

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

Übungstermin:      Mittwoch, 10.01.2007, 15:00 – 16:30 Uhr, Heisenbergstr. 3, 2R4

## Aufgabe 27

$$a_B = k_B \cdot x_B$$

$$\ln a_B = \ln k_B + \ln x_B$$

$$d \ln a_B = d \ln x_B$$

$$\text{Gibbs} - \text{Duhem: } x_A d \ln a_A + x_B d \ln a_B = 0$$

$$d \ln a_A = -\frac{x_B}{x_A} d \ln a_B = -\frac{x_B}{x_A} d \ln x_B = -\frac{x_B}{x_A} \frac{dx_B}{x_B} = -\frac{dx_B}{x_A} = d \ln x_A$$

$$\ln a_A = \ln x_A + \ln c$$

$$a_A = x_A \cdot c$$

$$a_A = 1 \text{ für } x_A = 1 \Rightarrow c = 1 \Rightarrow \underline{\underline{a_A = x_A}}$$

## Aufgabe 28

$$\text{Temperaturkoeffizient: } \frac{dE}{dT} = 2,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

1)  $a_{Al}$  gesucht

$$\Delta \bar{G}_{Al}(x_{Al}, T) = RT \ln a_{Al}(x_{Al}, T) = -z \cdot F \cdot E$$

$$\Leftrightarrow a_{Al}(x_{Al}, T) = \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right)$$

$$a_{Al}(0,38, 653\text{K}) = \underline{\underline{0,67}}$$

2) partielle Gibbssche Mischungsenergie von Aluminium

$$\Delta \bar{G}_{Al} = RT \ln a_{Al} = -zFE = -2150,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

3) partielle Mischungsenthalpie von Al

$$\Delta H(T) = -zF \left( E(T) - T \frac{dE(T)}{dT} \right) = \underline{\underline{3330,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}}$$

## Aufgabe 29

Molybdän: aufheizen von 25 °C ↗ 1100 °C

Bei 1100 °C:

2-Phasen-Gemenge mit  $w_{\text{Mo}} = 16,7$  gew.% zwischen Cu-Schmelze und Mo-Mischkristall

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{Mo}}^s &= H_{\text{Mo}}^s(1373\text{K}) - H_{\text{Mo}}^s(298\text{K}) = \\ &= \left[ 23,56414(1373\text{K} - 298\text{K}) + 0,003443396(1373^2\text{K}^2 - 298^2\text{K}^2) + \right. \\ &\quad \left. + 131624,78 \left( \frac{1}{1373\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right) \right] \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \\ &= \underline{\underline{31,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}\end{aligned}$$

## Aufgabe 30

$$\bar{G}_{\text{Zn}} = G + (1 - x_{\text{Zn}}) \frac{\partial G}{\partial x_{\text{Zn}}}$$

$$\begin{aligned}G(x, T) &= x_{\text{Al}} G_{\text{Al}} + x_{\text{Zn}} G_{\text{Zn}} + RT(x_{\text{Al}} \ln x_{\text{Al}} + x_{\text{Zn}} \ln x_{\text{Zn}}) + x_{\text{Al}} x_{\text{Zn}} (13180 x_{\text{Al}} + 9625 x_{\text{Zn}}) \left( 1 - \frac{T}{4000} \right) = \\ &= G_{\text{Al}} - x_{\text{Zn}} G_{\text{Al}} + x_{\text{Zn}} G_{\text{Zn}} + RT \ln(1 - x_{\text{Zn}}) - RT x_{\text{Zn}} \ln \frac{1 - x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}}} + \\ &\quad + (13180 x_{\text{Zn}} - 16735 x_{\text{Zn}}^2 + 3555 x_{\text{Zn}}^3) \left( 1 - \frac{T}{4000} \right) \\ &= \underline{\underline{\quad \quad \quad}}\end{aligned}$$

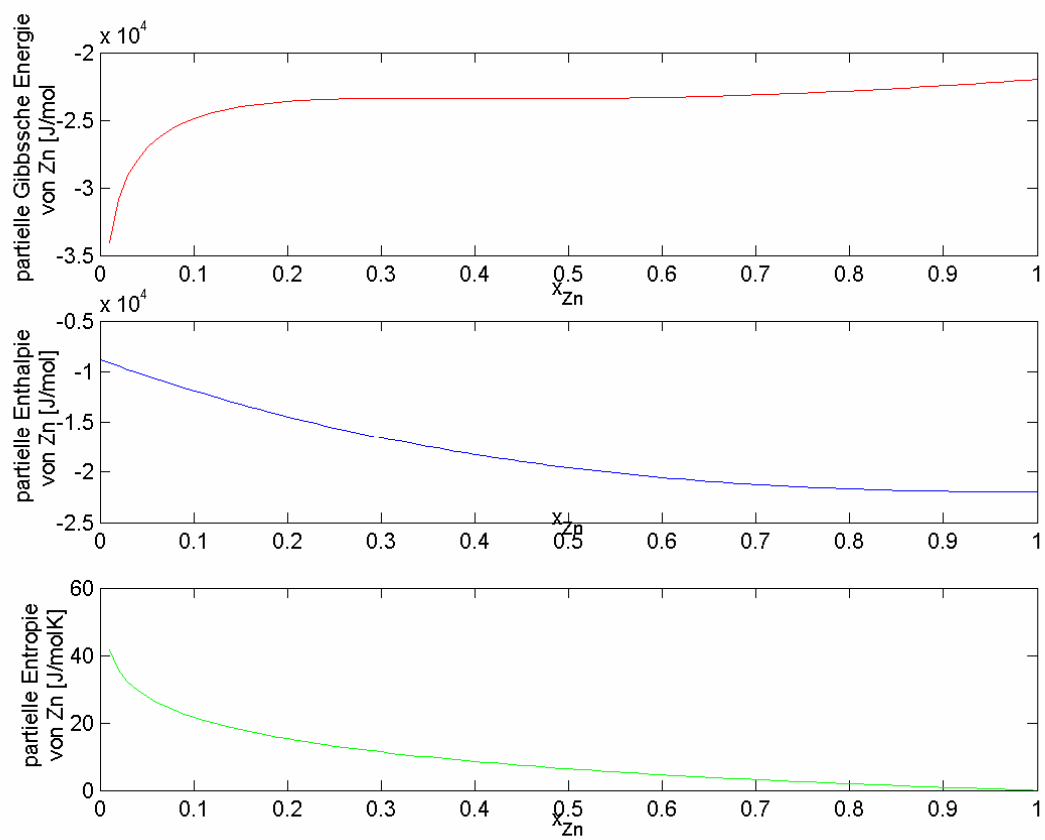
$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial x_{\text{Zn}}} &= -G_{\text{Al}} + G_{\text{Zn}} - \frac{RT}{1 - x_{\text{Zn}}} - RT \ln(1 - x_{\text{Zn}}) + \frac{RT x_{\text{Zn}}}{1 - x_{\text{Zn}}} + RT \ln x_{\text{Zn}} + RT + \\ &\quad + (13180 - 33470 x_{\text{Zn}} + 10665 x_{\text{Zn}}^2) \left( 1 - \frac{T}{4000} \right)\end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\frac{\partial G}{\partial x_{\text{Zn}}} = -G_{\text{Al}} + G_{\text{Zn}} - RT \ln \frac{1 - x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}}} + (13180 - 33470 x_{\text{Zn}} + 10665 x_{\text{Zn}}^2) \left( 1 - \frac{T}{4000} \right)}}$$

$$\bar{G}_{\text{Zn}} = G_{\text{Zn}} + RT \ln x_{\text{Zn}} + (13180 - 33470 x_{\text{Zn}} + 27400 x_{\text{Zn}}^2 - 7110 x_{\text{Zn}}^3) \left( 1 - \frac{T}{4000} \right)$$

$$\bar{S}_{\text{Zn}} = -\frac{\partial \bar{G}_{\text{Zn}}}{\partial T} = -R \ln x_{\text{Zn}} + \frac{1}{4000} (13180 - 33470 x_{\text{Zn}} + 27390 x_{\text{Zn}}^2 - 7110 x_{\text{Zn}}^3)$$

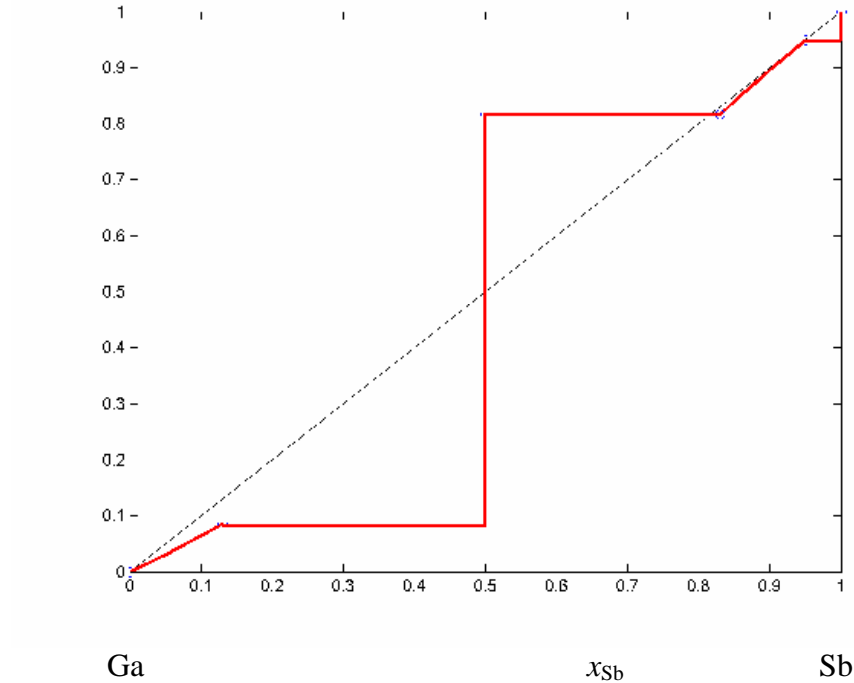
$$\bar{H}_{\text{Zn}} = \bar{G}_{\text{Zn}} + T \cdot \bar{S}_{\text{Zn}} = G_{\text{Zn}} + 13180 - 33470 x_{\text{Zn}} + 27390 x_{\text{Zn}}^2 - 7110 x_{\text{Zn}}^3$$



### Aufgabe 31

$$\Delta H(x) = \Omega x_{Ga} x_{Sb} = \frac{\Omega}{4} = -1040 \frac{J}{mol} \rightarrow \Omega = -4160 \frac{J}{mol}$$

$$a_{Sb}(x_{Sb}, 900K) = x_{Sb} \cdot \exp\left(-\frac{4160 \frac{J}{mol}}{8,31451 \frac{J}{molK} \cdot 900K} (1 - x_{Sb}^2)\right)$$



### Aufgabe 32

$$\Delta \bar{G}_{Cu}^{ex} = \Delta \bar{H}_{Cu}^{ex} - T \cdot \Delta \bar{S}_{Cu}^{ex}, \Delta \bar{H}_{Cu}^{ex} = \Delta H^{ex} + (1 - x_{Cu}) \cdot \frac{\partial \Delta H^{ex}}{\partial x_{Cu}}, \Delta \bar{S}_{Cu}^{ex} = \Delta S^{ex} + (1 - x_{Cu}) \cdot \frac{\partial \Delta S^{ex}}{\partial x_{Cu}}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu}^{ex} = 13380 x_{Cu}^3 - 29700 x_{Cu}^2 - 19260 x_{Cu} + 16320$$

$$\Delta \bar{S}_{Cu}^{ex} = 9,3 x_{Cu}^3 - 17,25 x_{Cu}^2 + 6,6 x_{Cu} + 1,35$$

Es gilt:  $\Delta \bar{G}_{Cu}^{ex} = RT \ln f_{Cu}$

Im Gleichgewicht gilt außerdem:  $\Delta \bar{G}_{Cu}^{ex} (in Ag) = \Delta \bar{G}_{Cu}^{ex} (in Fe)$

$$f_{Cu in Ag} (x_{Cu} = 0,165) = \exp\left(\frac{\Delta \bar{G}_{Cu}^{ex}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_{Cu}^{ex} - T \cdot \Delta \bar{S}_{Cu}^{ex}}{RT}\right) = 1,7785$$

$$a_{Cu in Fe} (x_{Cu} = 0,03) = f_{Cu in Ag} \cdot 0,03 = \underline{\underline{0,053}}$$