

Thermodynamik II Aufgabe 3.6s

Thema: *Exzessgrößen, molare und partielle molare Exzessgrößen, Achsenabschnittsmethode*

A) Die Differenz einer Zustandsgröße Z in realer Mischung von k -Stoffkomponenten zur Zustandsgröße einer idealen Mischung wird als Exzess der Zustandsgröße bezeichnet:

$$Z^{\text{ex}} = \Delta Z - \Delta Z^{\text{id}},$$

wobei $\Delta Z = Z - \sum_i^k n_i z_{i,m}^*$ ist. Entsprechend gilt für molare Zustandsgrößen

$$z_m^{\text{ex}} = \Delta z_m - \Delta z_m^{\text{id}}.$$

Ferner lassen sich partielle molare Exzessgrößen durch

$$z_{i,m}^{\text{ex}} = \left(\frac{\partial Z^{\text{ex}}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j,j \neq i}$$

definieren.

a) Zeigen Sie, dass für binäre Mischungen die partiellen molaren Exzessgrößen

$$z_{i,m}^{\text{ex}}(T, p, X), \quad i = 1, 2$$

für jedes X mithilfe der Achsenabschnittsmethode direkt aus einem gegebenen funktionalen Zusammenhang

$$Z^{\text{ex}} = Z^{\text{ex}}(p, T, X)$$

errechnet werden können.

b) Veranschaulichen Sie die Bestimmung der partiellen molaren Exzessgrößen $z_{i,m}^{\text{ex}}$, $i = 1, 2$ grafisch!

B) Zeigen Sie, dass für die freie Exzessenthalpie

$$G^{\text{ex}} = H^{\text{ex}} - T S^{\text{ex}}$$

und für die molare freie Exzessenthalpie

$$g_m^{\text{ex}} = h_m^{\text{ex}} - T s_m^{\text{ex}} \quad \text{und} \quad g_{i,m}^{\text{ex}} = h_{i,m}^{\text{ex}} - T s_{i,m}^{\text{ex}}$$

gilt!