) Wegen (3) rechnet man zuerst

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{a}{2v^2T^{3/2}}$$

aus. Es ist deshalb

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \\ &= \frac{RT}{v} + \frac{a}{2v^2T^{1/2}} - \frac{RT}{v} + \frac{a}{v^2T^{1/2}} \\ &= \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} \quad (4) \end{aligned}$$

Ferner gilt nach Definition

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v. \quad (5)$$

d) Das vollständige Differential der spezifischen Inneren Energie ist also

$$du = c_v dT + \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} dv = \left( g(T) + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{3/2}} \right) dT + \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} dv,$$

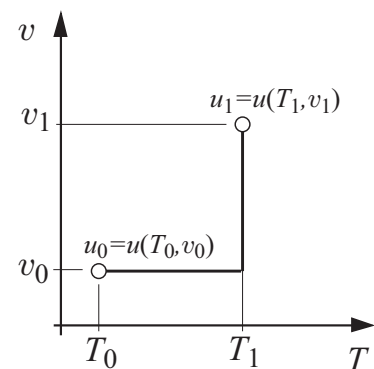
wobei laut dem Hinweis der Aufgabenstellung

$$c_v = g(T) + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{3/2}}$$

eingesetzt wurde.

Man kann nun das vollständige Integral bei passender Wahl des Integrationsweges (siehe Abb.) integrieren. Es ist

$$\begin{aligned} \int_{u_0}^{u_1} du &= u_1 - u_0 = \int_{T_0, v_0}^{T_1, v_0} g(T) dT + \int_{T_0, v_0}^{T_1, v_0} \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{3/2}} dT + \int_{T_1, v_0}^{T_1, v_1} \frac{3}{2} \frac{a}{v^2T^{1/2}} dv \\ &= \int_{T_0}^{T_1} g(T) dT - \frac{3a}{2} \left( \frac{1}{v_1T_1^{1/2}} - \frac{1}{v_0T_0^{1/2}} \right) \end{aligned}$$



Da  $u$  eine Zustandsfunktion ist diese Formel auch für jeden anderen Integrationsweg und damit allgemein gültig.

e) Das vollständige Differential der spezifischen Entropie ist mit (2) und (3) also

$$\begin{aligned} ds &= \left( \frac{g(T)}{T} + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{5/2}} \right) dT + \left( \frac{1}{2} \frac{a}{v^2 T^{3/2}} + \frac{R}{v} - \frac{a}{v^2 T^{3/2}} \right) dv \\ &= \left( \frac{g(T)}{T} + \frac{3}{4} \frac{a}{vT^{5/2}} \right) dT + \left( \frac{R}{2} - \frac{a}{v^2 T^{3/2}} \right) dv. \end{aligned}$$

f) Man erhält aus (4) durch Integration

$$\int \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dT = u = \int \frac{3}{2} \frac{a}{v^2 T^{1/2}} dv + f(T) = -\frac{3}{2} \frac{a}{v T^{1/2}} + f(T), \quad (4i)$$

wobei  $f(T)$  eine frei wählbare Funktion der Temperatur darstellt. Partielle Ableitung von (4i) nach  $T$  erlaubt den Vergleich mit (5). Es ist

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v = \frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}} + \frac{df}{dT}$$

Es ist also

$$g(T) = \frac{df}{dT}.$$

g) Für das Ideale Gas ist

$$c_v^{iG} = \frac{df}{dT} = c_v^{iG}(T) \Rightarrow c_v^{iG}(T) = g(T)$$

Die Funktion  $g(T)$  beschreibt also die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität, wie sie dem korrespondierenden Idealen Gas eigen ist.

Die Volumenabhängigkeit der Wärmekapazität aufgrund des Realgasverhalten wird also durch  $\frac{3}{4} \frac{a}{v T^{3/2}}$  modelliert.