

## Musterlösung WS14

### 1. Aufgabe (21[10+11] Punkte)

A a) Fundamentalgleichung für die Inneren Energie  $U$  lautet:

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

Mit der Definition der Freien Inneren Energie  $A = U - TS$  folgt:

$$dA = -S dT - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Die Differentiation von  $J$  ergibt:

$$dJ = dA - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$$

Es folgt:

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

A b) Die natürlichen Variablen des thermodynamischen Potentials  $J$  lauten:

$$T, \quad V, \quad \mu_i, \quad i = 1, \dots, k$$

A c) Das totale Differential von  $J$

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

liefert durch Vergleich mit (1) folgende Zusammenhänge

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

A d) Vergleich der gemischten Ableitung liefert die Maxwellrelationen:

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

B a) Mechanische Gleichgewichtsbedingung:  $p' = p'' = p = p_u + \frac{m \cdot g}{A}$

b) Chemisches Gleichgewichtsbedingung für Komponente K:  $\mu'_K = \mu''_K$

c) Die Gleichgewichtsbedingung für die Komponente U erfordert:  $\mu'_U = \mu''_U$

Falls sich U nicht in der Flüssigkeit löst, gilt:  $\mu'_U = -\infty$ . In der Gasphase ist aber  $\mu'_U \neq -\infty$ , so dass die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllbar ist, falls  $n'_U = 0$ . Stoffe sind höchstens schwerlöslich, nie jedoch bleibt ein Stoffübergang zwischen den Phasen gänzlich aus.

d) Die Fundamentalgleichung für die Freie Enthalpie lautet:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j, j \neq i}$$

Vergleich mit dem vollständigen Differential liefert:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j, j \neq i} \stackrel{\text{def.}}{=} v_{i,m} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i}$$

Bei idealen Gasen gilt für die partiellen molaren Volumina, dass diese den molaren Volumina gleich sind:

$$v_{m_i} \equiv v_{i,m} = \frac{\mathcal{R} T}{p}$$

Die Aussage gilt offensichtlich für jede Komponente  $i$ .  $\Rightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i} = v_{i,m} \stackrel{\text{iG}}{=} \frac{\mathcal{R} T}{p}$

e) Damit gilt für das Chemische Potential in der Gasmischung:  $\mu''_K = \mu''_{K^*}(T, p) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right)$

f) In diesem zweiphasigen System gelten die Gleichgewichtsbedingungen

$$T' = T'' = T, \quad p' = p'' = p_K^*(T)$$

und für die Komponente K mit Partialdruck  $p_K$ :

$$\text{GGB}_1 \quad \mu_K^*(T, p) = \mu''_{K^*}(T, p) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right)$$

Wir wollen über das Verhältnis  $p_K/p_K^*$  eine Aussage machen.<sup>1</sup> Um  $p_K^*$  ins Spiel zu bringen, können wir das Zweiphasengleichgewicht für die reine Substanz K betrachten. Hier gilt:

$$\text{GGB}_2 \quad \mu_K^*(p_K^*, T) = \mu''_{K^*}(p_K^*, T)$$

<sup>1</sup>Um  $p_K^*$  ins Spiel zu bringen könnte man mit

$$\left( \frac{\partial \mu_K}{\partial p} \right)_T = v_{K,m} \Rightarrow \int_{p_K^*}^p d\mu_K \stackrel{T}{=} \int_{p_K^*}^p v_{K,m} dp$$

und

$$\mu_K^*(p_K^*, T) = \mu''_{K^*}(p_K^*, T)$$

folgende Umstellung probieren

$$\mu_K^*(p, T) - \mu_K^*(p_K^*, T) - (\mu''_{K^*}(p, T) - \mu''_{K^*}(p_K^*, T)) = \int_{p_K^*}^p (v'_{K,m} - v''_{K,m}) dp = \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right)$$

und wegen

$$v'_{K,m} \ll v''_{K,m}$$

$$\int_{p_K^*}^p v''_{K,m} dp \approx \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right)$$

schreiben. Mit der Gasgleichung erhält man dann aber

$$\int_{p_K^*}^p v''_{K,m} dp = \int_{p_K^*}^p \frac{\mathcal{R} T}{p'} dp' = \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right) = \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right)$$

Ferner gilt in der Gasphase:

$$\mu_K^{II*}(p_K^*, T) = \mu_K^{II*}(p, T) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K^*}{p} \right)$$

Jetzt lässt sich  $\mu_K^{II*}(p, T)$  eliminieren:

$$\mu_K^{II*}(p, T) = \mu_K^{II*}(p_K^*, T) - \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K^*}{p} \right) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \right)$$

Nach Umstellen folgt mit GGB<sub>2</sub>

$$\Rightarrow \mu_K^{II*}(p, T) - \mu_K^{II*}(p_K^*, T) = \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p} \frac{p}{p_K^*} \right) = \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_K}{p_K^*} \right) \quad (*)$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials lautet mit dem partiellen molaren Volumen  $v_{K,m}$  allgemein:

$$\left( \frac{\partial \mu_K'}{\partial p} \right)_T = v_{K,m}$$

Für die reine inkompressible Flüssigkeit entsprechend:

$$\left( \frac{\partial \mu_K^{I*}}{\partial p} \right)_T = v_{K,m}' = v_{m,K}' = const$$

Wir erhalten also:

$$\mu_K^{I*}(p, T) - \mu_K^{I*}(p_K^*, T) = (p - p_K^*) v_{m,K}'$$

und damit

$$(p - p_K^*) \frac{v_{m,K}'}{\mathcal{R} T} = \ln \left( \frac{p_K}{p_K^*} \right)$$

bzw.

$$\frac{p_K}{p_K^*} = \exp \left( \frac{v_{m,K}'}{\mathcal{R} T} (p - p_K^*) \right)$$

Da bei Beimischung einer Komponente U  $p > p_K^*$  ist, folgt, dass der Dampfdruck in der Gasphase gegenüber dem reinen System erhöht ist<sup>2</sup>:

$$p_K > p_K^*$$

Interpretation des Ergebnisses:

Entwicklung des Druckes um denjenigen des reinen Systems  $p = p_K^* + p_U$  liefert für das Verhältnis  $p_K/p_K^*$ :

$$\frac{p_K}{p_K^*} > 1$$

Der Dampfdruck erhöht sich durch die Anwesenheit einer weiteren Komponente in der Gasphase.

---

und damit:

$$p_K = p_K^*$$

Dies ist offensichtlich zu restriktiv. Die Näherung führt offensichtlich zu einer Vernachlässigung der Mischungsentropie, was unzulässig ist, da es gegen den Zweiten Hauptsatz verstößt.

<sup>2</sup>der Exponentialausdruck hat die Struktur eines Boltzmann-Faktors. Im Exponenten steht ein Energieverhältnis, bei dem die Arbeit  $-v_{m,K}' (p_K^* - p)$  in Relation zur thermischen Energie  $\mathcal{R} T$  gesetzt wird.

2. Aufgabe (22[10+12] Punkte)

A)

a)

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad \text{mit } E = U + E_{\text{pot}} \approx U \quad \text{und } \dot{W} = \dot{W}^V = -p \dot{V}$$

Der Vorgang verläuft isobar mit  $p = p_u + \frac{mg}{A}$ :

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - p (V_2 - V_1) \quad \text{bzw. mit } p_2 = p_1 = p: \quad H_2 - H_1 = Q_{12}$$

b)

	Nebenbedingung	endotherm			exotherm		
Druckänderung $p_2 - p_1$		$> 0$	<u><math>= 0</math></u>	$< 0$	$> 0$	<u><math>= 0</math></u>	$< 0$
Reaktionsenthalpie $H_2 - H_1$		<u><math>\geq 0</math></u>	$= 0$	$< 0$	$> 0$	$= 0$	<u><math>\leq 0</math></u>
übertragene Wärme $Q_{12}$	Reaktion isotherm	<u><math>\geq 0</math></u>	$= 0$	$< 0$	$> 0$	$= 0$	<u><math>\leq 0</math></u>
Temperaturänderung $T_2 - T_1$	Reaktion adiabatisch	$> 0$	$= 0$	<u><math>\leq 0</math></u>	<u><math>\geq 0</math></u>	$= 0$	$< 0$

B)

a) siehe Abbildung

b) Die Fundamentalgleichung für die Freie Enthalpie lautet:

$$dG = +Vdp - SdT + \sum_{J=A}^K \mu_J dn_J \quad \text{mit } \mu_J = \left( \frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{I \neq J}}$$

Für eine isotherme Zustandsänderung bei konstantem Druck folgt:

$$dG = \sum_{J=A}^K \mu_J dn_J$$

Ferner gilt wegen für Bruttoreaktionsgleichungen allgemein

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \dots = \frac{dn_K}{\nu_K} = d\xi.$$

Damit wird

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{J=A}^K \mu_J \nu_J$$

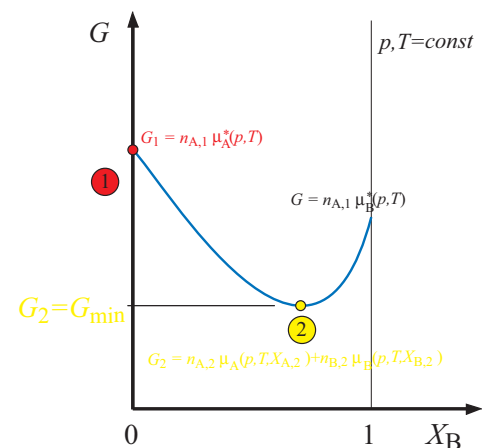
Im Gleichgewicht ist das System im Mittel stationär  $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0$ , so dass die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{J=A}^K \nu_J \mu_J = 0 \quad (1)$$

gilt. Im speziellen Fall der Isomerisierungsreaktion also:  $\mu_A - \mu_B = 0$

c) Das Chemische Potential wird für den vorliegenden Fall als Funktion von Temperatur und Druck und der Zusammensetzung formuliert. Daher folgt:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B}$$



d) Die Chemischen Potentiale lassen sich aus den reinen Komponenten bestimmen

$$\mu_J(p^\circ, T, n_A, n_B, \dots, n_K) = \mu_J^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_J$$

Damit folgt mit (1):

$$\sum_{J=A}^K \nu_J (\mu_J^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_J) = 0$$

Der Zahlenwert

$$\tilde{K} = - \sum_{J=A}^K \nu_J \mu_J^*(p^\circ, T)$$

bestimmt die Gleichgewichtskonstante  $K$  und ist aus den Stoffwerten der reinen Komponenten bei Standarddruck und der Systemtemperatur bestimmbar. Er hängt mit der üblichen Definition der Gleichgewichtskonstanten wie folgt zusammen<sup>3</sup>:

$$\tilde{K} = \mathcal{R} T \ln K \quad \text{oder} \quad K = \exp\left(\frac{\tilde{K}}{\mathcal{R} T}\right) = \exp\left(\frac{- \sum_{J=A}^K \nu_J \mu_J^*(p^\circ, T)}{\mathcal{R} T}\right)$$

Für die Isomerisierungsreaktion ergibt sich der Zahlenwert aus

$$K = \exp\left(\frac{- (\mu_B^*(p^\circ, T) - \mu_A^*(p^\circ, T))}{\mathcal{R} T}\right).$$

e) Für ideale Gase gilt  $\Delta\mu_J = \mathcal{R} T \ln\left(\frac{p_J}{p^\circ}\right)$  mit  $\frac{p_J}{p^\circ} = \frac{p_J}{p} \frac{p}{p^\circ} = X_J \frac{p}{p^\circ}$ . Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante auch der Ausdruck

$$K = \prod_{J=1}^K \left(\frac{X_J p}{p^\circ}\right)^{\nu_J}$$

Für die Isomerisierungsreaktion folgt im Gleichgewicht, Zustand 2:

$$K = \left(\frac{X_{A,2} p}{p^\circ}\right)^{-1} \left(\frac{X_{B,2} p}{p^\circ}\right)^{+1} = \frac{X_{B,2}}{X_{A,2}} \quad (2)$$

Die Bruttoreaktion sagt aus, dass bezüglich der Mengen

$$d\dot{n}_A = -d\dot{n}_B,$$

gilt. Integration liefert mit den Anfangsbedingungen:

$$n_A - n_{A,1} = - (n_B - n_{B,1}) = -n_B$$

Damit ergeben sich die Molenbrüche im Gleichgewicht:

$$X_{A,2} = \frac{n_{A,2}}{n_{A,2} + n_{B,2}} = \frac{n_{A,1} - n_B}{n_{A,1} - n_B + n_B} = \frac{n_{A,1} - n_B}{n_{A,1}} = 1 - \frac{n_B}{n_{A,1}} = 1 - X_{B,2}$$

und somit mit (2)

$$K = \frac{X_{B,2}}{1 - X_{B,2}} \Rightarrow X_{B,2} = \frac{K}{1 + K} < 1! \quad \left( X_{A,2} = \frac{1}{1 + K} < 1! \right)$$

f) In (2) taucht das Druckverhältnis  $p/p^\circ$  nicht mehr auf, da es sich um eine äquimolare Reaktion handelt. Die Höhe des Druckes bestimmt nicht die Gleichgewichtszusammensetzung.

<sup>3</sup>Im Zusammenhang zwischen  $\tilde{K}$  und  $K$  wird Bezug genommen auf die Abhängigkeit des Chemischen Potentials  $\Delta\mu_J$  von der Zusammensetzung und der Temperatur (siehe Unterpunkt e) der Aufgabenstellung).

### 3. Aufgabe (18 Punkte)

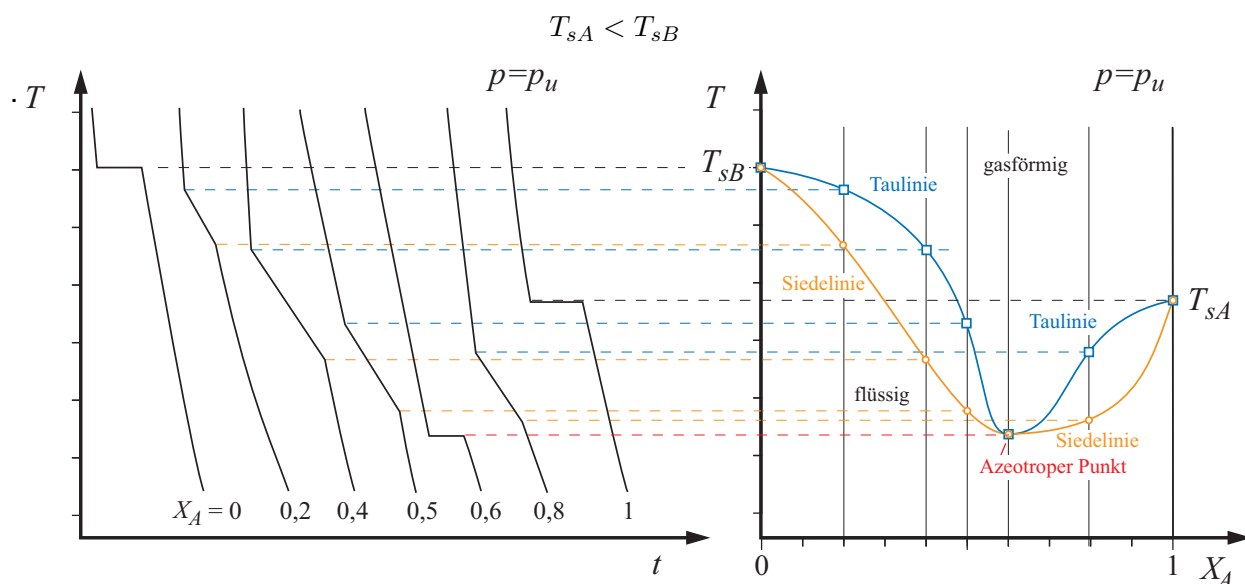
Aa) Wenn Kondensation einsetzt wird zusätzlich Kondensationswärme frei, die die Abkühlrate  $dT/dt$  verringert. Bei reinen Stoffen ändert sich beim Abkühlen die Zusammensetzung nicht. Bevor die Temperatur weiter fällt muss deshalb erst die gesamte Kondensationswärme abgeführt werden  $\rightarrow$  waagerechte Tangente.

Handelt es sich um Gemische, so verschiebt sich bei unterschiedlichen Siedetemperaturen der reinen Komponenten die Siedetemperatur entsprechend der Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase  $\rightarrow$  unstetiger Verlauf der Abkühlrate ohne waagerechte Tangente.

(Falls für eine Gemisch wieder eine waagerechte Tangente in den Abkühlkurven gemessen wird, deutet dies auf einen azeotropen Punkt hin, bei dem die Zusammensetzung von Gasphase und Flüssigphase beim Kondensieren gleich sind (hier für  $X_A = 0.6$ ).

Ab), Ac) siehe Abbildung

Ad) Die Komponente A ist leichter flüchtig, da sie die tiefere Siedetemperatur besitzt:



Ba) Aus  $n_A/n_B = 3/7$  ergibt sich ein Molenbruch von

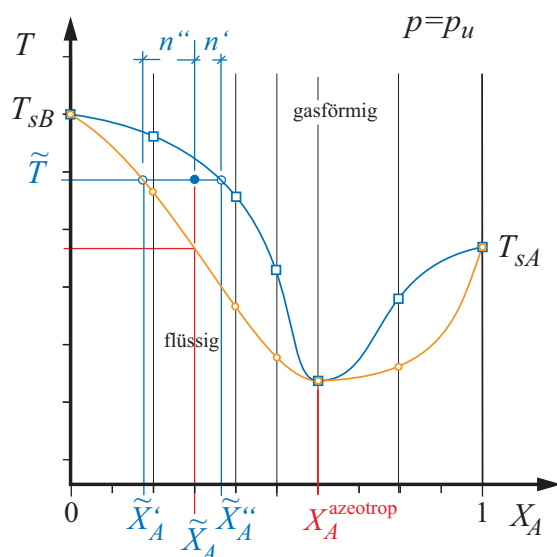
$$X_A = \frac{n_A/n_B}{n_A/n_B + 1} = 3/10.$$

Bb) siehe Abbildung

Bc) siehe Abbildung. Nach dem Hebelgesetz gilt:

$$\frac{n'_G}{n''_G} = \frac{X''_G - X_G}{X_G - X'_G}$$

Bd) Nein. Wegen des azeotropen Punktes kann für das gegebene Ausgangsgemisch  $X_G < X_A^{\text{azeotrop}}$  eine maximale Anreicherung auf die Konzentration am azeotropen Punkt erreicht werden, die in diesem Fall bei  $X_A^{\text{azeotrop}} = 0,6$  liegt.



#### 4. Aufgabe (22 Punkte)

Aa) siehe Diagramm

Ab)

$$\eta_{sD} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2^*} - h_1} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_{2^*} - \vartheta_1} \Rightarrow \vartheta_2 = \vartheta_1 + \eta_{sD} (\vartheta_{2^*} - \vartheta_1)$$

$$s_{2^*} = s_1 \Rightarrow c_p \ln(T_{2^*}/T_1) = R \ln(p_2/p_1)$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 + \eta_{sD} T_1 \left( (p_2/p_1)^{R/c_p} - 1 \right)$$

Ac)  $h_t = \text{const}$ :  $h_1 + c_1^2/2 = h_2 + c_2^2/2$

$$\Rightarrow c_2 = \sqrt{c_1^2 + 2c_p(\vartheta_1 - \vartheta_2)}, \quad c_1 = \frac{\dot{m} R T_1}{p_1 A}$$

Ad) Schubkraft aus Impulsbilanz an der Düse

$$F_S = \dot{m} (c_2 - c_1) - (p_1 - p_2) A = \dot{m} c_1 (c_2/c_1 - 1) - (p_1 - p_2) A$$

$$P_S = c_0 F_S$$

Ae)  $\dot{E}_V = T_u \dot{S}_{\text{irr}}$

$$\frac{dS}{dt} = 0 = \dot{m} (s_1 - s_2) + \dot{S}_{\text{irr}} \Rightarrow \dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m} (s_2 - s_1)$$

$$\dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m} (c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(p_2/p_1))$$

Ba) siehe Diagramm

Bb)  $\dot{H}_{1,1'} = \dot{m} \Delta h$

$$\Delta h = \Delta h_t = 1/2 c_1^2 \left( (c_1'^2/c_1^2 - 1) \right) + c_p T_1 \left( (T_1'/T_1 - 1) \right)$$

$$c_1'/c_1 = \rho_1/\rho_1' = T_1'/T_1$$

$$\Delta h = \frac{1}{2} c_1^2 \left( (T_1'/T_1)^2 - 1 \right) + c_p T_1 \left( (T_1'/T_1 - 1) \right)$$

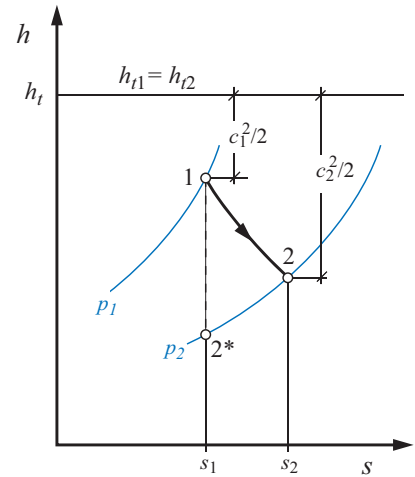
Bc)  $\Delta P_S' = c_0 (F_S' - F_S) = \dot{m} c_0 (c_2' - c_2)$

$$c_2' = \sqrt{c_1'^2 + 2c_p (T_1' - T_2')} \quad \text{mit} \quad \frac{T_2'}{T_1'} = 1 + \eta_{sD} \left( (p_2/p_1)^{R/c_p} - 1 \right)$$

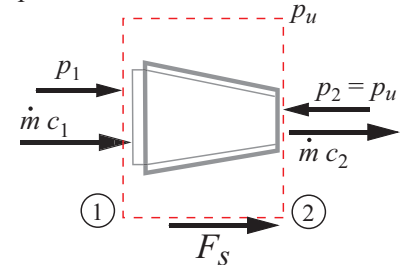
$$\Delta E_V = T_u (s_2' - s_1 - (s_2 - s_1)) = T_u (s_2' - s_2)$$

$$= T_u c_p \left( \ln(T_2'/T_1) - \ln(T_2/T_1) \right)$$

$$\frac{T_2'}{T_1} = \frac{T_2'}{T_1'} \frac{T_1'}{T_1}$$



Impulsbilanz



Entropiebilanz

