

Musterlösung F18

Aufgabe 1 F18 Teile A,B und C (9 + 9 + 6 Punkte)

A) a) Die Fundamentalgleichung für die molare Freie Enthalpie lautet:

$$dg = -s dT + v dp$$

b) Aus dem Vergleich der Fundamentalgleichung mit dem totalen Differential der molaren Freien Enthalpie $g = g(T, p)$ in natürlichen Variablen

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T dv_m$$

folgt

$$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad +v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T.$$

Die Gleichheit der gemischten Ableitungen liefert die Maxwell-Relation

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

c) Die Fundamentalgleichung der molaren Entropie lautet

$$T ds = dh - v dp.$$

Wird sowohl s als auch h als Funktion von T und p aufgefasst, lauten deren totale Differentiale

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{und} \quad dh = \left(\frac{\partial h_m}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h_m}{\partial p}\right)_T dp.$$

Eingesetzt liefert das

$$T \left(\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \right) = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp - v dp.$$

Da dT und dp unabhängig voneinander sind, müssen die Beziehungen

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v$$

gelten. Letzteres ist der gesuchte Zusammenhang.

Alternativen:

- Die partielle Ableitung des Zusammenhangs $s = \frac{h - g}{T}$ liefert sofort

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \right),$$

wobei noch $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v$ gilt.

- Die partielle Ableitung der Fundamentalgleichung $ds = \frac{dh - v dp}{T}$ liefert sofort

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v \right).$$

B) a) Die Definition lautet:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$

b) Mit der Rechenregel

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \left(\frac{\partial p}{\partial h} \right)_T = -1$$

und der Definition der Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

ergibt sich

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T.$$

Mit A)b) folgt weiter

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right)$$

und mit der Maxwell-Relation aus A)a)

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right)$$

c) Beim Durchströmen der eingebauten Drossel soll im Gegenstromwärmetauscher die Temperatur abnehmen:

$$dT < 0$$

Da die Drossel einen Druckverlust erzeugt $dp < 0$, muss für den Joule-Thomson-Koeffizient

$$\mu_{JT} > 0$$

gelten.

d) Beispiel van-der-Waals-Gas:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

Dies liefert mit der Ableitung

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

den Ausdruck

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{-\frac{2a}{v^3} (v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2} \right)} = \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}.$$

Der Joule-Thomson-Koeffizient lautet

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{RT}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} - v \right) = \frac{1}{c_p} \left(\frac{\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} - v \right) = \frac{1}{c_p} \left(\frac{-pb + \frac{2a}{v} - \frac{3ab}{v^2}}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right).$$

Für einen funktionierenden Linde-Prozess muss $dT < 0$ sein. Im Gegenstromwärmetauscher mit $dp < 0$ ergibt sich für den Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{-pb + \frac{2a}{v} - \frac{3ab}{v^2}}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right) > 0.$$

Wir untersuchen dies für einfachere Modelle:

1. Voraussetzung $a = 0, b \neq 0$:

$$\frac{-pb}{p} > 0 \quad \Rightarrow \quad b < 0$$

Mit dem Realgasmodell

$$p(v - b) = RT \quad \text{mit} \quad b = \text{const} < 0$$

ist ein Kandidat gefunden.¹⁾

2. Die Forderung $a \neq 0, b = 0$ führt auf

$$\frac{\frac{2a}{v}}{p - \frac{a}{v^2}} > 0.$$

Dies erfordert eine weitere Fallunterscheidung:

2.1 Die Voraussetzung $\frac{a}{v^2} < p$ liefert $a > 0$.

2.2 Die Voraussetzung $\frac{a}{v^2} > p$ liefert, da $p > 0$ sein muss, eine widersprüchliche Bedingung $a < 0$.

Ein weiterer Kandidat für ein geeignetes Realgasmodell ist demnach

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) v = RT \quad \text{mit} \quad a = \text{const} > 0.$$

¹⁾Die übliche Interpretation des Parameters b als Kovolumen erfordert $b > 0$ im Widerspruch zu dem hier vorgeschlagenen Modell. Nichtsdestoweniger mag ein Kurvenfit der Kurven im p, v, T -Diagramm auch mit Werten $b < 0$ in bestimmten Bereichen gut wiedergegeben werden.

C a) Thermodynamische Zustandsgrößen sind homogen vom Grade 1 in extensiven Variablen und homogen vom Grade 0 von intensiven Zustandsgrößen.

Angewandt auf die gegebene Funktion $U(p, T, n_1, \dots, n_k)$ bedeutet dies:

$$U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

Partielle Ableitung von linker und rechter Seite nach λ liefert:

$$\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda n_i)} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} \frac{\partial(\lambda n_i)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda n_i)} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} n_i \stackrel{!}{=} U(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

Dies muss auch für $\lambda = 1$ richtig sein. Daher erhält man

$$U(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} n_i = \sum_{i=1}^k u_{i,m} n_i$$

Die μ_i , $i = 1, \dots, k$ sind hier deshalb als folgende partiell molare Größen definiert

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} = u_{i,m}, \quad i = 1, \dots, k$$

und deshalb mit der partiell molaren Inneren Energie $u_{i,m}$ der Komponenten identisch.

Analog ergibt sich für $H(S, p, n_1, \dots, n_k)$, da S eine extensive Zustandsvariable ist, aus dem Euler-Theorem

$$H(S, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{T, n_i} S + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j, j \neq i} n_i$$

Damit gilt:

$$\tilde{\mu}_i(S, T, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j, j \neq i}, \quad i = 1, \dots, k$$

Es ist aber auch

$$H = U + pV,$$

so dass

$$H(S, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{T, n_i} S + \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i(S, p, n_1, \dots, n_k) n_i = U + pV = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} n_i + pV.$$

Es ist ferner

$$dH = T dS + V dp + \sum \mu_i dn_i,$$

wobei

$$\left(\frac{\partial H(S, P, n_1, \dots, n_k)}{\partial S} \right)_{p, n_i} = T$$

gilt, so dass

$$H(S, p, n_1, \dots, n_k) = T S + \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i(S, p, n_1, \dots, n_k) n_i = U + pV.$$

b) Aus dem Obigen folgt

$$\mu_i \equiv u_{i,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} \quad \text{und} \quad \tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j, j \neq i} \quad i = 1, \dots, k.$$

Aufgabe 2 F18 (ca. 28 Punkte)

a), b), c) Siehe obere Abbildung.

d) Es gilt für $0 \leq X'_A \leq 1$, falls A das Gelöste $X'_A \ll 1$ ist, das Henrysche Gesetz. Daraus folgen die Bedingungen

$$(1) \quad p(T, X'_A; a_0, \dots, a_3) \Big|_{X'_A=0} = 0 = a_0$$

$$(2) \quad \frac{dp}{dX'_A} \Big|_{X'_A=0} = K_A = a_1$$

Für $X'_A \rightarrow 1$ gilt das Raoult'sche Gesetz mit den Bedingungen

$$(3) \quad p(T, X'_A; a_0, \dots, a_3) \Big|_{X'_A=1} = p_A^* = a_0 + a_1 + a_2 + a_3$$

$$(4) \quad \frac{dp}{dX'_A} \Big|_{X'_A=1} = p_A^* = a_1 + 2a_2 + 3a_3.$$

Dies sind vier Gleichungen für die vier unbekannt Koeffizienten des Modellansatzes.

Analog gilt für den Dampfdruck der Komponente B

$$(1) \quad p(T, X'_B; a_0, \dots, a_3) \Big|_{X'_B=0} = 0 = b_0$$

$$(2) \quad \frac{dp}{dX'_B} \Big|_{X'_B=0} = K_B = b_1$$

$$(3) \quad p(T, X'_B; a_0, \dots, a_3) \Big|_{X'_B=1} = p_B^* = b_0 + b_1 + b_2 + b_3$$

$$(4) \quad \frac{dp}{dX'_B} \Big|_{X'_B=1} = p_B^* = b_1 + 2b_2 + 3b_3.$$

e) Das Daltonsche Gesetz fordert $p = p_A + p_B$. Der Siededruck ergibt sich daher mit $X'_B = 1 - X'_A$ zu

$$\tilde{p} = \tilde{p}_A + \tilde{p}_B \left[= a_1 \tilde{X}'_A + a_2 \tilde{X}'_A{}^2 + a_3 \tilde{X}'_A{}^3 + b_1 (1 - \tilde{X}'_A) + b_2 (1 - \tilde{X}'_A)^2 + b_3 (1 - \tilde{X}'_A)^3 \right].$$

f) Nach dem Daltonschen Gesetz gilt ferner $\tilde{p}_A = X''_A \tilde{p}$. Daraus ergibt sich

$$\tilde{X}''_A = \frac{\tilde{p}_A}{\tilde{p}_A + \tilde{p}_B} \left[= \frac{a_1 \tilde{X}'_A + a_2 \tilde{X}'_A{}^2 + a_3 \tilde{X}'_A{}^3}{a_1 \tilde{X}'_A + a_2 \tilde{X}'_A{}^2 + a_3 \tilde{X}'_A{}^3 + b_1 (1 - \tilde{X}'_A) + b_2 (1 - \tilde{X}'_A)^2 + b_3 (1 - \tilde{X}'_A)^3} \right].$$

g) Siehe Abbildungen.

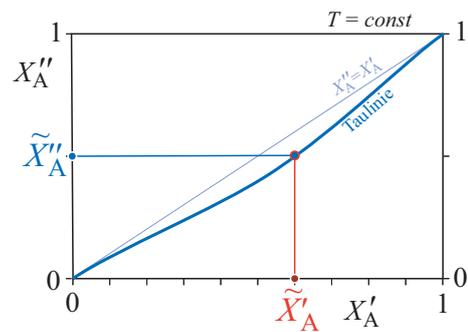
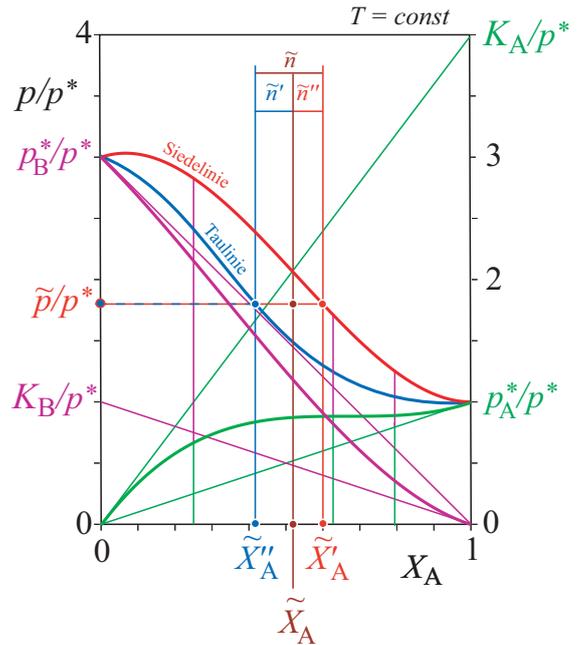
h) Die Stoffmengenbilanzen liefern

$$\tilde{n} = \tilde{n}' + \tilde{n}'' \quad \text{und} \quad \tilde{X}_A n = \tilde{X}'_A \tilde{n}' = \tilde{X}''_A \tilde{n}''.$$

Daraus ergibt sich das Gesetz der abgewandten Hebelarme

$$\frac{\tilde{n}'}{\tilde{n}''} = \frac{\tilde{X}_A - \tilde{X}''_A}{\tilde{X}'_A - \tilde{X}_A} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\tilde{n}'}{\tilde{n}''} = \frac{\tilde{X}_A - \tilde{X}''_A}{\tilde{X}'_A - \tilde{X}_A}.$$

i) Siehe obere Abbildung.



Aufgabe 3 F18 (Teile A und B: 27 + 19 Punkte)

A)

a) Die Elementenbilanz verlangt:

$$\left. \begin{array}{l} \nu'_a \text{O} \rightarrow \nu''_b \text{O}_2 \Rightarrow \nu'_a = 2 \nu''_b \stackrel{!}{=} 2 \\ \nu'_a \text{Ma} \rightarrow \nu''_a \text{Ma} \Rightarrow \nu''_a = \nu'_a = 2 \nu''_b = 2 \\ \nu'_b \text{Mb} \rightarrow \nu''_b \text{Mb} \Rightarrow \nu'_b = \nu''_b = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow 2 \text{MaO} + \text{Mb} \rightleftharpoons 2 \text{Ma} + 1 \text{MbO}_2$$

b) Es gilt:

$$\Delta_r h_{m,a}^\circ = h_{m,\text{MaO}}^\circ - \overset{0}{h}_{m,\text{Ma}}^\circ - \frac{1}{2} \overset{0}{h}_{m,\text{O}_2}^\circ \Rightarrow h_{m,\text{MaO}}^\circ = \Delta_r h_{m,a}^\circ = -1 h_m^\circ$$

$$\Delta_r h_{m,b}^\circ = h_{m,\text{MbO}_2}^\circ - \overset{0}{h}_{m,\text{Mb}}^\circ - \frac{1}{2} \overset{0}{h}_{m,\text{O}_2}^\circ \Rightarrow h_{m,\text{MbO}_2}^\circ = \Delta_r h_{m,b}^\circ = -3 h_m^\circ$$

c) Es ist (Red) = -2 · (a) + 1 · (b). Also folgt:

$$\Delta_r h_{\text{Red}}^\circ = -2 \Delta_r h_{m,a}^\circ + \Delta_r h_{m,b}^\circ = (-2 \cdot (-1) + (-3)) h_m^\circ = -1 h_m^\circ$$

d) Es gilt:

$$\Delta_r s_{m,a}^\circ = s_{m,\text{MaO}}^\circ - s_{m,\text{Ma}}^\circ - \frac{1}{2} s_{m,\text{O}_2}^\circ \Rightarrow \Delta_r s_{m,a}^\circ = (3 - 2 - \frac{1}{2} \cdot 4) s_m^\circ = -1 s_m^\circ$$

$$\Delta_r s_{m,b}^\circ = s_{m,\text{MbO}_2}^\circ - s_{m,\text{Mb}}^\circ - s_{m,\text{O}_2}^\circ \Rightarrow \Delta_r s_{m,b}^\circ = (2 - 6 - 4) s_m^\circ = -8 s_m^\circ$$

e) Es ist wieder (Red) = -2 · (a) + 1 · (b). Also folgt:

$$\Delta_r s_{\text{Red}}^\circ = -2 \Delta_r s_{m,a}^\circ + \Delta_r s_{m,b}^\circ = (-2 \cdot (-1) + (-8)) s_m^\circ = -6 s_m^\circ$$

f) Es ist $\Delta_r g_m^\circ = \Delta_r h_m^\circ - T \Delta_r s_m^\circ$. Damit ergibt sich:

$$\Delta_r g_{m,a}^\circ = \Delta_r h_{m,a}^\circ - T^\circ \Delta_r s_{m,a}^\circ = (-1 - (-1)) h_m^\circ = 0 h_m^\circ$$

$$\Delta_r g_{m,b}^\circ = \Delta_r h_{m,b}^\circ - T^\circ \Delta_r s_{m,b}^\circ = (-3 - (-8)) h_m^\circ = 5 h_m^\circ$$

$$\Delta_r g_{m,\text{Red}}^\circ = \Delta_r h_{m,\text{Red}}^\circ - T^\circ \Delta_r s_{m,\text{Red}}^\circ = (4 - (-6)) h_m^\circ = +10 h_m^\circ$$

| Reaktion | (a) | (b) | (Red) |
|----------|-----|-----|-------|
| exotherm | 1 | 1 | 1 |
| exotrop | 1 | 1 | 1 |
| exergon | 0 | 0 | 0 |

g) Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g_{m,\text{Red}}^\circ}{RT}\right) \stackrel{\Delta_r g_{m,\text{Red}}^\circ > 0}{<} 1.$$

Das Gleichgewicht liegt daher auf der linken Seite der Reduktionsreaktion (Red). Das Metall Ma wird also oxidiert und ist damit das unedlere.

h) Hilfsblatt für die Skizzen zu h)¹)

Enthalpiedaten:

Geg.:

$$\Delta_r h_{m,a}^\circ = -1 h_m^\circ$$

$$\Delta_r h_{m,b}^\circ = -3 h_m^\circ$$

Ergebnis aus b) und c):

$$h_{m,\text{MaO}}^\circ = -1 h_m^\circ$$

$$h_{m,\text{MbO}_2}^\circ = -3 h_m^\circ$$

$$\Delta_r h_{m,\text{Red}}^\circ = -1 h_m^\circ$$

Entropiedaten:

$$s_{m,\text{Ma}}^\circ = +2 s_m^\circ$$

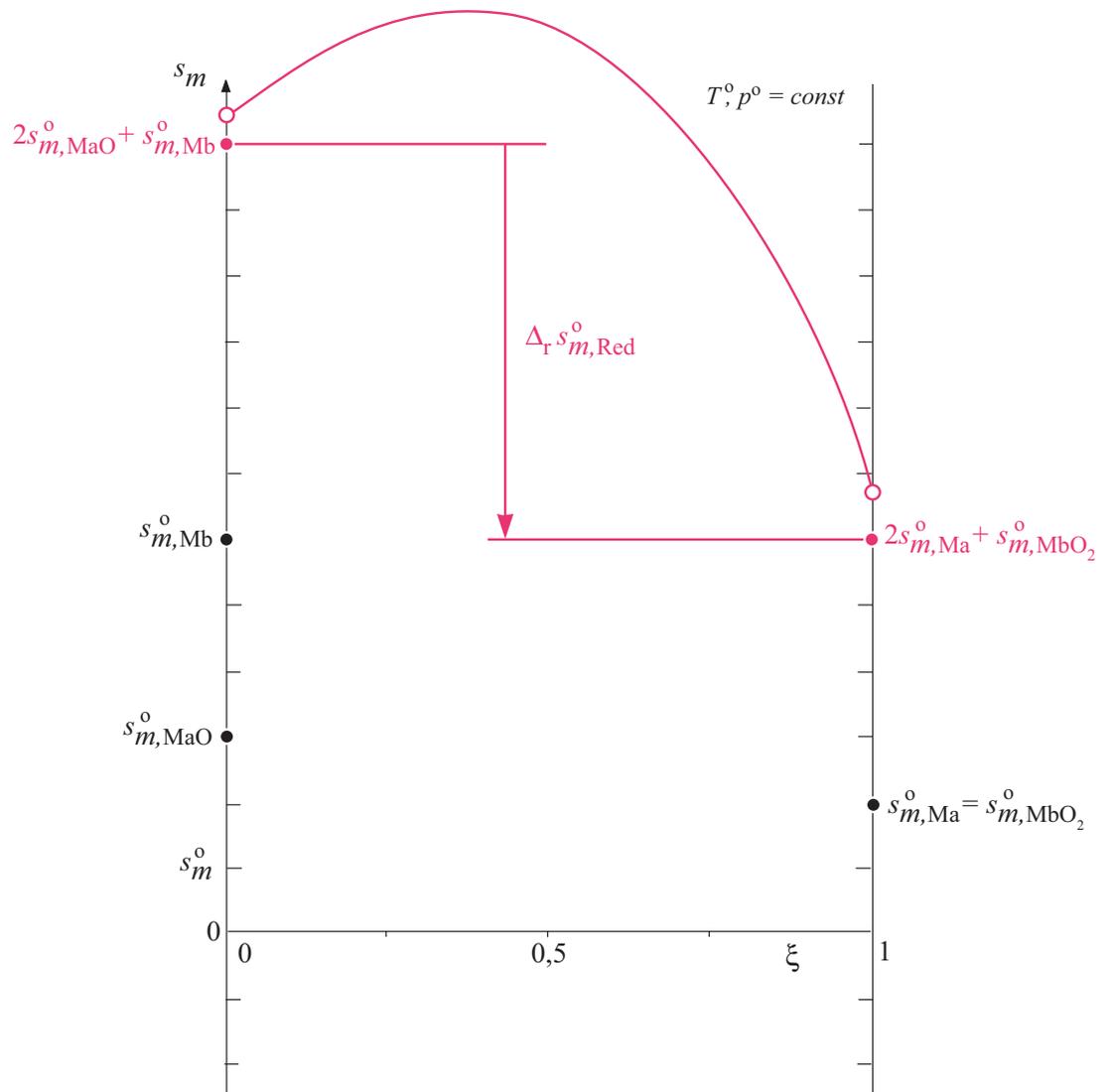
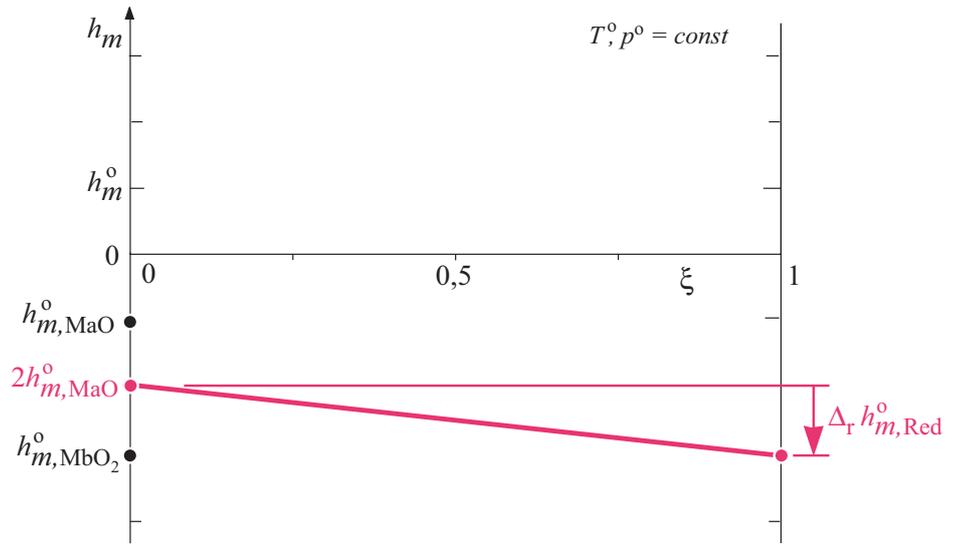
$$s_{m,\text{MaO}}^\circ = +3 s_m^\circ$$

$$s_{m,\text{Mb}}^\circ = +6 s_m^\circ$$

$$s_{m,\text{MbO}_2}^\circ = +2 s_m^\circ$$

Ergebnis aus d) und e):

$$\Delta_r s_{m,\text{Red}}^\circ = -6 s_m^\circ$$



B)

a) Definition: $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r g_m^\circ}{\mathcal{R}T}\right)$

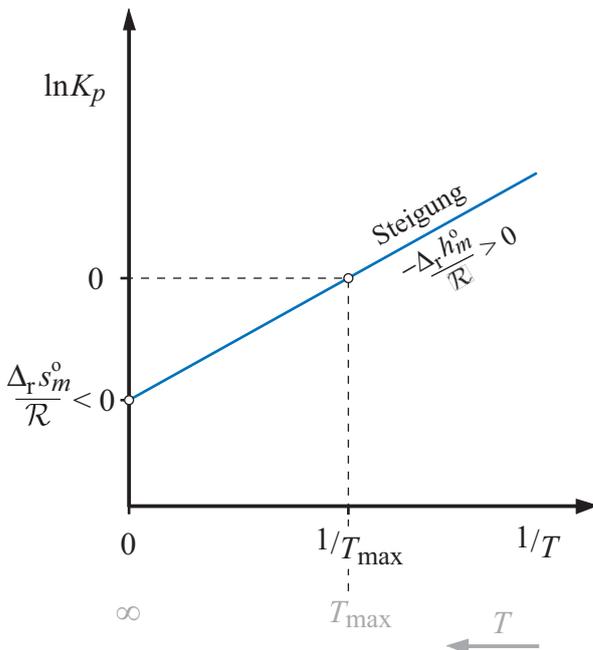
b) Bedingung: $K_p \leq 1 \Leftrightarrow -\Delta_r g_m^\circ = -\Delta_r h_m^\circ + T \Delta_r s_m^\circ \leq 0$

$$\Rightarrow T \geq \frac{-\Delta_r h_m^\circ}{-\Delta_r s_m^\circ} = T_{\max}$$

c) Es ist $\ln K_p = -\frac{\Delta_r g_m^\circ}{\mathcal{R}T} = -\frac{\Delta_r h_m^\circ}{\mathcal{R}} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r s_m^\circ}{\mathcal{R}}$.

Dies ist eine Gerade im $\ln K_p, 1/T$ -Diagramm mit der Steigung $-\frac{\Delta_r h_m^\circ}{\mathcal{R}}$.

d) Siehe Abbildung.



e) Es ergibt sich aus der Geradengleichung im $\ln K_p, 1/T$ -Diagramm nach Entlogarithmieren der Zusammenhang

$$\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r h_m^\circ}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right).$$

Die Ausbeute wird für tiefere Temperaturen größer, da die Gleichgewichtskonstante des exothermen Prozesses mit abnehmender Temperatur größer wird (siehe $\ln K_p, 1/T$ -Diagramm).²⁾

f) Es gilt das Massenwirkungsgesetz

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\nu_C'' - \nu_A' - \nu_B'} \frac{X_C^{\nu_C''}}{X_A^{\nu_A'} X_B^{\nu_B'}} \quad \text{mit} \quad X_I = \frac{n_I}{n_A + n_B + n_C}, \quad I = A, B, C.$$

Für die Stoffmengen gilt ferner mit $dn_C = d\xi$:

$$n_I = n_{I,0} + \frac{\nu_I}{\nu_C} \xi_{\text{eq}}, \quad I = A, B, C,$$

wobei die Definition $\nu_I = \nu_I'' - \nu_I'$ genutzt wurde.

²⁾Dies steht in Einklang mit dem Prinzip von Le Châtelier: Eine Absenkung der Reaktionstemperatur wirkt der Temperaturerhöhung durch die exotherme Reaktion entgegen.

g) Die Reaktionsfortschrittsvariable ξ_{eq} wächst mit wachsendem $K = K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu'_A + \nu'_B - \nu''_C}$.

Falls $\nu''_C < \nu'_A + \nu'_B > 0$ liefert eine Druckerhöhung $p > p^\circ$ ein $K > K_p(T)$ und damit eine steigende Ausbeute an Substanz C. Im Falle $\nu''_C > \nu'_A + \nu'_B > 0$ sinkt die Ausbeute bei höherem Druck. Für $\nu''_C = \nu'_A + \nu'_B$ ist das Gleichgewicht druckunabhängig.

h) Bis Unterpunkt e) beruht die Lösung auf der allgemein gültigen Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

und der Definition der Gleichgewichtskonstanten laut a). Stoffgesetze sind dazu nicht erforderlich. Das Massenwirkungsgesetz in f) und g) jedoch benutzt zusätzlich das Stoffgesetz für ideale Gase, welches

$$\mu_i(p, T, n_1, \dots, n_k) = \mu_i^{*\circ} + \mathcal{R} T \ln \left(X_i \frac{p}{p^\circ} \right)$$

lautet.

Aufgabe 4 F18 (Teile A,B und C: 12 + 9 + 3 Punkte)

A)

a) Es gilt $\left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial p}\right)_{T, n_L, n_P} = \Delta v_m = 0$.

Da ferner $\Delta v_m = \Delta v_m^{\text{iL}} + v_m^{\text{ex}}$ ist, ergibt sich mit $\Delta V^{\text{iL}} = 0$ auch $V^{\text{ex}} = 0$

b) Es ist

$$(n_L + n_P) \left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial T}\right)_{p, n_L, n_P} = -\Delta S = \mathcal{R} (n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P)$$

Da ferner $\Delta S = \Delta S^{\text{iL}} + S^{\text{ex}}$ und $\Delta S^{\text{iL}} = -\mathcal{R} (n_L \ln X_L + n_P \ln X_P)$ ist, ergibt sich

$$S^{\text{ex}} = \Delta S - \Delta S_{\text{iL}} = -\mathcal{R} \left(n_L \ln \left(\frac{\phi_L}{X_L} \right) + n_P \ln \left(\frac{\phi_P}{X_P} \right) \right).$$

c) Es ist

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T \Delta S = (n_L + n_P) \Delta g_m + T \Delta S \\ &= \mathcal{R} T (n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P) + A n_L \Phi_B - \mathcal{R} T (n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P) = A n_L \Phi_B. \end{aligned}$$

Für exotherme Mischung gilt:

$$\Delta H < 0 \Leftrightarrow A < 0$$

d) Die Definition des Chemischen Potentials verlangt folgende Rechenoperation:

$$\Delta \mu_L = \left(\frac{\partial \left((n_L + n_P) \Delta g_m \right)}{\partial n_L} \right)_{p, T, n_P} \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial}{\partial n_L} \left(\mathcal{R} T (n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P) + A n_L \Phi_B \right) \right)_{p, T, n_P}$$

e) Es gilt $\Delta \mu = \Delta \mu^{\text{iL}} + \mu^{\text{ex}}$, so dass sich

$$\mu_L^{\text{ex}} = \Delta \mu_L - \mathcal{R} T \ln X_L = \mathcal{R} T \left(\ln \left(\frac{\phi_L}{X_L} \right) + \left(1 - \frac{v_{L,m}^*}{v_{P,m}^*} \right) \phi_P + A \phi_P^2 \right)$$

ergibt.

B)

a) Produktansatz: $\frac{\pi}{X_B} = \mathcal{R}^\alpha \cdot T^\beta \cdot v_{L,m}^{*\gamma}$

Bestimmung der Exponente aus Vergleich der Dimensionen im Produktansatzes:

$$\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \stackrel{!}{=} \left(\frac{\text{N m}}{\text{mol K}} \right)^\alpha \cdot \text{K}^\beta \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^\gamma$$

Dies ist erfüllt, falls:

$$\begin{aligned} \text{N:} \quad 1 &= \alpha \\ \text{K:} \quad 0 &= -\alpha + \beta \Rightarrow \beta = \alpha = 1 \\ \text{mol:} \quad 0 &= -\alpha - \gamma \Rightarrow \gamma = -\alpha = -1 \\ \text{m:} \quad -2\alpha &= \alpha + 3\gamma \Rightarrow \gamma = -1 \checkmark \end{aligned}$$

Dies liefert das van t'Hoffsche Gesetz $\pi = \frac{\mathcal{R}T}{v_{L,m}^*} X_P$.

b) Für Gleichgewicht gilt:

$$\mu_L^*(p, T) = \mu_L^{\text{il}}(p + \pi, T, n_L, n_P)$$

Es ist für die ideale Lösung

$$\mu_L^{\text{il}}(p + \pi, T, n_L, n_P) = \mu_L^*(p + \pi, T) + \mathcal{R}T \ln X_L = \mu_L^*(p, T) + \pi v_{L,m}^* + \mathcal{R}T \ln X_L$$

Damit folgt:

$$\pi = -\frac{\mathcal{R}T}{v_{L,m}^*} \ln X_L$$

c) Für die Polymerlösung gilt gleichfalls

$$\mu_L^*(p, T) = \mu_L(p + \pi, T, n_L, n_P)$$

mit

$$\begin{aligned} \mu_L(p + \pi, T, n_L, n_P) &= \mu_L^*(p + \pi, T) + \mathcal{R}T \left(\ln \phi_L + \left(1 - \frac{v_{L,m}^*}{v_{P,m}^*}\right) \phi_P + A \phi_P^2 \right) \\ &= \mu_L^*(p, T) + \pi v_{L,m}^* + \mathcal{R}T \left(\ln \phi_L + \left(1 - \frac{v_{L,m}^*}{v_{P,m}^*}\right) \phi_P + A \phi_P^2 \right) \end{aligned}$$

folgt:¹⁾

$$\pi = -\frac{\mathcal{R}T}{v_{L,m}^*} \left(\ln \phi_L + \left(1 - \frac{v_{L,m}^*}{v_{P,m}^*}\right) \phi_P + A \phi_P^2 \right) \quad \text{mit} \quad \phi_L = 1 - \phi_P$$

C) Dampfdruckosmometrie

¹⁾Bemerkung zur Anwendung:

Mit der Entwicklung des Logarithmus für kleine ϕ_P , $\ln(1 - \phi_P) = -\phi_P - \frac{1}{2} \phi_P^2$, folgt

$$\pi = \frac{\mathcal{R}T n_p}{V} + \frac{\mathcal{R}T \left(\frac{1}{2} - A\right) v_{P,m}^* n_p^2}{v_{L,m}^* V^2} = \frac{\mathcal{R}T}{v_m} + \frac{\mathcal{R}T \left(\frac{1}{2} - A\right) \frac{v_{P,m}^{*2}}{v_{L,m}^*}}{v_m^2}$$

Dies entspricht einer Virialentwicklung des osmotischen Druckes mit dem molaren Volumen $v_m = \frac{V}{n_P}$ mit dem Viralkoeffizienten

$$B = \mathcal{R}T \left(\frac{1}{2} - A \right) \frac{v_{P,m}^{*2}}{v_{L,m}^*}$$

Über dem Lösungstropfen auf dem Probenwiderstand W_1 ist der Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigt. Dies ist mit dem osmotischen Übergang von Lösungsmittel an den Tropfen Polymerlösung auf den Probenwiderstand W_1 verbunden.

Das Lösungsmittel kondensiert also auf dem Polymertropfen am Probenwiderstand W_1 und gibt seine Verdampfungswärme an diesen ab. Dadurch kommt es zu einer Temperaturerhöhung am Probenwiderstand, verbunden mit einer Änderung des Widerstands, die gemessen wird.

Führt man die Konzentration $c_P = \frac{m_P}{V}$ ein erhält man

$$\frac{\pi}{c_P} = \mathcal{R}T \frac{1}{M_P} + \frac{\mathcal{R}T \left(\frac{1}{2} - A\right) \frac{v_{P,m}^{*2}}{v_{L,m}^*}}{M_P^2} c_P .$$

Misst man für kleiner werdende Werte der Konzentration c_P den Osmotischen Druck, so liefert die Extrapolation der Messwerte $\frac{\mathcal{R}T}{c_P} \frac{\pi}{\pi}$ für $c_P \rightarrow 0$ ein Maß für die Molekülmasse des Polymers:

$$M_P = \lim_{c_P \rightarrow 0} \frac{\mathcal{R}T}{c_P} \frac{\pi}{\pi}$$

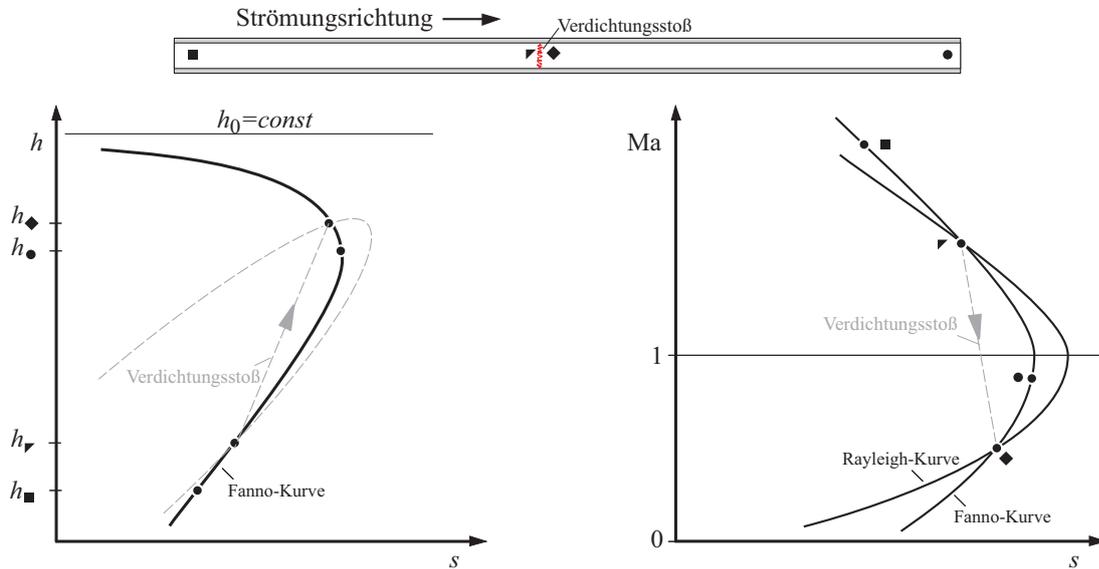
Das Verfahren wird Membranosmometrie genannt.

Aufgabe 5 (13 + 8 Punkte)

A)

a) siehe Abbildung - beide Kurven gelten für die gleiche Massenstromdichte $\mu = \rho c$.

Ab) und Ac)



zu b) Sowohl im Unterschall als auch im Überschall bedingt Reibung die Änderung der Enthalpie und der Strömungsgeschwindigkeit. In Strömungsrichtung steigt notwendigerweise dadurch die Entropie. Die betreffenden Zustandspunkte sind entsprechend anzuordnen.

Der Übergang von Überschall zu Unterschall ist nur durch einen Verdichtungsstoß zu erklären. Die Zustandspunkte sind in den Skizzen deshalb so angeordnet, dass die Entropie hinter dem Stoß (Unterschallast) größer ist als vor dem Stoß (Überschallast). Die beiden Schnittpunkte von Fanno- mit Rayleigh-Kurve müssen entsprechend angeordnet sein.

B)

$$a) \quad a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} \stackrel{pv^\kappa = \text{const}}{=} \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa RT(z)} \quad \text{mit} \quad T(z) = \frac{T_h - T_B}{h} z + T_B, \quad Ma = \frac{c}{\sqrt{\kappa RT_h}}$$

b) Adiabates System: $h_0 = c_p T_0 = \text{const}$

$$\Rightarrow T_0 = T_h \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} Ma^2\right)$$

Bc) Isentropes System: $pv^\kappa = p_0 v_0 = \text{const}$, $pv = RT$:

$$\Rightarrow p_0 = p_u \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} Ma^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}$$

Das adiabate System muss zusätzlich reibungsfrei sein, um isentrop zu sein. Entropieproduktion im Stoß widerspricht der Annahme der Isentropie.

d) Stöße treten nur im Überschall auf: $Ma > 1$.