

## Musterlösung F20

Aufgabe 1 (Teile A 22 Punkte, Teil B 11 Punkte)

A) Ausgangspunkt:

a) Fundamentalgleichung der Freien Enthalpie  $G$  für konstante Stoffmenge

$$T dS = dH - V dp, \quad H = G + TS \rightarrow dH = dG + T dS + S dT \\ \Rightarrow dG = +V dp - S dT$$

Vergleich mit vollständigem Differential bei konstanter Stoffmenge

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

liefert:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = +V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Ausrechnung liefert:

$$V = \frac{n \mathcal{R} T}{p}$$

Dies ist die Zustandsgleichung für ein ideales Gas.

Entsprechend folgt für die Entropie

$$S = n \mathcal{R} \left( \ln \left( \phi_0 \frac{T^{\tilde{c}}}{p} \right) + \tilde{c} \right) = n s_m \quad 1)$$

Mit der Definition der Enthalpie  $U = H - pV = G + TS - pV$  und den bereits bekannten Funktionen  $G(T, p)$ ,  $S(T, p)$  und  $V(T, p)$  folgt unmittelbar

$$U = -n \mathcal{R} T \ln \left( \phi_0 \frac{T^{\tilde{c}}}{p} \right) + n \mathcal{R} T \left( \ln \left( \phi_0 \frac{T^{\tilde{c}}}{p} \right) + \tilde{c} \right) - n \mathcal{R} T = n \mathcal{R} (\tilde{c} - 1) T = n u_m \quad 2)$$

Mit der Definition  $H = U + pV$  folgt

$$H = n \mathcal{R} \tilde{c} T = n u_m$$

<sup>1)</sup>Ergänzung: Dies lässt sich mit  $\phi_0 = a \frac{p_0}{T_0^{\tilde{c}}}$  und den Rechenregeln für den Logarithmus umschreiben:

$$S = n s_m = n \mathcal{R} \left( \tilde{c} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) + \ln a + \tilde{c} \right)$$

Wird für die freie Konstante  $\ln a = -\tilde{c}$  gesetzt, verbleibt:

$$S = n s_m = n \left( \mathcal{R} \tilde{c} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \right)$$

Offensichtlich ist  $\tilde{c}$  mit  $\tilde{c} = \frac{c_{p,m}}{\mathcal{R}}$  zu identifizieren, da es sich um ein ideales Gas handelt, für das gilt:

$$s_m^{\text{iG}} = c_{p,m} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (c_{p,m}: \text{ molare Wärmekapazität bei konstantem Druck})$$

<sup>2)</sup>Ergänzung: Damit wird  $u_m$  eine reine Temperaturfunktion  $u_m = u_m(T)$ , wie es für ein ideales Gas sein muss:

$$u_m = (c_{p,m} - \mathcal{R}) T = c_{v,m} T$$

c) Die Zustandsgleichungen sind diejenigen des idealen Gases. Der Vergleich mit den Zustandsgleichungen idealer Gase

$$s_m - s_{m0} = c_{p,m} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) - \mathcal{R} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad u_m - u_{m0} = c_{v,m} (T - T_0) \quad \text{und} \quad h_m - h_{m0} = c_{p,m} (T - T_0)$$

liefert

$$c_{v,m} = (\tilde{c} - 1) \mathcal{R} \quad \text{und} \quad c_{p,m} = \tilde{c} \mathcal{R}.$$

d) Das chemische Potential eines reinen Stoffes ist definiert als

$$\mu = g_{i,m} = g_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\mu = -\mathcal{R} T \ln\left(\phi_0 \frac{T^{\tilde{c}}}{p}\right) = \frac{G}{n}.$$

e) Da es sich um ein ideales Gas handelt, verschwindet der Joule-Thomson-Koeffizient:  $\mu_{JT} = 0$ .

f) Die Linde-Gasverflüssigung beruht darauf, dass in der Drossel des Wärmeübertragers die Temperatur mit dem Druck abfällt. Das erfordert zwingend  $\mu_{JT} > 0$ , was beim Modell idealer Gase [siehe f)] nicht gegeben ist.

g) Die Aufgabenstellung zeigt, dass es sinnvoll ist,  $T$  und  $V$  als unabhängige Variablen zu betrachten und  $S$  in diesen Variablen auszudrücken. Eine passende Fundamentalgleichung ist

$$T ds_m = du_m + p dv_m.$$

Die totalen Differentiale für  $s_m$  und  $u_m$  in diesen Variablen lauten

$$ds_m = \left(\frac{\partial s_m}{\partial T}\right)_{v_m} dT + \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_T dv_m$$

und mit der Definition der Wärmekapazität  $c_{v_m} = \left(\frac{\partial u_m}{\partial T}\right)_{v_m}$

$$du_m = c_{v_m} dT + \left(\frac{\partial u_m}{\partial v_m}\right)_T dv_m.$$

Einsetzen liefert

$$T \left( \left(\frac{\partial s_m}{\partial T}\right)_{v_m} dT + \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_T dv_m \right) = \left( c_{v_m} dT + \left(\frac{\partial u_m}{\partial T}\right)_{v_m} dv_m \right) + p dv_m$$

bzw.

$$\left( T \left(\frac{\partial s_m}{\partial T}\right)_{v_m} - c_{v_m} \right) dT + \left( T \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_T - p \right) dv_m = 0$$

Da  $dT$  und  $dv_m$  vollkommen unabhängig voneinander gewählt werden können, kann diese Gleichung nur erfüllt werden wenn die Koeffizienten verschwinden

$$T \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_T = c_{v_m} \quad \text{und als Nebenprodukt} \quad T \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_p = p.$$

B)

a) Die Freie Innere Energie  $A = U - TS$  besitzt die fraglichen natürlichen Variablen. Es ist dann

$$dA = -S dT - p dV .$$

b) Mit dem vollständigen Differential

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

folgt

$$-p = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial(U - TS)}{\partial V} \right)_T = c_u T^\alpha \beta V^{\beta-1} - c_s T^{\gamma+1} \delta V^{\delta-1} .$$

c) Es muss auch die Maxwell-Relation (Gleichheit der gemischten Ableitungen) erfüllt sein:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Daraus ergibt sich

$$c_s V^{\delta-1} T^\gamma \delta \stackrel{!}{=} c_u \alpha T^{\alpha-1} \beta V^{\beta-1} - c_s (\gamma + 1) T^\gamma \delta V^{\delta-1}$$

bzw.

$$c_s \gamma T^\gamma \delta V^{\delta-1} = c_u \alpha T^{\alpha-1} \beta V^{\beta-1} .$$

Die physikalischen Dimensionen erfordern

$$(1) \quad \gamma = \alpha - 1, \quad (2) \quad \delta = \beta$$

und die Gleichheit von rechter und linker Seite erfordert

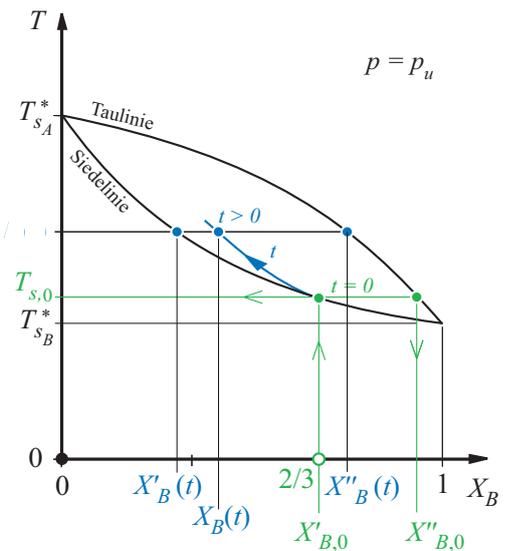
$$(3) \quad c_s \delta \gamma = c_u \alpha \beta \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{c_s}{c_s - c_u} .$$

**Aufgabe 2 F20** ( 19 Punkte)

a) siehe Abbildung

b) Die angenommenen Siedetemperaturen  $T_{sA}$  bei  $X = 0$  und  $T_{sB}$  bei  $X = 1$  weisen das Diagramm als  $X, T$ -Diagramm für die Komponente B ( $X \rightarrow X_B$ ) aus.

$$\text{Definition: } X = \frac{n_B}{n_A + n_B} \Rightarrow X_0 = \frac{n_{B,0}/n_{A,0}}{1 + n_{B,0}/n_{A,0}} = \frac{2}{3}$$



c) Der Dampf ist stets mit Komponente B angereichert, die sich in entsprechend höherer Konzentration im Destillat findet.

d) Es handelt sich um keinen stationären Vorgang, da sich die Stoffmengen in der Destillationsblase und deren Zusammensetzung mit der Zeit ändern.

e) Mit fortschreitendem Destillationsvorgang steigt die Siedetemperatur, da die Flüssigphase ärmer an Komponente B wird.

f) Bilanzsystem Flüssigkeit

Komponente B

$$\frac{dn'_B}{dt} = -\dot{n}''_B$$

$$n'_B = n' X'$$

$$\dot{n}''_B = \dot{n}'' X'' = -\frac{dn'}{dt} X''$$

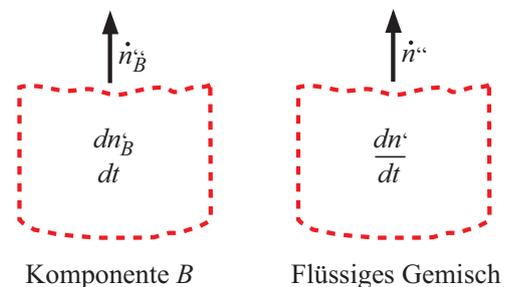
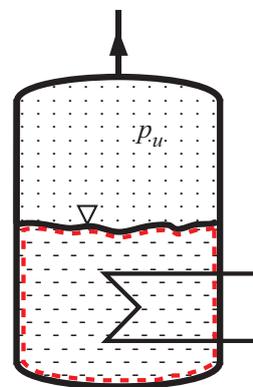
$$\Rightarrow \frac{d}{dt} (n' X') = X'' \frac{dn'}{dt}$$

Ausrechnung

$$n' \frac{dX'}{dt} + X' \frac{dn'}{dt} = g(X') \frac{dn'}{dt}$$

Trennung der Variablen

$$\frac{dX'}{g(X') - X'} = \frac{dn'}{n'} \quad \text{mit} \quad f(X') = g(X') - X'$$



**Aufgabe 3 F20** (26 Punkte)

a) Aus der gegebenen Funktion erhält man

$$g_{1,m}^* = g_m(p, T, X_2 = 0) = B \quad g_{1,m}(1) \approx 10,2$$

$$g_{2,m}^* = g_m(p, T, X_2 = 1) = A.$$

b) Aus der Definition<sup>1</sup>

$$g_{1,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} = \left( \frac{\partial((n_1+n_2) g_m)}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2}$$

$$= B - C (\sin(2\pi X_2) - 2\pi X_2 \cos(2\pi X_2))$$

$$g_{2,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = \left( \frac{\partial((n_1+n_2) g_m)}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}$$

$$= A - C (\sin(2\pi X_2) + 2\pi(1 - X_2) \cos(2\pi X_2))$$

Grenzwerte:

$$g_{1,m}(X_2 = 0) = B = g_{1,m}^*, \quad g_{1,m}(X_2 = 1) = B + 2\pi C$$

$$g_{2,m}(X_2 = 0) = A - 2\pi C, \quad g_{2,m}(X_2 = 1) = A = g_{2,m}^*$$

c) siehe Abbildung

d) Es ist  $\Delta g_m^{\text{id}} = \mathcal{R} T \left( (1 - X_2) \ln(1 - X_2) + X_2 \ln(X_2) \right)$ .

e) Es ist  $\Delta g_m = (1 - X_2) (g_{1,m} - g_{1,m}^*) + X_2 (g_{2,m} - g_{2,m}^*) = g_m - g_m^*$  und  $g_m^{\text{ex}} = \Delta g_m - \Delta g_m^{\text{id}}$ .

f) siehe Abbildung

g) Kriterium für Mischungslücke:  $\left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial X_2^2} \right)_{p,T} < 0$

Ausrechnung liefert, dass dies im rechten Bereich ab dem Wendepunkt mit  $\left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial X_2^2} \right)_{p,T} = 0$  der Fall ist.

h) siehe Abbildung mit  $\tilde{X}_2 = 0,8$ .

Es bilden sich im Gleichgewicht zwei Phasen aus. Eine Mischphase mit  $X_{2,\text{MP}} \approx 0,3$  und eine Phase mit reiner Komponente 2 mit  $X_2 = 1$ .

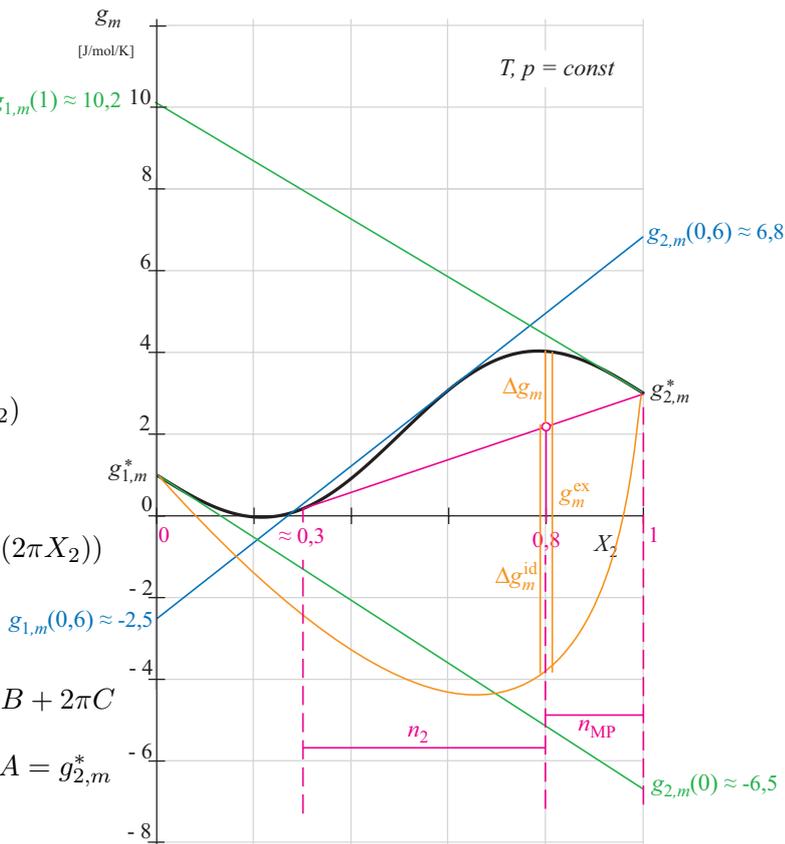
i) Die Mengenverhältnisse folgen aus dem Hebelgesetz. Daher gilt

$$\frac{n_{\text{MP}}}{n_2} = \frac{1 - \tilde{X}_2}{\tilde{X}_2 - X_{\text{MP}}}.$$

<sup>1</sup>Alternativ reicht eine der Ableitung, um mit

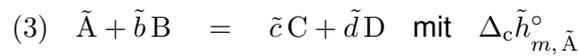
$$g_m = g_{1,m} (1 - X_2) + g_{2,m} X_2$$

die jeweils andere zu bestimmen.

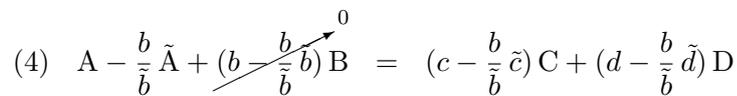


**Aufgabe 4 F20** (Teil A 12 Punkte)

Aa) Die Bruttoreaktionsgleichungen sind:



Ab) Um die Zerfallsreaktion darzustellen, sind die Reaktionen (2) und (3) so zu kombinieren, dass Reaktion (1) entsteht und der Satz von Hesse anwendbar ist um die Standard-Reaktionsenthalpie zu berechnen. Wegen (1) ist das  $b/\tilde{b}$ -fache der Gl. (3) von Gleichung (2) abzuziehen, damit der Oxidator B entfällt. Es ergibt sich:



Da  $\frac{b}{\tilde{b}} = 2$  sein muss, geht (4) in (1) über, falls die stöchiometrischen Koeffizienten von C und D in (4) verschwinden. Dies liefert

$$\left(c - \frac{b}{\tilde{b}}\tilde{c}\right) \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{und} \quad \left(d - \frac{b}{\tilde{b}}\tilde{d}\right) \stackrel{!}{=} 0$$

also

$$\frac{c}{\tilde{c}} = \frac{d}{\tilde{d}} = 2.$$

Ac) Mit b) gilt nach Hesse

$$\Delta_r h_{m,A,\tilde{A}}^\circ = \Delta_c h_{m,A}^\circ - \frac{b}{\tilde{b}} \Delta_c h_{m,\tilde{A}}^\circ \quad \text{mit} \quad \frac{b}{\tilde{b}} = 2$$

Ad) Aus (2) folgt

$$\Delta_c h_{m,A}^\circ = c h_{m,C}^\circ + d h_{m,D}^\circ - h_{m,A}^\circ \Rightarrow h_{m,A}^\circ$$

und aus (3)

$$\Delta_c \tilde{h}_{m,\tilde{A}}^\circ = \tilde{c} h_{m,C}^\circ + \tilde{d} h_{m,D}^\circ - h_{m,\tilde{A}}^\circ \Rightarrow h_{m,\tilde{A}}^\circ,$$

wobei  $h_{m,B}^\circ = 0$  gesetzt ist, da es sich um  $O_2$  handelt.

**Aufgabe 4 F20** (Teil B 22 Punkte)

a) Es ist:

$$\Delta_r h_m^\circ = h_{m,M_{n+1}}^*(p^\circ, T) - (h_{m,M_n}^*(p^\circ, T) + h_{m,M}^*(p^\circ, T))$$

$$\Delta_r s_m^\circ = s_{m,M_{n+1}}^*(p^\circ, T) - (s_{m,M_n}^*(p^\circ, T) + s_{m,M}^*(p^\circ, T))$$

Ferner gilt:

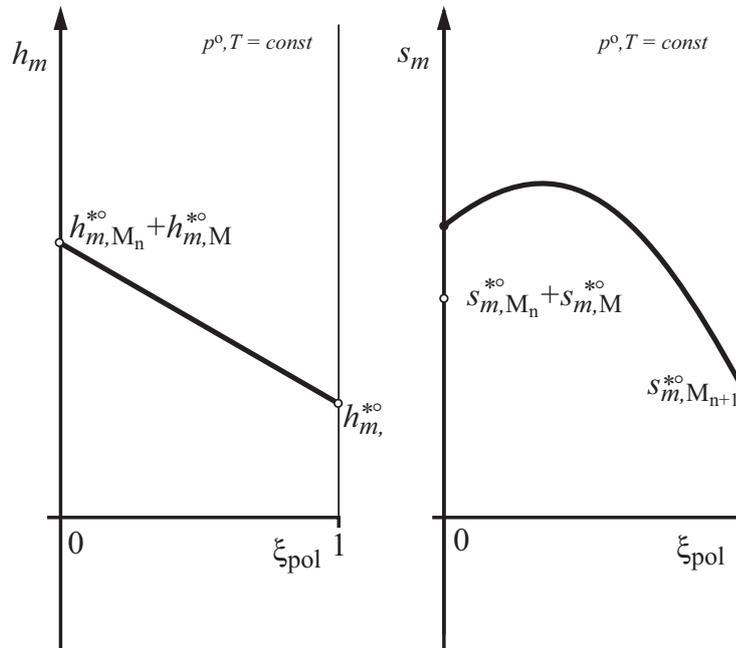
$$\Delta_r g_m^\circ = \Delta_r h_m^\circ - T \Delta_r s_m^\circ$$

b) Aus Aufgabenstellung für Polymerisation:

- exotherm  $\Rightarrow \Delta_r h_m^\circ(T) < 0$
- höhere Ordnung  $\Rightarrow \Delta_r s_m^\circ(T) < 0$
- Rückreaktion: Umkehrung der Vorzeichen

Polymerisation:			Depolymerisation:		
$\Delta_{r,P} h_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,P} h_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,P} h_m^\circ < 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ < 0$
$\Delta_{r,P} s_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,P} s_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,P} s_m^\circ < 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ < 0$

c) siehe Abb.



d) Zwischen den Konzentrationen und der Gleichgewichtskonstanten besteht unter Berücksichtigung der Bruttoreaktionsgleichung (siehe Aufgabenstellung) der Zusammenhang:

$$K \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{-\sum v_i} = \frac{X_{M_{n+1}}}{X_{M_n} X_M} \quad \text{mit} \quad \sum v_i = -1$$

und

$$X_M = \frac{n_M}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}, \quad X_{M_n} = \frac{n_{M_n}}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}, \quad X_{M_{n+1}} = \frac{n_{M_{n+1}}}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}.$$

e) Es gilt ferner

$$\ln K = - \frac{\Delta g_m^{*o}}{\mathcal{R} T}$$

und

$$dn_{M_{n+1}} \stackrel{!}{=} d\xi_{\text{pol}} \Rightarrow n_{M_{n+1}} = +\xi_{\text{pol}} + n_{M_{n+1},0} = \xi_{\text{pol}}$$

$$dn_{M_n} = -d\xi_{\text{pol}} \Rightarrow n_{M_n} = -\xi_{\text{pol}} + n_{M_n,0}$$

$$dn_M = -d\xi_{\text{pol}} \Rightarrow n_M = -\xi_{\text{pol}} + n_{M,0}$$

f) Im Gleichgewicht ist:

$$dg_m = dh_m - T ds_m \geq 0$$

bzw.

$$\frac{dh_m}{ds_m} = \frac{-dh_m}{-ds_m} = T_C \geq T$$

Im Gleichgewicht ist mit  $p = p^\circ$  auch

$$\ln K = \ln \left( \frac{X_{M_{n+1}}}{X_{M_n} X_M} \right) = - \frac{\Delta_r h^{*o_m}}{\mathcal{R} T} - \frac{\Delta_r s^{*o_m}}{\mathcal{R}}$$

bzw.

$$T_C = \frac{-\Delta_r h_m^\circ}{-\Delta_r s_m^\circ + \mathcal{R} \ln K}$$

**Aufgabe 5 F20** (Teil A 8 Punkte, Teil B 21 Punkte)

A)

a) Schallausbreitung soll im Grenzfall schwacher Störungen isentrop erfolgen.

b) Die isentrope Ausbreitungsgeschwindigkeit oder Schallgeschwindigkeit gilt für schwache Druckstörungen. Starke Druckstörungen breiten sich anisentrop aus. Ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit ist größer als die Schallgeschwindigkeit. Als Beispiel kann der Verdichtungsstoß genannt werden.

c) Die Schallgeschwindigkeit ist nach Laplace definiert als

$$a_L = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T}$$

Bei isothermer Zustandsänderung gilt  $\frac{p}{\rho} = \text{const.}$  Damit ist

$$a_L = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

Bei isentroper Zustandsänderung gilt  $\frac{p}{\rho^\kappa} = \text{const}$  mit dem Isentropenexponenten  $\kappa$ . Damit wird

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}}$$

Für das Verhältnis gilt folglich:  $\frac{a_L}{a} = \frac{1}{\sqrt{\kappa}}$

d) Wir probieren den dimensionsanalytischen Produktansatz

$$a_{\text{FK}} = E^\alpha \rho^\beta T^\gamma$$

mit zu bestimmenden Exponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ .

Wegen der Dimensionen  $[a_{\text{FK}}] = \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ,  $[E] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ,  $[\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ,  $[T] = \text{K}$  sieht man sofort, dass die Temperatur keine Rolle spielen kann, weshalb

$$\gamma = 0$$

sein muss.

Mit  $[E] = \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2}$  folgt

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{2}$$

und damit insgesamt

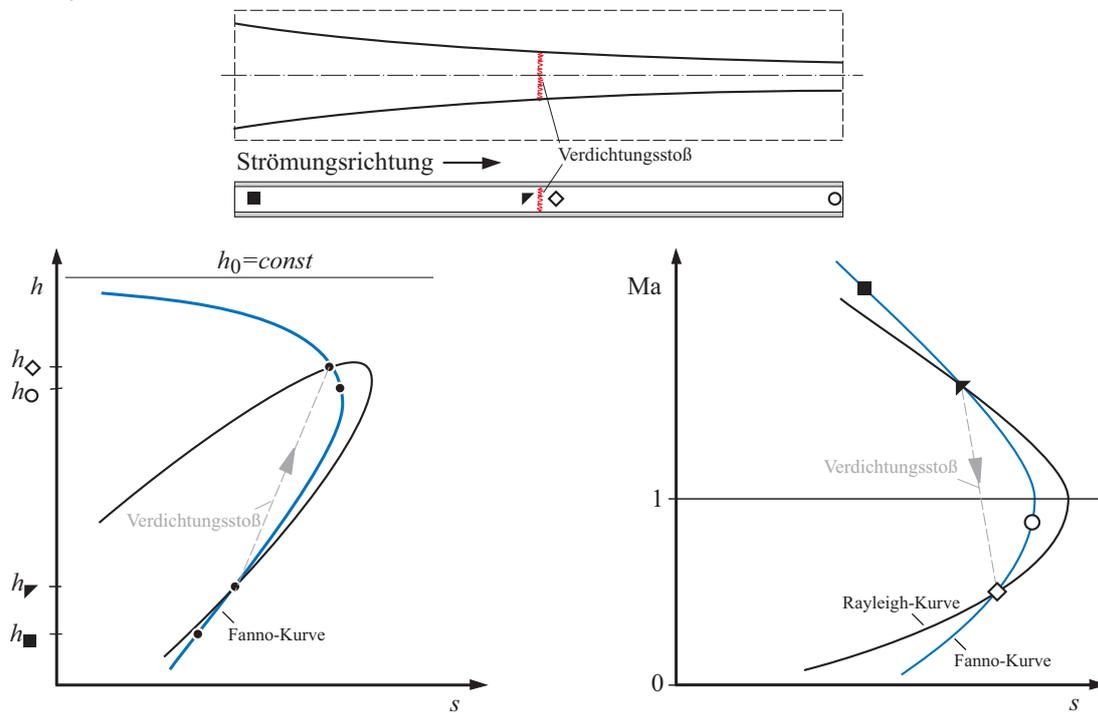
$$a_{\text{FK}} \propto \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Interpretation: Je steifer das Material - großer Elastizitätsmodul  $E$  - je schneller breiten sich Schallwellen aus. Wegen der Massenträgheit wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit wachsender Dichte  $\rho$  kleiner.

B)

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

b) und c)



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 (Unterschalllast) größer ist als vor dem Stoß (Überschalllast). Die beiden Schnittpunkte von Fanno- mit Rayleigh-Kurve müssen entsprechend angeordnet sein.