

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

Übungstermin: **Mittwoch, 06.12.2006, 15:00 – 16:30 Uhr, Heisenbergstr. 3, 2R4**

Aufgabe 14

ideale Lösung: $\bar{G}_{Si}^l = \bar{G}_{Si}^s, \bar{G}_{Ge}^l = \bar{G}_{Ge}^s$

es gilt: $c_{p,Si}^l = c_{p,Si}^s, c_{p,Ge}^l = c_{p,Ge}^s$

Anwendung der Gleichungen „GG mit MK-Bildung“ (Skript):

$$\frac{R}{\Delta H_{Si}^m} \ln \frac{x_{Si}^L}{x_{Si}^S} - \frac{1}{T_{Si}^m} = -\frac{1}{T} \quad (1)$$

$$\frac{R}{\Delta H_{Ge}^m} \ln \frac{1-x_{Si}^L}{1-x_{Si}^S} - \frac{1}{T_{Ge}^m} = -\frac{1}{T} \quad (2)$$

Gl. (1) nach x_{Si}^l auflösen:

$$x_{Si}^l = x_{Si}^s \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{Si}^m}{R} \left[-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{Si}^m}\right]\right) = x_{Si}^s \cdot \exp(\alpha) \quad (1^*)$$

(1*) in (2) einsetzen und nach x_{Si}^s auflösen

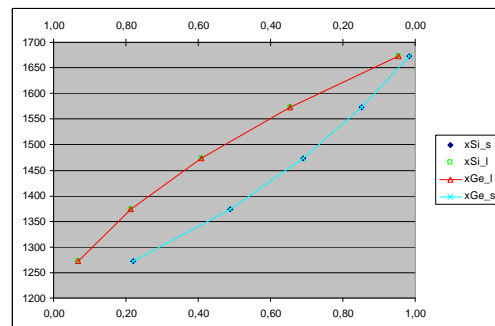
$$\text{mit } \exp\left(\frac{\Delta H_{Ge}^m}{R} \left[-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{Ge}^m}\right]\right) = \exp(\beta)$$

$$x_{Si}^s = \frac{\exp(\beta) - 1}{\exp(\beta) - \exp(\alpha)} \quad (2^*)$$

Weiterhin gilt: $x_{Ge}^s = 1 - x_{Si}^s$ und $x_{Ge}^l = 1 - x_{Si}^l$

Dann ergeben sich für die vorgegebenen Temperaturen folgende Konzentrationen:

| $T [K]$ | x_{Si}^s | x_{Si}^l | x_{Ge}^l | x_{Ge}^s |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1273 | 0,22 | 0,07 | 0,93 | 0,78 |
| 1373 | 0,49 | 0,21 | 0,79 | 0,51 |
| 1473 | 0,69 | 0,41 | 0,59 | 0,31 |
| 1573 | 0,85 | 0,66 | 0,34 | 0,15 |
| 1673 | 0,98 | 0,95 | 0,05 | 0,02 |



Aufgabe 15

Ansatz: $\bar{G}_A^{(1)} = \bar{G}_A^{(2)}, \bar{G}_B^{(1)} = \bar{G}_B^{(2)}$

Mit $\bar{G}_A^{(1)} = \bar{G}_A^{(2)}$:

$$\cancel{G}_A + \Omega \left(1 - x_A^{(1)}\right)^2 + RT \ln x_A^{(1)} = \cancel{G}_A + \Omega \left(1 - x_A^{(2)}\right)^2 + RT \ln x_A^{(2)}$$

$$\text{mit } x_A^{(2)} = 1 - x_A^{(1)}$$

$$\underline{\underline{RT \ln \frac{1 - x_A^{(1)}}{x_A^{(1)}} = \Omega \left(1 - 2x_A^{(1)}\right)}}$$

Aufgabe 16

$$H(x) = x_A H_A + x_B H_B + (2,4 - 1,6x_B) x_A x_B \text{ in } \frac{kJ}{mol}$$

Berechnung von $\Delta \bar{H}_A(x)$:

$$\begin{aligned}\Delta H(x) &= H(x) - (x_A H_A + x_B H_B) = \\ &= (2,4 - 1,6x_B) x_A x_B = \\ &= (2,4 - 1,6(1 - x_A)) x_A (1 - x_A) = \\ &= 0,8x_A + 0,8x_A^2 - 1,6x_A^3 \\ \frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x_A} &= 0,8 + 1,6x_A - 4,8x_A^2 \\ \Delta \bar{H}_A(x) &= \Delta H(x) + (1 - x_A) \frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x_A} = 0,6 \frac{kJ}{mol}\end{aligned}$$

Berechnung von $\bar{H}_A(x)$:

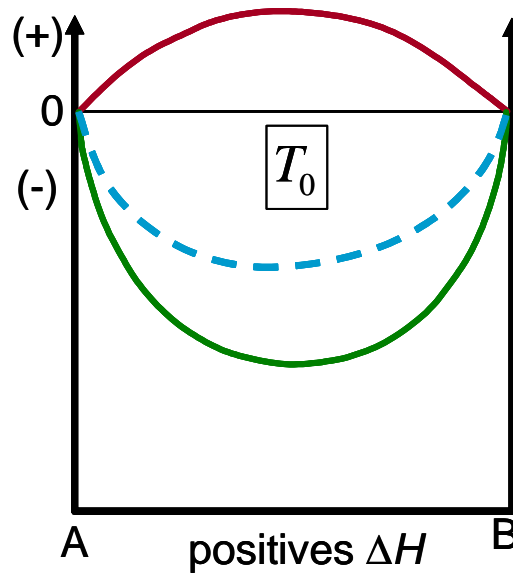
$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_A(x) &= \bar{H}_A(x) - H_A \\ \bar{H}_A\left(x_A = \frac{1}{2}\right) &= H_A + \Delta \bar{H}_A(x) = H_A + 0,6 \frac{kJ}{mol}\end{aligned}$$

Aufgabe 17

a)

1. Atome statistisch verteilt (kann näherungsweise angenommen werden)
 $\Rightarrow \Delta H^{\text{mix}}$ klein (-4 bis +4 kJ/mol)
2. Mischungsenthalpie ΔH^{mix} über Wechselwirkung nächster Nachbarn (Paar-WW);
 Bindungsenergien sind T-unabhängig
3. Ideale Konfigurationsentropie (gleiches Volumen der Komponenten)

b)



$$\Delta H(x) = \Omega \cdot x_A \cdot x_B, \quad \Delta S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad \Delta G(x) = \Delta H(x) - T \cdot \Delta S(x)$$

| | $\Delta H(x)$ | $\Delta S(x)$ | $\Delta G(x)$ |
|--------------------------|---|---|---|
| $x_A, x_B \rightarrow 0$ | 0 | 0 | 0 |
| $x_A = x_B$ | $\Omega/4$ | $R \cdot \ln 2 \approx 5,76 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$ | $\frac{\Omega}{4} - T \cdot R \ln 2$ |
| | $\frac{\partial \Delta H(x)}{\partial x}$ | $\frac{\partial \Delta S(x)}{\partial x}$ | $\frac{\partial \Delta G(x)}{\partial x}$ |
| $x_A, x_B \rightarrow 0$ | $\pm \Omega$ | $\pm \infty$ | $\pm \infty$ |
| $x_A = x_B$ | 0 | 0 | 0 |

c)

$$\Delta G(x) = \Omega \cdot x_A \cdot x_B + T \cdot R \cdot (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$G(x) = x_A G_A + x_B G_B + \Omega \cdot x_A \cdot x_B + T \cdot R \cdot (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\bar{G}_i(x) = G_i + \Omega(1 - x_i)^2 + TR \ln x_i$$

$$\Delta \bar{G}_i(x) = \Omega(1 - x_i)^2 + TR \ln x_i$$

Aufgabe 18

a) (i) Am Schmelzpunktsminimum gilt: $\bar{G}_A^l = \bar{G}_A^s$

$$G_A^l + RT \ln x_A^l = G_A^s + \Omega(1 - x_A^s)^2 + RT \ln x_A^s$$

es muss gelten: $x_A^l = x_A^s$

$$G_A^l - G_A^s = \Omega(1 - x_A^s)^2$$

wegen $c_p^s = c_p^l$ gilt: $G_A^l - G_A^s = \frac{\Delta H_A^m}{T_A^m}(T_A^m - T)$

$$T_A^m - \frac{T_A^m}{\Delta H_A^m} \cdot \Omega(1 - x_A^s)^2 = T \quad (1)$$

(ii) Am Schmelzpunktsminimum gilt: $\bar{G}_B^l = \bar{G}_B^s$

...

$$T_B^m - \frac{T_B^m}{\Delta H_B^m} \cdot \Omega(x_A^s)^2 = T \quad (2)$$

(1) und (2) gleichsetzen:

$$(x_A^s)^2 - \frac{2\Delta H_B^m T_A^m}{\Delta H_B^m T_A^m - \Delta H_A^m T_B^m} x_A^s + \frac{\Omega T_A^m - \Delta H_A^m (T_A^m - T_B^m)}{\Omega} \cdot \frac{\Delta H_B^m}{\Delta H_B^m T_A^m - \Delta H_A^m T_B^m} = 0$$

p,q-Formel: $x^2 + px + q = 0 \Leftrightarrow x_{1,2} = \frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$

$$x_{A/1,2}^s = \frac{\Delta H_B^m T_A^m}{\Delta H_B^m T_A^m - \Delta H_A^m T_B^m} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta H_B^m T_A^m}{\Delta H_B^m T_A^m - \Delta H_A^m T_B^m} \right)^2 - \frac{\Omega T_A^m - \Delta H_A^m (T_A^m - T_B^m)}{\Omega} \cdot \frac{\Delta H_B^m}{\Delta H_B^m T_A^m - \Delta H_A^m T_B^m}}$$

$$(x_1^{(+)} = 129,22) \quad T_{\min} = 423,02 \text{ K}$$

$$x_2^{(-)} = 0,414$$

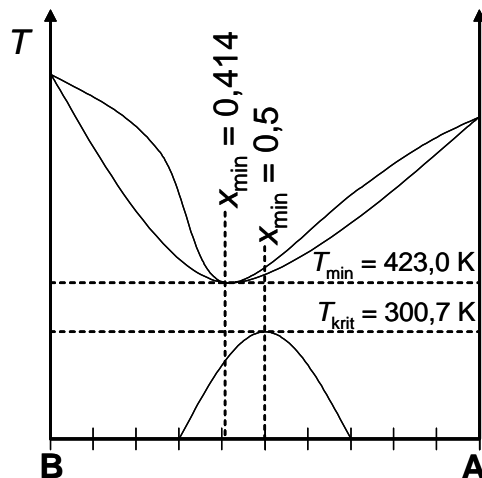
b)

$$T_{\text{krit}} = \frac{\Omega}{2R} = 300,68 \text{ K}$$

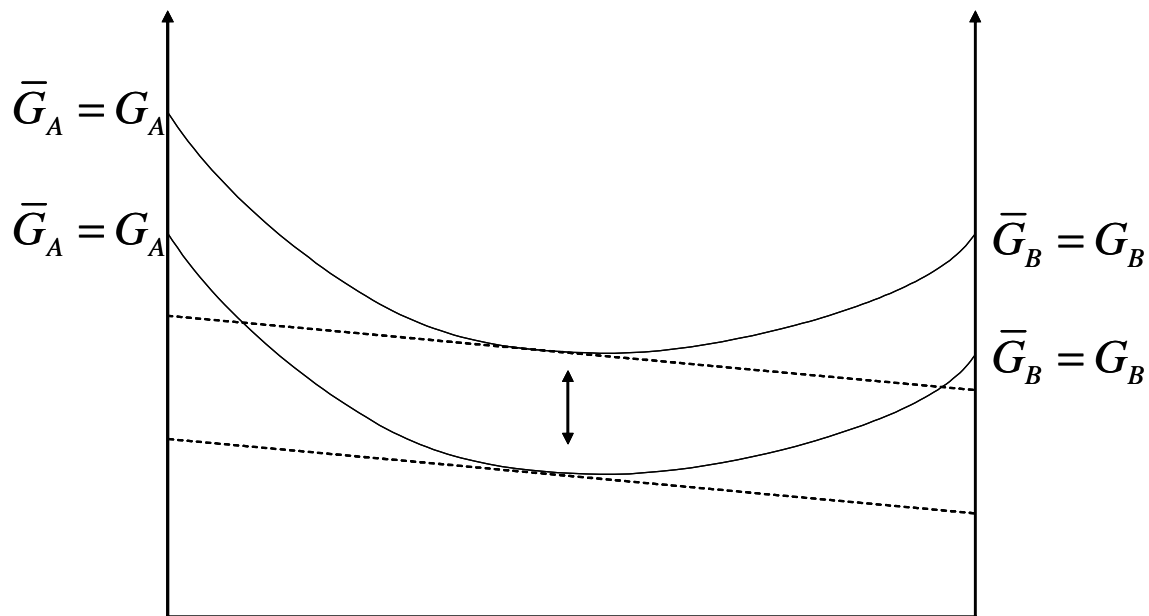
Im Bereich $T_{\text{krit}} < T < T_{\min}$ liegt im gesamten Konzentrationsbereich ein durchgehender Mischkristall vor. Darüber und darunter kommt es von $x=0,414$ ausgehend zum Schmelzen und zur Entmischung.

d) flüssig: reguläres Modell
fest: ideales Modell

c)



Aufgabe 19



Integraler Wert = partieller Wert bei unendlicher Verdünnung

Parallelverschiebung

Absolutwerte fallen raus im GG (Gleichheit von μ_i in den versch. Phasen).

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i + f(T, x)$$

Des Weiteren sind G -Werte willkürliche Größen, da H willkürlich definiert, während S über den 3. HS bestimmt ist.

Aufgabe 20

