

## Musterlösung SS13 Thermodynamik II

1. Aufgabe (14+14 Punkte)

A a) Aus Definition erhält man die differentielle Formulierung  $d\Omega = dA - \mu dn - n d\mu$

Mit der Definition  $A = U - TS$  und  $dA = dU - T dS - S dT$  gilt

$$d\Omega = dU - T dS - S dT - \mu dn - n d\mu$$

und wegen der Fundamentalgleichung

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu dn \\ \Rightarrow d\Omega &= -p dV - S dT - n d\mu \quad (\star) \end{aligned}$$

b) Mit  $A = U - TS$  und  $U = TS - pV + \mu n$  gilt sofort  $\Omega = -pV$ .

c) Aus dem vollständigen Differential ( $\star$ ) liest man die natürlichen Variablen  $V$ ,  $T$  und  $\mu$  für das Landau-Potential ab, und es für die folgenden partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -n$$

Bildet man die gemischten Ableitungen, so folgen die Maxwellrelationen zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

d) Da  $U$  eine extensive Funktion vom Grade 1 ist, gilt für beliebiges  $\lambda$ :

$$U(S, V, n) = \frac{d}{d\lambda} (\lambda U(S, V, n)) = \frac{d}{d\lambda} U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}\right)_{S,n} V + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda n)}\right)_{S,V} n$$

Setzt man darin im Speziellen  $\lambda = 1$  so folgt:

$$U(S, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} n$$

Damit wird aber auch

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn.$$

Dies vergleicht man mit der Fundamentalgleichung

$$dU = T dS - p dV + \mu dn = -S dT - p dV + \mu dn$$

und erhält

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} &= T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu. \\ \Rightarrow U(S, V, n) &= TS - pV + \mu n \end{aligned}$$

Alternative Lösungen:

1.

$$G = H - TS = U + pV - TS = \mu n \quad \Rightarrow \quad U = -pV + TS + \mu n$$

2. Aus Fundamentalgleichung  $dU = T dS - p dV + \mu dn$ . Darin sind  $T, p$  und  $\mu$  intensive Zustandsgrößen und  $U, S$  und  $N$  homogen vom Grade 1:  $U(S, V, \lambda n) = \lambda^1 U(V, S, n)$  usw.. Es gilt also:

$$\frac{dU}{dn} = T \frac{dS}{dn} - p \frac{dV}{dn} + \mu \quad \text{bzw.} \quad u_m = T s_m - p v_m + \mu,$$

wobei  $u_m, s_m$  und  $v_m$  intensive Zustandsgrößen sind mit  $U = u_m n$  usw.. Deshalb gilt auch:

$$U = T S - p V + \mu n$$

B) a) Für ideale isotherme und isobare Mischungen gilt:

$$\Delta h_m = \Delta h_m^{\text{id}} = 0, \quad \Delta s_m = \Delta s_m^{\text{id}} = -\mathcal{R} X_1 \ln X_1 - \mathcal{R} X_2 \ln X_2$$

$$\Rightarrow \quad \Delta g_m^{\text{id}} = -T \Delta s_m^{\text{id}}$$

b) Es gilt

$$g_m = \frac{G}{n_1 + n_2} = \mu_1 X_1 + \mu_2 X_2 \stackrel{!}{=} \mu_1^{\text{id}} X_1 + \mu_2^{\text{id}} X_2$$

$$= \mu_1^* X_1 + \mu_2^* X_2 + \mathcal{R} T (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Damit gilt also für die Chemischen Potentiale

$$\mu_1^{\text{id}} = \mu_1^* + \mathcal{R} T \ln X_1 < \mu_1^*, \quad \mu_2^{\text{id}} = \mu_2^* + \mathcal{R} T \ln X_2 < \mu_2^*$$

c) Es gilt:  $\Delta g_m = \Delta g_m^{\text{id}} + \Delta g_m^{\text{ex}}$

d) siehe Abb. unter Berücksichtigung von  $\Delta g_m = \Delta g_m^{\text{id}} + \Delta g_m^{\text{ex}}$ .

e) Es ist jetzt  $g_m = \frac{G}{n_1 + n_2} = \mu_1 X_1 + \mu_2 X_2 = \mu_1^{\text{id}} X_1 + \mu_2^{\text{id}} X_2 + A X_1 X_2$ .

Die Chemischen Potentiale sind definiert durch die partiellen Ableitungen:

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

Die Ausrechnung liefert mit  $X_2 = 1 - X_1$ :

$$\mu_1 = \mu_1^{\text{id}} + A X_2 - A X_1 X_2 = \mu_1^{\text{id}} + A X_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^{\text{id}} + A X_1 - A X_1 X_2 = \mu_2^{\text{id}} + A X_1^2$$

f) Eine Mischungslücke erfordert, dass die Freie Enthalpie als Funktion von  $X_1$  ein Zwischenmaximum ausbildet. Dies ist nur möglich, falls  $A$  positiv ist (notwendige Bedingung):  $A > 0$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bei einer Mischungslücke bildet  $\Delta g_m$  ein Zwischenmaximum aus. Notwendige Bedingung hierfür ist, dass  $g_m$  einen Wendepunkt ausbildet. Am Wendepunkt gilt

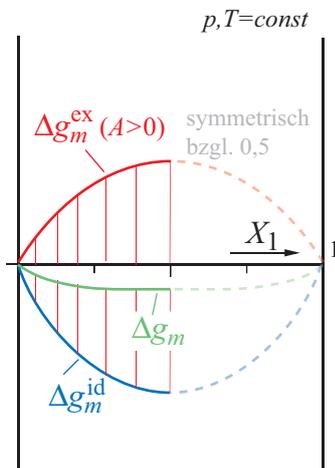
$$\left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial X_1^2} \right) = 0 \quad \text{oder} \quad \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial X_2^2} \right) = 0,$$

wobei  $g_m = (\mu_1^* + \mathcal{R} T \ln X_1) X_1 + (\mu_2^* + \mathcal{R} T \ln X_2) X_2 + A X_1 X_2$ .

Die Ableitungen liefern unter Berücksichtigung von  $X_2 = 1 - X_1$  bzw.  $X_1 = 1 - X_2$  das gleichlautende Ergebnis:

$$\left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial X_i^2} \right) = \frac{1}{X_i} + \frac{1}{1 - X_i} - 2 \frac{A}{\mathcal{R} T} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad A = \left( \frac{1}{X_1} + \frac{1}{X_2} \right) \frac{\mathcal{R} T}{2} = \frac{\mathcal{R} T}{2 X_1 X_2} = (> 0)$$

Eine Mischungslücke tritt demnach auf, falls  $A > \frac{\mathcal{R} T}{2 X_1 X_2}$ . Die Funktion  $X_1 X_2$  hat bei  $X_1 = X_2 = 0,5$  ein



2. Aufgabe (23 Punkte)

a) siehe Abb.

b) Mit Hebelgesetz (Mengenbilanz):

$$\frac{n'}{n_I + n_{II}} = \frac{X_{II} - X''_{II}}{X'_{II} - X''_{II}}, \quad \left( X_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}} = \frac{1}{2} \right)$$

( Aus Siedediagramm:

$$X'_{II} = 1 - X'_I = 0,7, \quad X''_{II} = 1 - X''_I = 0,2$$

$$\Rightarrow \frac{n'}{n_I + n_{II}} = 0,6 )$$

c) Mit Hebelgesetz (Mengenbilanz):

$$\frac{n''}{n_I + n_{II}} = \frac{X'_{II} - X_{II}}{X''_{II} - X'_{II}} = 1 - \frac{n'}{n_I + n_{II}} \quad \left( \Rightarrow n'' = 0,4 \right)$$

d) Volumen der Flüssigkeit (zur Gänze in der Flasche):

$$V' = n'_I M_I v'_I(\vartheta_R) + n'_{II} M_{II} v'_{II}(\vartheta_R) = (1 - X'_{II}) n' M_I v'_I(\vartheta_R) + X'_{II} n' M_{II} v'_{II}(\vartheta_R)$$

Volumen des Gases insgesamt (Flasche und Raum):

$$V'' = (1 - X''_{II}) n'' M_I v''_I(\vartheta_R) + X''_{II} n'' M_{II} v''_{II}(\vartheta_R)$$

Der in den Raum ausgetretene Anteil ist:

$$V_R = V'' - V_F = V'' - (V_F - V') = V'' + V' - V_F$$

$$V_R = V'' + V' - V_F = n'' \left( (1 - X''_{II}) M_I v''_I(\vartheta_R) + X''_{II} M_{II} v''_{II}(\vartheta_R) \right) + n' \left( (1 - X'_{II}) M_I v'_I(\vartheta_R) + X'_{II} M_{II} v'_{II}(\vartheta_R) \right) - V_F$$

Stoffmengen I und II im Raum:

$$n_{I,R} = V_R / V'' n''_I = V_R / V'' (1 - X''_{II}) n'', \quad n_{II,R} = V_R / V'' n''_{II} = V_R / V'' X''_{II} n''$$

$$\Rightarrow X_{I,R} = n_{I,R} / (n_{I,R} + n_{II,R} + n_{Luft}), \quad X_{II,R} = n_{II,R} / (n_{I,R} + n_{II,R} + n_{Luft})$$

mit  $n_{Luft} = p_R V_R / (\mathcal{R} T_R)$ ,  $T_R [K] = \vartheta_R [^\circ C] + 273,15 [K]$

e) Verdampfungswärme für die Stoffmenge  $n''^2$ :

$$Q = n''_I M_I \left( h''_I(\vartheta_R) - h'_I(\vartheta_R) \right) + n''_{II} M_{II} \left( h''_{II}(\vartheta_R) - h'_{II}(\vartheta_R) \right)$$

Maximum. Daraus ergibt sich ein minimales  $A_{min}$  mit

$$A_{min} = 2 \mathcal{R} T$$

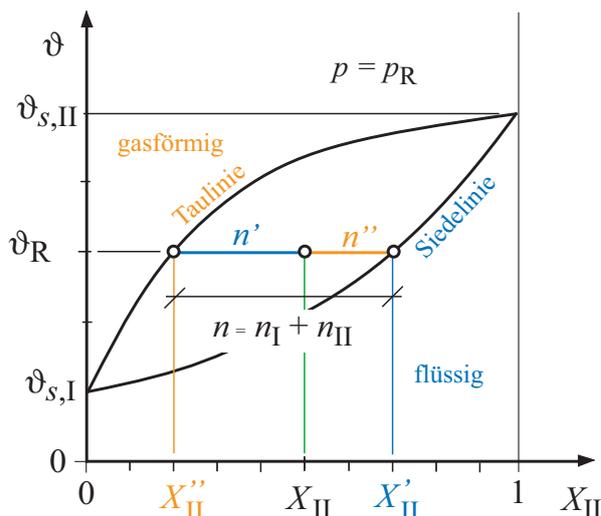
für das eine Mischungslücke auftritt.

Es kann damit eine kritische Temperatur

$$T_{krit} = \frac{A}{2 \mathcal{R}}$$

definiert werden, unterhalb der bei vorgegebenem temperaturunabhängigen  $A$  eine Mischungslücke auftaucht, wogegen für  $T > T_{krit}$  die Flüssigkeiten im gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar sind.

<sup>2</sup>Isobares Verdampfen der Stoffmengen  $n''_I$  und  $n''_{II}$   $\Rightarrow$  Enthalpieänderung!



Fiktiver Zustand im Gleichgewicht **ohne** Mischung der ausgetretenen Gas-mischung mit der Luft

### 3. Aufgabe (14 Punkte)

Als Kriterium für eine Triebkraft der Reaktion ist die Freie Enthalpie zu betrachten. Es muss sein:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Damit ergibt sich:

Reaktionsenthalpie bzw. Reaktionsentropie	Chem. Reaktion nie möglich	Chem. Reaktion stets möglich	Chem. Reaktion läuft ab, falls:	keine Aussage möglich
$\Delta H > 0, \Delta S > 0$			$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$	
$\Delta H > 0, \Delta S < 0$	X			
$\Delta H < 0, \Delta S > 0$		X		
$\Delta H < 0, \Delta S < 0$			$T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$	

B) a) Die Gleichgewichtsbedingung lautet allgemein

$$\sum_{i=A}^K \nu_i \mu_i = 0 \quad (*)$$

Die Gaskomponenten liegen unter dem jeweiligen Partialdruck  $p_i$  vor, so als ob die anderen Komponenten nicht anwesend wären (ideale Gase). Wegen der Druckabhängigkeit der Entropie müssen die Chemischen Potentiale der Reinkomponenten mit dem Partialdruck umgerechnet werden:

$$\mu_i = g_{m,i} = \mu_i^*(T, p) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p}\right)$$

Außerdem werden die Chemischen Potentiale der Reinkomponenten auf den Standarddruck  $p_0$  umgerechnet

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^*(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Damit liefert Gl. (\*):

$$\ln K = \ln\left(\prod_{i=A}^K \left(\frac{X_i p}{p_0}\right)^{\nu_i}\right) = -\frac{\sum_{i=A}^K \nu_i \mu_i^*(T, p_0)}{\mathcal{R}T} = -\frac{-\nu'_A \mu_A^*(T, p_0) + \nu''_B \mu_B^*(T, p_0) + \nu_C \mu_C^*(T, p_0)}{\mathcal{R}T},$$

wobei die Freie Reaktionsenthalpie durch

$$\Delta g_m^R(T, p_0) = \sum_{i=A}^K \nu_i \mu_i^*(T, p_0)$$

definiert ist. Speziell für die gegebene Reaktion ergibt sich

$$\Delta g_m^R(T, p_0) = -\nu'_A \mu_A^*(T, p_0) + \nu''_B \mu_B^*(T, p_0) + \nu_C \mu_C^*(T, p_0)$$

b) Es gilt allgemein 
$$K = \prod_{i=A}^K \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\nu_i} X_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\sum_{i=A}^K \nu_i} \prod_{i=A}^K X_i^{\nu_i}.$$

Hier ist speziell  $\sum_{i=A}^K \nu_i = -\nu'_A + \nu''_B + \nu'_A$ . Ist diese Summe negativ, wird mit wachsendem Druck  $p$  der Ausdruck  $\prod_{i=A}^K \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\nu_i}$  abnehmen. Da  $K$  nicht vom Druck abhängt, muss der Ausdruck  $\prod_{i=A}^K X_i^{\nu_i}$  dann zunehmen.

Dies bewirkt, falls  $\sum_{i=A}^K \nu_i < 0$ , dass damit  $X_A^{-\nu'_A} X_B^{\nu''_B} X_C^{\nu'_C}$  zunehmen muss. Dies bedeutet bei wachsendem Systemdruck eine Zunahme der Molenbrüche der Produkte im Gleichgewicht.

c) Für die genannte Reaktion gilt mit

$$dn_A = -\nu'_A d\xi = -3 d\xi, \quad dn_B = +\nu''_B d\xi = +1 d\xi, \quad dn_C = +\nu''_C d\xi = +1 d\xi = dn_B$$

bzw. integriert:

$$n_{A,\text{eq}} = n_{A,0} - 3\xi_{\text{eq}}, \quad n_{B,\text{eq}} = n_{B,0} + \xi_{\text{eq}} = \xi_{\text{eq}}, \quad n_{C,\text{eq}} = n_{C,0} + \xi_{\text{eq}} = \xi_{\text{eq}}$$

Damit ergeben sich mit  $n_{\text{ges,eq}} = n_{A,0} - 3\xi_{\text{eq}} + \xi_{\text{eq}} + \xi_{\text{eq}} = n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}$  die Molenbrüche im Gleichgewicht zu:

$$X_{A,\text{eq}} = \frac{n_{A,0} - 3\xi_{\text{eq}}}{n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}}, \quad X_{B,\text{eq}} = \frac{+\xi_{\text{eq}}}{n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}}, \quad X_{C,\text{eq}} = \frac{+\xi_{\text{eq}}}{n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}}.$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung ergibt sich aus der Auflösung der Gleichung

$$\begin{aligned} K &= \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\nu''_B + \nu''_C - \nu'_A} X_{A,\text{eq}}^{-\nu'_A} X_{B,\text{eq}}^{\nu''_B} X_{C,\text{eq}}^{\nu''_C} \\ &= \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-1} X_{A,\text{eq}}^{-3} X_{B,\text{eq}} X_{C,\text{eq}} \\ &= \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-1} \left(\frac{n_{A,0} - 3\xi_{\text{eq}}}{n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}}\right)^{-3} \left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}}\right) \left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}}\right) \\ &= \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-1} \frac{(n_{A,0} - 3\xi_{\text{eq}})^{-3} \xi_{\text{eq}}^2}{(n_{A,0} - \xi_{\text{eq}})^{-1}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-1} \frac{(n_{A,0} - \xi_{\text{eq}}) \xi_{\text{eq}}^2}{(n_{A,0} - 3\xi_{\text{eq}})^3} \end{aligned}$$

nach  $\xi_{\text{eq}}$ .

d) Es gilt Folgendes:

$$\ln K = - \frac{\sum_{i=A}^K \nu_i \mu_i^*(T, p_0)}{\mathcal{R}T}$$

Die zeitliche Ableitung liefert:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = - \frac{\sum_{i=A}^K \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_p \mathcal{R}T - \sum_{i=A}^K \nu_i \mu_i^* \mathcal{R}}{\mathcal{R}^2 T^2}$$

Mit  $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_p = -s_{m,i}$  und  $\mu_i^* = h_{m,i} - T s_{m,i}$  folgt

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\sum_{i=A}^K \nu_i h_{m,i}}{\mathcal{R}T^2} = \frac{\Delta h_m^{\text{R}}(T)}{\mathcal{R}T^2}$$

4. Aufgabe (16 Punkte)

a) siehe Abbildung

b) Zylinderdruck und Dichte:

$$p_Z = m_K g / A_Z, \quad \rho_Z = p_Z / (R T_Z)$$

c) Schallgeschwindigkeit:  $a_Z = \sqrt{\kappa R T_Z}$

d) Massenstrom als Funktion der Machzahl:

$$\text{Ma}_Z : \quad \dot{m} = \rho_Z A_Z c_Z = p_Z / (R T_Z) A_Z \text{Ma}_Z \sqrt{\kappa R T_Z}$$

e) Die Ruhetemperatur als Funktion der Machzahl:

Aus  $h_t = h + c^2/2$  und  $h = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R T$  folgt:

$$\frac{T_0}{T_Z} = 1 + \frac{\kappa - 1}{2} \text{Ma}_Z^2$$

Notwendige Voraussetzungen: stationär und adiabat<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Jede falsche Nennung bringt Punktabzug.

f) Kritischer Zustand im Endquerschnitt als Funktion der Machzahl:

$$a_D = a^* = \sqrt{\kappa R T^*} = \sqrt{\kappa R \frac{T^*}{T_0} \frac{T_0}{T_Z} T_Z} = \sqrt{\kappa R \frac{2}{\kappa + 1} \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \text{Ma}_Z^2\right) T_Z}$$

g) Der Ruhedruck und die Ruhedichte als Funktion der Machzahl (Isentropenbeziehung):

$$\frac{p_0}{p_Z} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \text{Ma}_Z^2\right)^{\kappa/(\kappa-1)}, \quad \frac{\rho_0}{\rho_Z} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \text{Ma}_Z^2\right)^{1/(\kappa-1)}$$

Notwendige Voraussetzungen: stationär, adiabat und reibungsfrei (verlustlos) oder isentrop<sup>3</sup>.

h) Druck in der Düse als Funktion der Machzahl  $\text{Ma}_Z$ :

Die lokale Machzahl im Austrittsquerschnitt ist  $\text{Ma}_D = 1$ . Temperatur, Druck und Dichte nehmen die kritischen Werte an.

$$p_D = \left(\frac{p_D}{p_0}\right) \left(\frac{p_0}{p_Z}\right) p_Z \quad \text{mit} \quad \frac{p_D}{p_0} = \left(\frac{2}{\kappa + 1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = f_p(\kappa) \quad \text{und} \quad \frac{p_0}{p_Z} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \text{Ma}_Z^2\right)^{\kappa/(\kappa-1)}$$

i) Aus  $\dot{m} = \rho A c = \text{const}$  folgt:

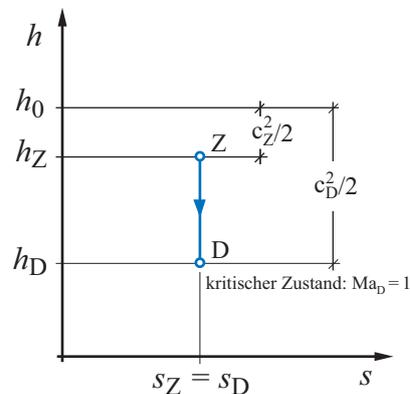
$$\frac{p_Z}{R T_Z} A_Z \text{Ma}_Z \sqrt{\kappa R T_Z} = \frac{p_D}{R T_D} A_D \sqrt{\kappa R T_D}$$

$$\text{Ma}_Z = \frac{p_D}{p_Z} \frac{T_Z}{T_D} \sqrt{\frac{T_D}{T_Z}} \left(\frac{A_D}{A_Z}\right)$$

$$\text{Ma}_Z = \left(\frac{p_D}{p_0}\right) \left(\frac{p_0}{p_Z}\right) \left(\frac{T_Z}{T_0}\right) \left(\frac{T_0}{T_D}\right) \sqrt{\left(\frac{T_D}{T_0}\right) \left(\frac{T_0}{T_Z}\right)} \left(\frac{A_D}{A_Z}\right)$$

$$= \left(\frac{p^*}{p_0}\right) \sqrt{\left(\frac{T_0}{T^*}\right)} \left(\frac{p_0}{p_Z}\right) \sqrt{\left(\frac{T_Z}{T_0}\right)} \left(\frac{A_D}{A_Z}\right) = f_1(\kappa) f_2(\text{Ma}_Z, \kappa) \left(\frac{A_D}{A_Z}\right)$$

<sup>3</sup>Jede falsche Nennung bringt Punktabzug.



oder, falls  $\text{Ma}_Z > 1$

