

## Musterlösung SS14

### 1. Aufgabe (8+5 Punkte)

Aa) Die natürlichen Variablen liest man in der Fundamentalgleichung für  $Y$  ab. Mit der Fundamentalgleichung  $T dS = dH - V dp$  bzw.  $dG = V dp - S dT$  und der Definition  $G = H - TS$  folgt die Fundamentalgleichung für die Plancksche Funktion:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp$$

Natürliche Variablen:  $T, p$

Ab) Für die Plancksche Funktion für ein Mehrstoffgemisch mit  $k$  Komponenten gilt:

$$Y = Y(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

Damit und mit Aa) lautet die Fundamentalgleichung für die Plancksche Funktion:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} dn_i$$

Ac) Laut Ab) ist das chemische Potential einer Komponente  $i$  durch

$$\mu_i = -T \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i}$$

definiert. Der Faktor  $T$  und das negative Vorzeichen sorgen dafür, dass der Ansatz mit der üblichen Definition des chemischen Potentials, nämlich  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i}$ , konsistent ist.

Ad) Wegen Ac) lässt sich die Fundamentalgleichung in folgender Weise schreiben:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Die Gleichheit der gemischten Ableitungen liefert folgende Maxwell-Relationen:

$$\begin{aligned} + \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} &= - \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{T} \right) \right)_{p, n_i} \\ + \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} &= - \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right)_{p, n_i}, \quad i = 1, \dots, k \\ - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} &= - \left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right)_{T, n_i}, \quad i = 1, \dots, k \end{aligned}$$

Ba) Für Gleichgewicht muss das chemische Potential des Lösungsmittels  $A$  in beiden Phasen gleich sein:

$$\mu'_A(p, T, n'_A, n'_B) = \mu''_A(p, T, n''_A, n''_B)$$

Bb) Hier liegt die Komponente  $A$  in der Gasphase rein vor:

$$\mu''_A(p, T, n''_A, n''_B) = \mu''^*_A(p, T)$$

Außerdem gilt für ideale Flüssigkeiten:

$$\mu'_A(p, T, n'_A, n'_B) = \mu'^*_A(p^*_A, T) + \mathcal{R} T \ln X'_A$$

Daher wird aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu'^*_A(p^*_A, T) + \mathcal{R} T \ln X'_A = \mu''^*_A(p, T)$$

In einem einphasigen System der Komponente  $A$  gilt aber auch die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu'^*_A(p^*_A, T) = \mu''^*_A(p^*_A, T)$$

so dass

$$\mu''^*_A(p^*_A, T) + \mathcal{R} T \ln X'_A = \mu''^*_A(p, T)$$

bzw.

$$\mu''^*_A(p, T) - \mu''^*_A(p^*_A, T) = \mathcal{R} T \ln X'_A$$

gilt.

Die Differentiation nach dem Molenbruch  $X'_A$  bei konstanter Temperatur liefert mit  $p^*_A = p^*_A(T) = \text{const}$

$$\left( \frac{\partial \mu''^*_A}{\partial X'_A} \right)_T = \frac{\mathcal{R} T}{X'_A}$$

Mit der Kettenregel und dem idealen Gasgesetz gilt für die linke Seite:

$$\left( \frac{\partial \mu''^*_A}{\partial X'_A} \right)_T = \frac{d\mu''^*_A}{dp} \left( \frac{\partial p}{\partial X'_A} \right)_T = v''^*_m \left( \frac{\partial p}{\partial X'_A} \right)_T = \frac{\mathcal{R} T}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial X'_A} \right)_T,$$

so dass

$$\left( \frac{\partial p}{\partial X'_A} \right)_T = \frac{p}{X'_A} \quad \text{mit} \quad X'_A = 1 - X'_B \quad \text{auch} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial X'_B} \right)_T = -\frac{p}{1 - X'_B}$$

Bc) Integration nach Trennung der Variablen liefert:

$$p = X'_A p^* = (1 - X'_B) p^*$$

Proportional zur Verunreinigung ist also der Dampfdruck  $p$  der Gasphase gegenüber dem nicht verunreinigten System verringert. Dies ist die Aussage des Raoult'schen Gesetzes.

## 2. Aufgabe (13 Punkte)

a) Es gilt:  $G^* = n_A \mu_A^*(p, T)$

b) Definition der partiellen molaren freien Enthalpie:

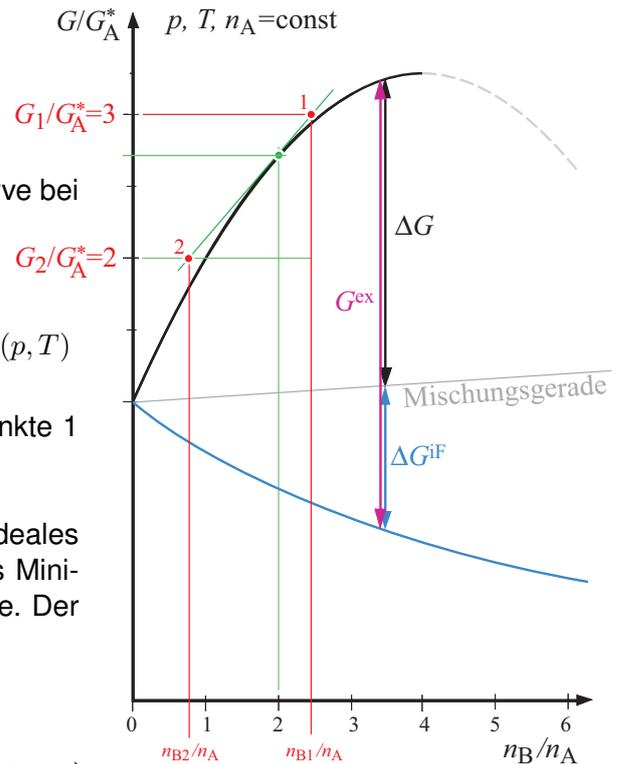
$$g_{i,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,j \neq i}$$

Dies lässt sich durch die Steigung der Tangente an die Kurve bei  $n_B = 2$  im Diagramm ablesen:

$$g_{B,m} = G_A^* \frac{\left. \frac{G_1}{G_A^*} \right|_{p,T,n_A,n_B} - \left. \frac{G_2}{G_A^*} \right|_{p,T,n_A,n_{B,1}}}{n_{B,1} - n_{B,2}} \quad \text{mit } G_A^* = n_A \mu_A^*(p, T)$$

Im Diagramm ist beispielhaft der Sachverhalt für zwei Punkte 1 und 2 eingetragen.

Es handelt sich um ein reales Gemisch, da für ein ideales Gemisch wegen der Mischungsentropie stets ein relatives Minimum auftritt, was positive Krümmung der Funktion bedeuert. Der skizzierte Verlauf hat dagegen eine negative Krümmung.



c) Mit dem Polynom ergibt sich:

$$g_{B,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} = \frac{G^*}{n_A} \left( \frac{8}{7} - \frac{2}{7} \frac{n_B}{n_A} \right) = \mu_A^*(p, T) \left( \frac{8}{7} - \frac{2}{7} \frac{n_B}{n_A} \right)$$

d) Es gilt:  $G = g_{A,m} n_A + g_{B,m} n_B$

$$\Rightarrow g_{A,m} = \frac{G_A^* \left( 1 + \frac{8}{7} \frac{n_B}{n_A} - \frac{1}{7} \left( \frac{n_B}{n_A} \right)^2 \right) - g_{B,m} n_B}{n_A} = \frac{G_A^*}{n_A} \left( 1 + \frac{8}{7} \frac{n_B}{n_A} - \frac{1}{7} \left( \frac{n_B}{n_A} \right)^2 \right) - g_{B,m} \frac{n_B}{n_A}$$

e) Für ideale Flüssigkeiten gilt:

$$\mu_i^{\text{iF}}(p, T) = \mu^*(p_i^*, T) + \mathcal{R} T \ln X_i \quad \text{mit dem Molebruch } X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} G^{\text{iF}} &= \mu_A^{\text{iF}}(p, T) n_A + \mu_B^{\text{iF}}(p, T) n_B = (\mu_A^*(p_A^*, T) + \mathcal{R} T \ln X_A) n_A + (\mu_B^*(p_B^*, T) + \mathcal{R} T \ln X_B) n_B \\ &= \mu_A^*(p_A^*, T) n_A + \mu_B^*(p_B^*, T) n_B + \mathcal{R} T \ln X_A n_A + \mathcal{R} T \ln X_B n_B \\ &= G_A^* + G_B^* + \Delta G^{\text{iF}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\text{iF}} = n_A \mathcal{R} T \ln X_A + n_B \mathcal{R} T \ln X_B \quad \text{wobei für } n_B/n_A > 0 \text{ stets } \Delta G^{\text{iF}} < 0$$

f) Zusätzlich zu der Änderung der freien Enthalpie, die sich bei einer idealen Mischung einstellt (siehe e), besitzt ein reales Gemisch eine weitere Änderung der freien Enthalpie, die Exzessenthalpie. Die freie Exzessenthalpie  $G^{\text{ex}}$  errechnet sich deshalb wegen  $G = G_M + \Delta G^{\text{iF}} + G^{\text{ex}}$  mit  $G = g_{A,m} n_A + g_{B,m} n_B$  und  $G_M = \mu_A^* n_A + \mu_B^* n_B$  zu

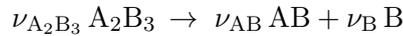
$$G^{\text{ex}} = \Delta G - \Delta G^{\text{iF}} \quad \text{mit } \Delta G = G - G_M$$

### 3. Aufgabe (18 Punkte)

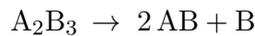
A)

a) Da lt. Aufgabenstellung bei der Reaktion Wärme freigesetzt wird, ist diese exoterm.

b) Die Bruttoreaktionsgleichung lautet formal:



Elementerhaltung fordert für  $\nu_{A_2B_3} = 1$ :  $\nu_{AB} = 2$ ,  $\nu_B = 1$



c) Die molare Standardreaktionsenthalpie der Zersetzungsreaktion ist:  $\Delta_r h_m^\circ = -\frac{Q}{n_{A_2B_3}}$

d) Energetische Betrachtung für den vollständigen Zerfall von einer Stoffmenge  $A_2B_3$ :

$$n_{A_2B_3} h_{m,A_2B_3}^\circ = n_{AB} h_{m,AB}^\circ + n_B h_{m,B}^\circ + n_{A_2B_3} \Delta_r h_m^\circ$$

Mit den stöchiometrischen Mengenverhältnissen folgt für den vollständigen Zerfall:

$$h_{m,A_2B_3}^\circ = \frac{\nu_{AB}}{\nu_{A_2B_3}} h_{m,AB}^\circ + \frac{\nu_B}{\nu_{A_2B_3}} h_{m,B}^\circ + \Delta_r h_m^\circ$$

B))

a) siehe Abb.

b) Die Gleichgewichtsbedingung für die Zersetzungsreaktion lautet:

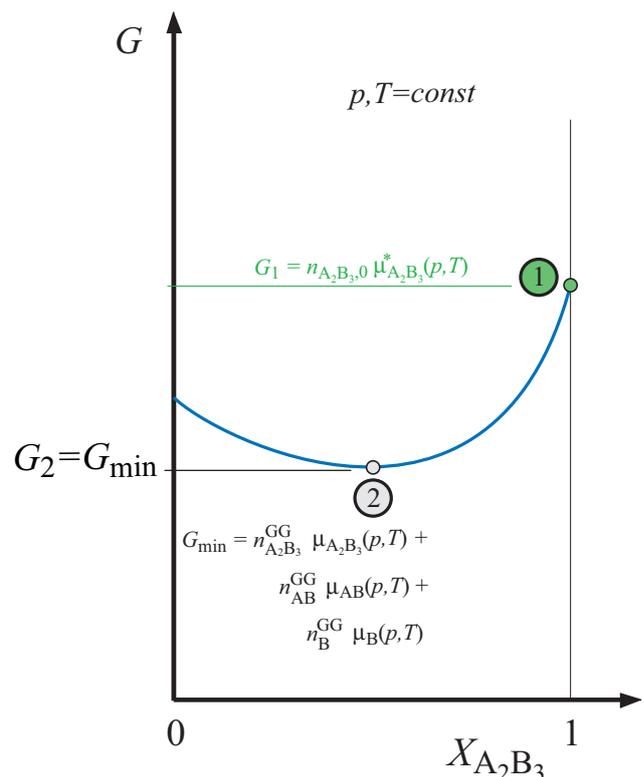
$$+\nu_{AB} \mu_{AB} + \nu_B \mu_B - \nu_{A_2B_3} \mu_{A_2B_3} \stackrel{!}{=} 0$$

c) Wegen  $p, T = const$  handelt es sich um ein Minimum der freien Enthalpie:

$$\mu_{A_2B_3}(p, T^\circ, n_{A_2B_3}, n_{AB}, n_B) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{A_2B_3}} \right)_{p, T^\circ, n_{AB}, n_B}$$

$$\mu_{AB}(p, T^\circ, n_{A_2B_3}, n_{AB}, n_B) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{AB}} \right)_{p, T^\circ, n_{A_2B_3}, n_B}$$

$$\mu_B(p, T^\circ, n_{A_2B_3}, n_{AB}, n_B) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T^\circ, n_{A_2B_3}, n_{AB}}$$



d) Die chemischen Potentiale lassen sich für ideale Gase aus den Potentialen der reinen Komponenten bestimmen.

$$\mu_J(p, T, n_{A_2B_3}, n_{AB}, n_B) = \mu_J^*(p, T) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_J}{p} \right), \quad J = A_2B_3, AB, B$$

Die Gleichgewichtskonstante ist bei Referenzdruck  $p^\circ$  definiert. Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials der reinen Komponenten gilt:

$$\mu_J^*(p, T) = \mu_J^*(p^\circ, T) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right), \quad J = A_2B_3, AB, B$$

Damit folgt:

$$\mu_J^*(p^\circ, T) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \frac{p_J}{p} \right) = \mu_J^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_J, \quad J = A_2B_3, AB, B$$

Eingesetzt in die Gleichgewichtsbedingung ergibt sich:

$$+\nu_{AB} \left( \mu_{AB}^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_{AB} \right) + \nu_B \left( \mu_B^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_B \right) - \nu_{A_2B_3} \left( \mu_{A_2B_3}^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_{A_2B_3} \right) \stackrel{!}{=} 0$$

Der Zahlenwert der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r g_m^\circ(T) = \nu_{AB} \mu_{AB}^*(p^\circ, T) + \nu_B \mu_B^*(p^\circ, T) - \nu_{A_2B_3} \mu_{A_2B_3}^*(p^\circ, T)$  bestimmt den Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K(T)$  und ist aus den Stoffwerten der reinen Komponenten bestimmbar. Er hängt mit der üblichen Definition der Gleichgewichtskonstanten  $K(T)$  wie folgt zusammen

$$\Delta_r g_m^\circ(T) = -\mathcal{R} T \ln K$$

oder

$$K(T) = \exp \left( -\frac{\Delta_r g_m^\circ}{\mathcal{R} T} \right) = \exp \left( -\frac{\nu_{AB} \mu_{AB}^*(p^\circ, T) + \nu_B \mu_B^*(p^\circ, T) - \nu_{A_2B_3} \mu_{A_2B_3}^*(p^\circ, T)}{\mathcal{R} T} \right).$$

Mit den stöchiometrischen Koeffizienten der betrachteten Zersetzungsreaktion ergibt sich:

$$K = \exp \left( -\frac{+2 \mu_{AB}^*(p^\circ, T) + 1 \mu_B^*(p^\circ, T) - 1 \mu_{A_2B_3}^*(p^\circ, T)}{\mathcal{R} T} \right)$$

e) Für ideale Gase gilt nach Vorstehendem  $\Delta\mu_J = \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \frac{p_J}{p} \right)$  mit  $\frac{p}{p^\circ} \frac{p_J}{p} = \frac{p}{p^\circ} X_J$ .

Damit ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung für die Gleichgewichtskonstante auch der Ausdruck

$$K = \left( \frac{p}{p^\circ} X_{A_2B_3} \right)^{\nu_{A_2B_3}} \left( \frac{p}{p^\circ} X_{AB} \right)^{\nu_{AB}} \left( \frac{p}{p^\circ} X_B \right)^{\nu_B} = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_{AB} + \nu_B - \nu_{A_2B_3}} \frac{X_{AB}^{\nu_{AB}} X_B^{\nu_B}}{X_{A_2B_3}^{\nu_{A_2B_3}}},$$

und wegen der stöchiometrischen Koeffizienten der Zersetzungsreaktion:

$$K = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^2 \frac{X_{AB}^2 X_B}{X_{A_2B_3}}$$

f) Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante liegt fest. Mit höherem Druck müssen nach vorstehender Gleichung die Molenbrüche der Produkte der Zersetzungsreaktion kleiner werden. Druckerhöhung stabilisiert die Komponente  $A_2B_3$ .

g) Nach der Bruttoreaktionsgleichung gilt für die Setzung  $dn_{A_2B_3} = -d\xi$  mit den Anfangsbedingungen im Reaktionsgefäß:

$$dn_{A_2B_3} = -d\xi \quad n_{A_2B_3} = n_{A_2B_3,0} - (\xi - \xi_0) = 1 - \xi$$

$$dn_{AB} = +2d\xi \quad n_{AB} = n_{AB,0} + 2(\xi - \xi_0) = 2\xi$$

$$dn_B = +1d\xi \quad n_B = n_{B,0} + (\xi - \xi_0) = \xi$$

Ferner gilt für die Molenbrüche:

$$X_{A_2B_3}(\xi) = \frac{1 - \xi}{1 - \xi + 2\xi + \xi}, \quad X_{AB}(\xi) = \frac{2\xi}{1 - \xi + 2\xi + \xi}, \quad X_B(\xi) = \frac{\xi}{1 - \xi + 2\xi + \xi}$$

Die Fortschrittsvariable  $\xi_{eq}$  errechnet sich aus der Lösung der Gleichung:

$$K = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^2 (1 + 2\xi)^2 \frac{4\xi^3}{1 - \xi}$$

#### 4. Aufgabe (20 Punkte)

##### Fall 1.1: Isentrope Strömung

b)

$$\frac{T_{1.1}}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad p_1 = p_u \quad \Rightarrow \quad T_{1.1}$$

adiabate Strömung  $\Rightarrow$  konstante Ruheenthalpie

$$h_t = \text{const} \quad \Rightarrow \quad h_0 - h_{1.1} = \frac{c_{1.1}^2}{2} = c_p (T_0 - T_{1.1}) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R (T_0 - T_{1.1})$$

Mit  $c_{1.1}^2 = \text{Ma}_{1.1}^2 \kappa R T_{1.1}$  folgt:

$$\text{Ma}_{1.1} = \sqrt{\frac{2}{\kappa - 1} \left(\frac{T_0}{T_{1.1}} - 1\right)} = \sqrt{\frac{2}{\kappa - 1} \left(\left(\frac{p_0}{p_{1.1}}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1\right)}$$

c)  $\dot{m}_{1.1} = \rho_{1.1} c_{1.1} A_1$

$$\rho_{1.1} = \frac{p_u}{R T_{1.1}}, \quad c_{1.1} = \text{Ma}_{1.1} \sqrt{\kappa R T_{1.1}}$$

$$\Rightarrow \quad \dot{m}_{1.1} = p_u \text{Ma}_{1.1} \sqrt{\frac{\kappa}{R T_{1.1}}} A_1$$

d)

$$\text{Ma}_{1.1\text{max}} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_{1.1\text{min}} = T_0 \frac{2}{\kappa + 1} \quad \Rightarrow \quad \dot{m}_{1.1\text{max}} = p_u \sqrt{\frac{\kappa(\kappa + 1)}{2 R T_0}} A_1$$

##### Fall 1.2 und 1.3: Reversibel geheizte Strömung

e)

$$h_{t,1.2} = h_0 + c_{1.2}^2/2, \quad c_{1.2} \stackrel{!}{=} c_{1.1} = c_1$$

$$h_{t,1.1} = h_0$$

---

$$q_{1.2} = h_{t,1.2} - h_0 = c_1^2/2 = \kappa R T_{1.1} \text{Ma}_{1.1}^2/2$$

f)

$$\Delta s_{1,2} = \int_0^{1,2} \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{q_{1,2}}{T_0}$$

g)

$$\Delta s_{1,2} = c_p \ln\left(\frac{T_{1,2}}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{p_{1,2}}{p_{0,2}}\right) = \frac{q_{1,2}}{T_0} \quad p_{1,2} \overset{p_u}{=} p_u \quad \frac{p_u}{p_{0,2}} = \exp\left(-\frac{q_{1,2}}{RT_0}\right) \Rightarrow p_{0,2}$$

h)

$$\dot{m}_{1,2} = \frac{p_{1,2}}{RT_0} c_1 A_1 = \frac{p_u}{RT_0} c_1 A_1$$

i)

$$q_{1,3} = h_{t,1,3} - h_0 = \frac{a_{1,3}^2}{2} = \frac{1}{2} \kappa R T_0$$

a), j)

