

Lösungen zu Übungen zur Vorlesung WW III: Thermodynamik im WS 2006/2007

Übungstermin: **Mittwoch, 31.01.2007, 15:00 – 16:30 Uhr, Heisenbergstr. 3, 2R4**

Aufgabe 33

Die Beziehung für die Gibbssche Energie einer ternären Lösung lautet bei konstanter Temperatur T wie folgt

$\Delta G(x) = \Omega_{AB} x_A x_B + \Omega_{AC} x_A x_C + \Omega_{BC} x_B x_C + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C)$. Wie lautet der Ausdruck für $\ln f_B$, wobei x_B und x_C die unabhängigen Variablen sind?

Lösung 33

$$\text{gesucht: } \ln f_B = \frac{\Delta \bar{H}_B(x)}{RT}$$

$$\begin{aligned} \Delta G(x) &= \Delta H(x) - T \Delta S(x) = \\ &= \Omega_{AB} (1 - x_B - x_C) x_B + \Omega_{AC} (1 - x_B - x_C) x_C + \Omega_{BC} x_B x_C + TR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \end{aligned}$$

$$\Delta H(x) = \Omega_{AB} (1 - x_B - x_C) x_B + \Omega_{AC} (1 - x_B - x_C) x_C + \Omega_{BC} x_B x_C$$

$$\Delta \bar{H}_B(x) = \Delta H(x) + (1 - x_B) \frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x_B} + (1 - x_C) \frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x_C}$$

$$\frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x_B} = \Omega_{AB} (1 - x_B - x_C) - \Omega_{AB} x_B - \Omega_{AC} x_C + \Omega_{BC} x_C$$

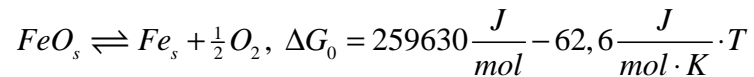
$$\frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x_C} = -\Omega_{AB} x_B - \Omega_{AC} x_C + \Omega_{AC} (1 - x_B - x_C) + \Omega_{BC} x_B$$

$$\Delta \bar{H}_B(x) = \dots = \Omega_{AB} (1 - 2x_B + x_B^2 - x_C + x_B x_C) + \Omega_{AC} (-x_C + x_C^2 + x_B x_C) + \Omega_{BC} (x_C - x_B x_C)$$

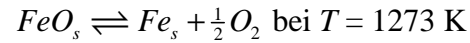
$$\Rightarrow \ln f_B = \frac{\Delta \bar{H}_B(x)}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\Omega_{AB} (1 - 2x_B + x_B^2 - x_C + x_B x_C) + \Omega_{AC} (-x_C + x_C^2 + x_B x_C) + \Omega_{BC} (x_C - x_B x_C) \right)$$

Aufgabe 34

Für EMK-Messungen mit sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten werden häufig Fe/FeO-Proben als Referenzelektroden verwendet. Hierbei handelt es sich um Pulverpresslinge aus Fe- und FeO-Pulver. Berechnen Sie den Sauerstoffpartialdruck, der sich über reinem FeO bei 1000 °C einstellt.



Lösung 34



$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \stackrel{imGG}{=} Null!$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_0}{RT}, K = \frac{a_{Fe_s} \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{FeO_s}} \stackrel{a_i=1}{=} a_{O_2}^{1/2} = \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^o} \right)^{1/2}$$

$$p_{O_2} = p_{O_2}^o \cdot \exp\left(-\frac{2\Delta G_0}{RT}\right) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (259630 - 62,6 \cdot 1273)}{8,31451 \cdot 1273}\right) = \underline{\underline{1,73 \cdot 10^{-10} \text{ atm}}}$$

Aufgabe 35

Für eine binäre Bi-1,5at.%Zn-Schmelze bei 450 °C beträgt $f_{Zn} = 3,974$. Die

Wirkungsparameter von Pb und Ag betragen in dieser Schmelze $\epsilon_{Zn}^{Pb} = 1,3$ und $\epsilon_{Zn}^{Ag} = -2,5$.

Berechnen Sie den Aktivitätskoeffizienten von Zn in einer Bi-Zn-Ag-Pb-Schmelze bei 450 °C, die 1,5 at.% Zn, 1,5 at.% Pb und 1,5 at.% Ag enthält.

Lösung 35

gegeben: - Aktivitätskoeffizient f_{Zn} in Bi-1,5at.%Zn bei 450 °C mit 3,974
- Wirkungsparameter von Pb und Ag in dieser Schmelze:

$$\epsilon_{Zn}^{Pb} = 1,3, \epsilon_{Zn}^{Ag} = -2,5$$

gesucht: f_{Zn} in Bi-Zn-Ag-Pb bei 450 °C mit 1,5 At.% Zn, 1,5 At.% Pb und 1,5 At.% Ag

$$\Rightarrow 95,5 \text{ At.\% Bi}$$

In Worten: „Zn ist in Bi gelöst und es werden Pb und Ag dazugegeben.“

Lösungsmittel:	Bi
gelöster Stoff von Interesse:	Zn
zugesetzte Stoffe:	Pb, Ag

$$(i) \quad \epsilon_{Zn}^{(i)} = \frac{\partial \ln f_{Zn}}{\partial x_i}$$

$$(ii) \quad \ln f_{Zn}(x_{Zn}, x_{Pb}, x_{Ag}) = \ln f_{Zn}(0,0,0) + x_{Zn} \cdot \frac{\partial \ln f_{Zn}}{\partial x_{Zn}} + x_{Ag} \cdot \frac{\partial \ln f_{Zn}}{\partial x_{Ag}} + x_{Pb} \cdot \frac{\partial \ln f_{Zn}}{\partial x_{Pb}}$$

(i) in (ii):

$$\begin{aligned} \ln f_{Zn}(x_{Zn}, x_{Pb}, x_{Ag}) &= \ln f_{Zn}(0,0,0) + x_{Zn} \cdot \epsilon_{Zn}^{Zn} + x_{Ag} \cdot \epsilon_{Zn}^{Ag} + x_{Pb} \cdot \epsilon_{Zn}^{Pb} = \\ &= \ln 3,974 + 0,015 \cdot 0 + 0,015 \cdot 1,3 - 0,015 \cdot 2,3 = \\ &= 1,36 \end{aligned}$$

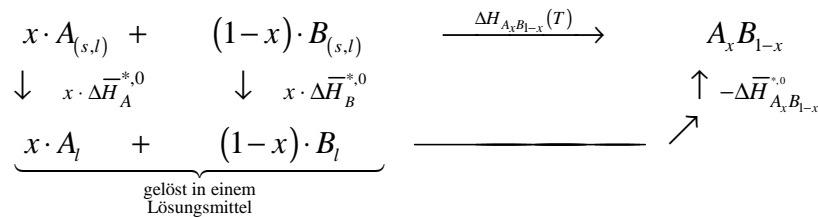
$$\Rightarrow \underline{\underline{f_{Zn} = 3,90}}$$

Aufgabe 36

Für die Bestimmung der Bildungsenthalpie einer metallischen Phase A_xB_{1-x} mit einer lösungskalorimetrischen Messung bei der Messtemperatur T wird die folgende Beziehung benutzt: $\Delta H_{A_xB_{1-x}}(T) = -\Delta \bar{H}_{A_xB_{1-x}}^{*,0} + (x\Delta \bar{H}_A^{*,0} + (1-x)\Delta \bar{H}_B^{*,0}(T))$.

Erklären Sie diesen Ausdruck mit Hilfe eines „Kreisprozesses“, sowie in Worten.

Lösung 36



In Worten:

Die Differenz aus der Summe der Lösungswärmen der einzelnen Legierungskomponenten und der Lösungswärme der Legierung ergibt die Bildungsenthalpie der Legierung.

Ergänzung:

Man löst A, B & A_xB_{1-x} jeweils mehrmals bei kleinen Konzentrationen in einem Lösungsmittel C. Dann extrapoliert man jeweils auf $x \rightarrow 0$ (als für A, B und A_xB_{1-x}) und erhält dann die partiellen Lösungswärmen bei unendlicher Verdünnung aus den Steigungen.

Warum verdünnt?

Damit man $\Delta \bar{H}$ erhält als Steigung durch Zugabe von ganz wenig Stoff zu sehr viel Lösungsmittel.

Man könnte A & B auch gleichzeitig messen bei großer Verdünnung (damit sie sich nicht durch Wechselwirkung stören/spüren!).

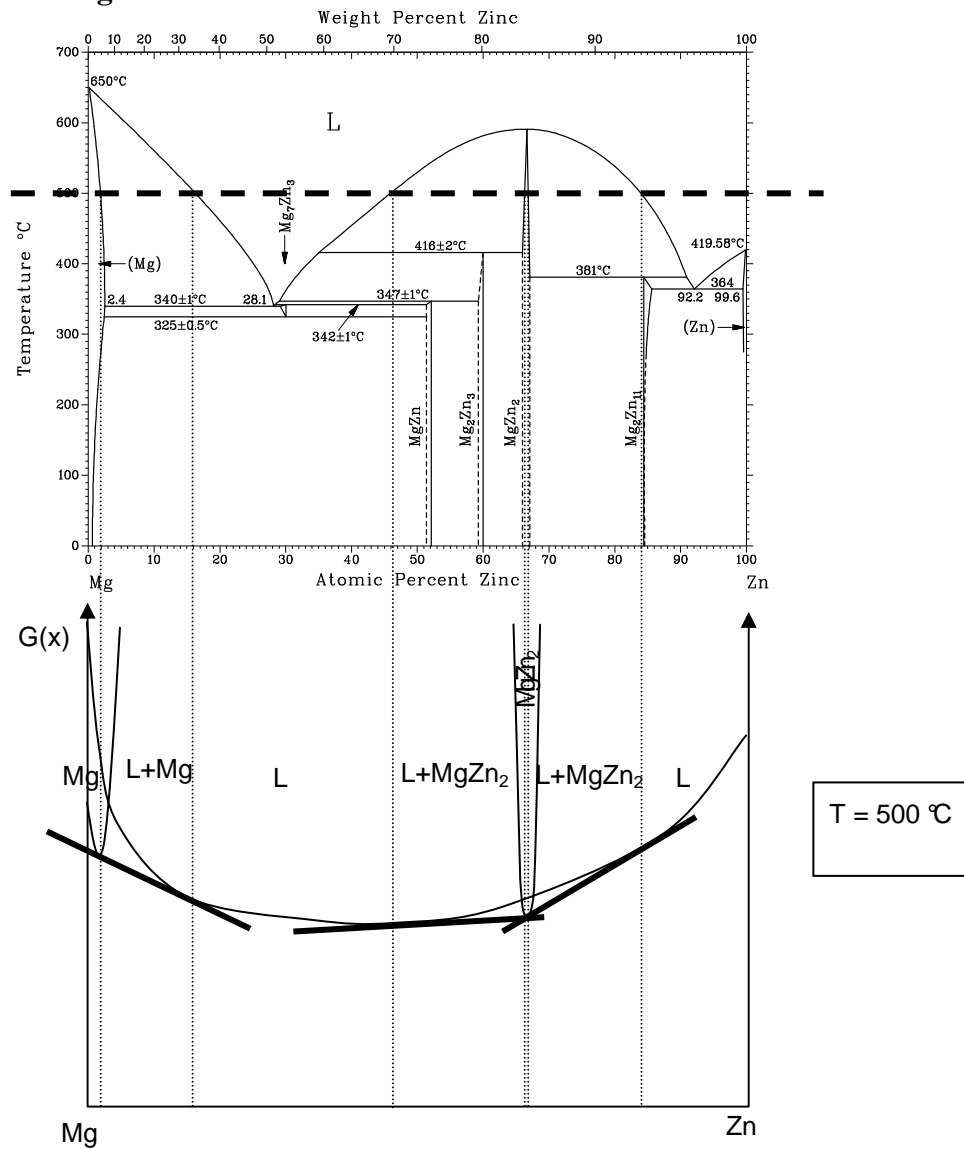
Aufgabe 37

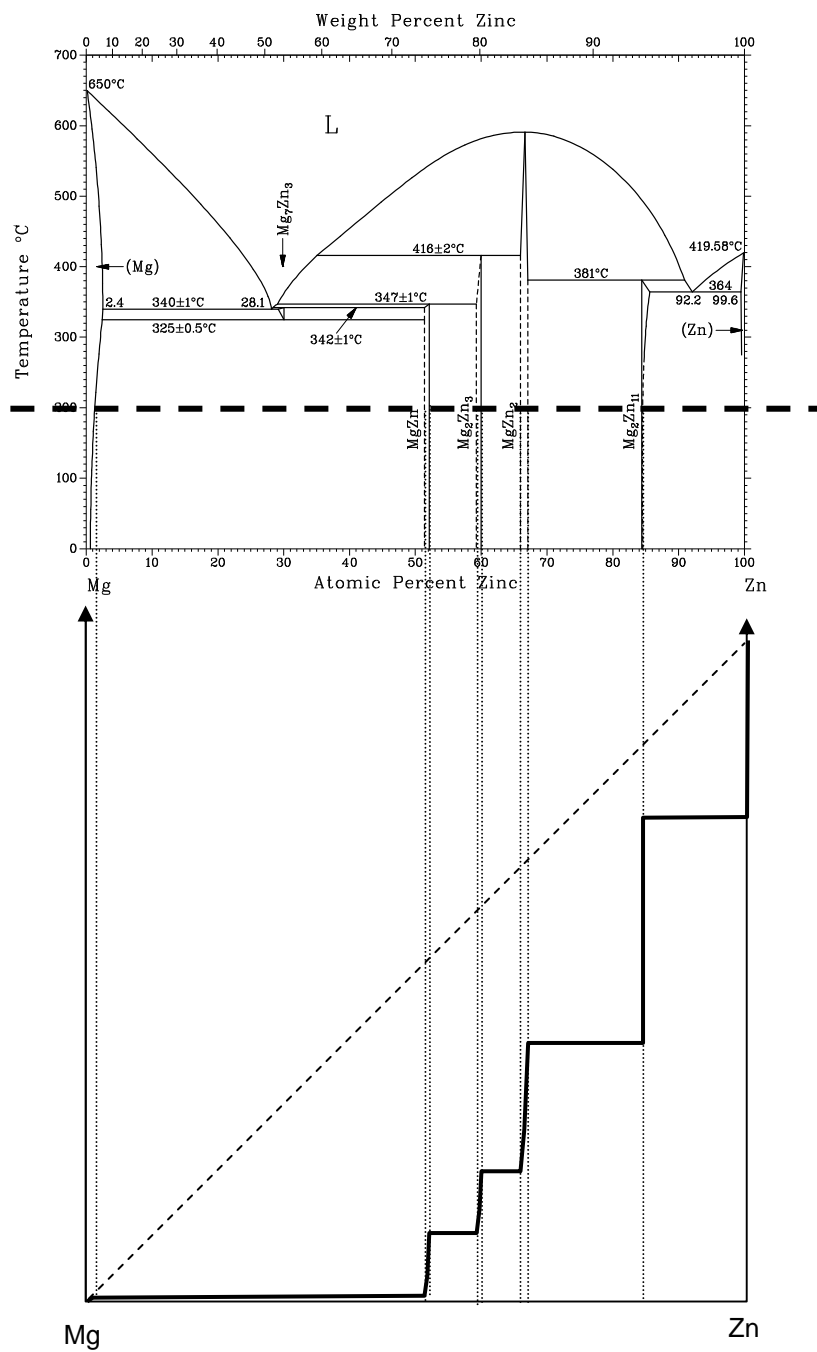
a) Zeichnen Sie schematisch für die Legierung Mg-Zn (Anhang)

- bei 500 °C die $G(x)$ -Verläufe (**Robert Preuß**)
- bei 200 °C den a_{Zn} -Verlauf (**Bastian Rheingans**)

b) Diskutieren Sie den a_{Zn} -Verlauf (**Christof Schwenk**)

Lösung 37





Aufgabe 38

Berechnen Sie die Änderung der Konfigurationsentropie bei einem Ordnungs-Unordnungsübergang, $\Delta S_{o \rightarrow u}$, für eine intermetallische Phase AB mit CsCl-Struktur.

Hinweis: Die Ableitung kann analog zur Herleitung der idealen Mischungsentropie durchgeführt werden.

Lösung 38

Herleitung analog zu idealer Mischungsentropie

$$\Delta S_{o \rightarrow u} = S_u - S_o = S_u - 0 = k \ln W$$

$$\text{CsCl-Struktur: } x_A = x_B = 0,5 \quad p_A = p_B = p$$

$$\text{aus Skript: } p = \frac{S+1}{2} \quad (S: \text{Ordnungsparameter})$$

$$W = \frac{N_L!}{(pN_L!)((1-p)N_L)!} = \frac{N_L!}{N_A!N_B!}$$

$$\text{Stirling: } \ln N! = N \ln N - N$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{o \rightarrow u} &= k \cdot (N_L \ln N_L - N_L - pN_L \ln(pN_L) + pN_L - (1-p)N_L \ln((1-p)N_L) + (1-p)N_L) = \\ &= \dots = R(-p \ln p - (1-p) \ln(1-p)) = \dots = \\ &= R \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \{ (S+1) \ln(S+1) - (S-1) \ln(S-1) \} \right) \end{aligned}$$

Aufgabe 39

Für die kritische Temperatur eines Entmischungssystems und die Entordnungstemperatur gilt formal eine gleiche Beziehung. Beschreiben Sie die jeweils unterschiedlichen energetischen Hintergründe (ΔH , $-T\Delta S$), die bei einer Temperaturerhöhung zu der kritischen Temperatur führen.

Lösung 39

Für beide gilt: $T_K = \frac{2\Delta H^{\max}}{R}$

Entmischungssystem:

- $x_A, x_B = 1 - x_A$
- System zeigt Entmischungstendenz, d. h. $\Omega > 0$
- Mischungsenthalpie: $\Delta H > 0$
- Bei höheren Temperaturen gewinnt die Entropie an Einfluss; das System durchmischt sich. Es sei den, der Entmischungsbereich ragt schon in das Flüssigphasengebiet hinein.
- S ist nur abh. von Konzentration und konst. mit variierender Temperatur
- G -Kurve zeigt Faltenbildung mit abnehmender Temperatur

Ordnungssystem

- $p_A, p_B = 1 - p_A$
- Mischungsenthalpie: $\Delta H < 0$
- geordneter Zustand hat negativere Mischungsenthalpie als ungeordneter
- System zeigt Verbindungstendenz, $\Omega < 0$ (ΔH negativ). Allerdings mit zunehmender Temperatur Tendenz zur Unordnung durch Einfluss Entropie; das System entordnet sich.

Die Enthalpieeffekte bei der kritischen Temperatur haben nichts mit der Mischungsenthalpie zu tun!!!