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

Übungstermin: **Mittwoch, 20.12.2006, 15:00 – 16:30 Uhr, Heisenbergstr. 3, 2R4**

Aufgabe 21

<u>Modell der regulären Lösung</u>: $G(x) = x_A G_A + x_B G_B + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

<u>Gleichungen:</u>

α:
$$G^\alpha(x_B) = (1-x_B)G_A^\alpha + x_B G_B^\alpha + \Omega^\alpha (1-x_B)x_B + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B)$$
$$mit\ G_B^\alpha = G_B^\beta - \Delta G_B^{\alpha\to\beta}$$

β:
$$G^\beta(x_B) = (1-x_B)G_A^\beta + x_B G_B^\beta + \Omega^\beta (1-x_B)x_B + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B)$$
$$mit\ G_A^\beta = G_A^\alpha + \Delta G_A^{\alpha\to\beta}$$

l:
$$G^l(x_B) = (1-x_B)\left(G_A^\alpha + \Delta G_A^{\alpha\to l}\right) + x_B\left(G_B^\beta + \Delta G_B^{\beta\to l}\right) + $$
$$+\Omega^l (1-x_B)x_B + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B)$$
$$mit\ G_A^\alpha + \Delta G_A^{\alpha\to l} = G_A^l$$
$$und\ G_B^\beta + \Delta G_B^{\beta\to l} = G_B^l$$

<u>Weiterhin gilt:</u>

$$\Delta G_A^{\alpha\to\beta} = 3960\frac{J}{mol} + 1{,}0\frac{J}{mol\cdot K}\cdot T,\ \Delta G_B^{\alpha\to\beta} = -3960\frac{J}{mol} - 1{,}0\frac{J}{mol\cdot K}\cdot T$$
$$\Delta G_A^{\alpha\to l} = \frac{\Delta H_A^m}{T_A^m}\left(T_A^m - T\right),\ \Delta G_B^{\beta\to l} = \frac{\Delta H_B^m}{T_B^m}\left(T_B^m - T\right)$$

Festlegung von $G_A^\alpha, G_A^\beta, G_B^\alpha \& G_B^\beta$: Lage der Absolutwerte unwichtig, Differenzen sind konst.!

$\Rightarrow$ willkürliche Festlegung mit $G_A^\alpha = G_B^\beta = 0\frac{kJ}{mol}$

α: $G^\alpha(x_B) = -x_B \Delta G_B^{\alpha\to\beta} + \Omega^\alpha (1-x_B)x_B + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B)$

β: $G^\beta(x_B) = (1-x_B)\Delta G_A^{\alpha\to\beta} + \Omega^\beta (1-x_B)x_B + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B)$

l: $G^l(x_B) = (1-x_B)\Delta G_A^{\alpha\to l} + x_B \Delta G_B^{\beta\to l} + \Omega^l (1-x_B)x_B + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B)$

<u>BERECHNUNG DER G-KURVEN</u>

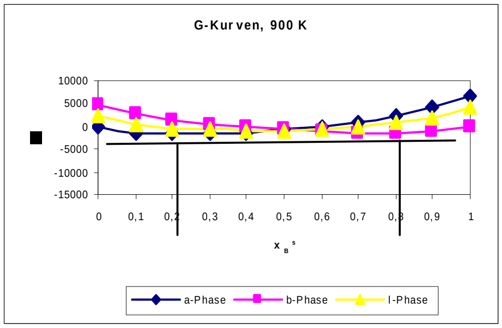
***T*[K]**	**900**	**1225**	**1300**	**1600**	**2000**
ΔG_A(α→β)	4860	5185	5260	5560	5960
ΔG_B(α→β)	-6800	-7125	-7200	-7500	-7900
ΔG_A(α→l)	2360	1081,6667	786,6667	-393,333	-1966,67
ΔG_B(α→l)	4345	3061,25	2765	1580	0

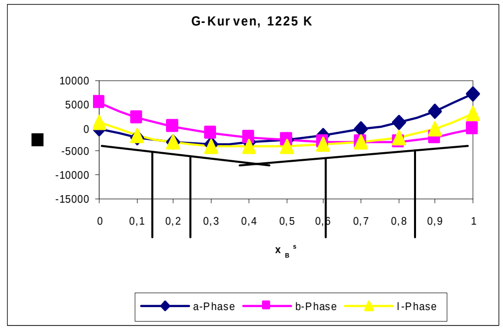
α-Phase	*T* [K]				
x_B^s	**900**	**1225**	**1300**	**1600**	**2000**
0	0	0	0	0	0
0,1	-1401,615	-2247,559	-2442,78	-3223,65	-4264,81
0,2	-1760,541	-3047,736	-3344,78	-4532,96	-6117,2
0,3	-1712,134	-3265,321	-3623,75	-5057,46	-6969,07
0,4	-1380,186	-3068,809	-3458,49	-5017,22	-7095,52
0,5	-811,8612	-2522,394	-2917,13	-4496,09	-6601,36
0,6	-20,18601	-1643,809	-2018,49	-3517,22	-5515,52
0,7	1007,8664	-415,3208	-743,749	-2057,46	-3809,07
0,8	2319,4591	1227,2638	975,2188	-32,9615	-1377,2
0,9	4038,3849	3452,4406	3317,223	2776,351	2055,189
1	6800	7125	7200	7500	7900

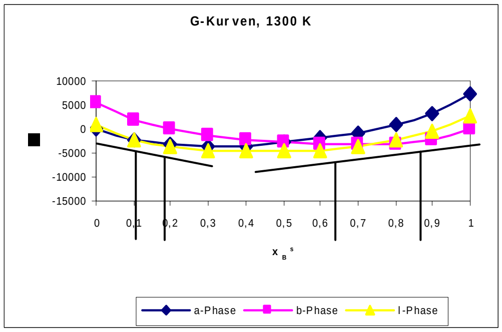
β-Phase	*T* [K]				
x_B^s	**900**	**1225**	**1300**	**1600**	**2000**
0	4860	5185	5260	5560	5960
0,1	2652,3849	2066,4406	1931,223	1390,351	669,1887
0,2	1407,4591	315,26383	63,21876	-944,962	-2289,2
0,3	489,86639	-933,3208	-1261,75	-2575,46	-4327,07
0,4	-224,186	-1847,809	-2222,49	-3721,22	-5719,52
0,5	-781,8612	-2492,394	-2887,13	-4466,09	-6571,36
0,6	-1196,186	-2884,809	-3274,49	-4833,22	-6911,52
0,7	-1454,134	-3007,321	-3365,75	-4799,46	-6711,07
0,8	-1508,541	-2795,736	-3092,78	-4280,96	-5865,2
0,9	-1235,615	-2081,559	-2276,78	-3057,65	-4098,81
1	0	0	0	0	0

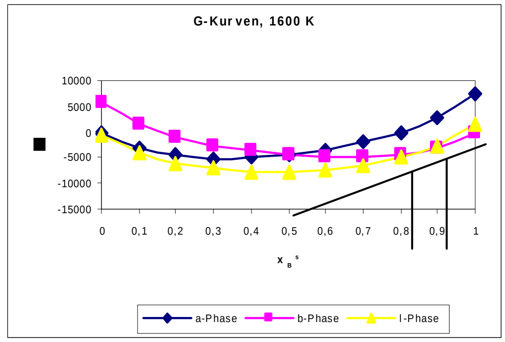
l-Phase	*T* [K]				
x_B^l	**900**	**1225**	**1300**	**1600**	**2000**
0	2360	1081,6667	786,6667	-393,333	-1966,67
0,1	476,88493	-1680,434	-2178,28	-4169,65	-6824,81
0,2	-363,5409	-2995,153	-3602,45	-6031,63	-9270,54
0,3	-796,6336	-3727,279	-4403,58	-7108,79	-10715,7
0,4	-946,186	-4045,309	-4760,49	-7621,22	-11435,5
0,5	-859,3612	-4013,436	-4741,3	-7652,75	-11534,7
0,6	-549,186	-3649,392	-4364,82	-7226,55	-11042,2
0,7	-2,633613	-2935,446	-3612,25	-6319,46	-9929,07
0,8	827,45914	-1807,403	-2415,45	-4847,63	-8090,54
0,9	2064,8849	-96,76773	-595,611	-2590,98	-5251,48
1	4345	3061,25	2765	1580	0

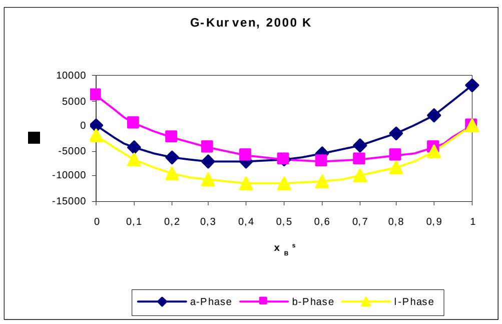
	T [K]					
	900	**1225**	**1300**	**1500**	**1600**	**2000**
1	0,24	0,16	0,13	0		
2	0,24	0,27	0,2	0		
3	0,8	0,58	0,62		0,79	1
4	0,8	0,81	0,83		0,88	1

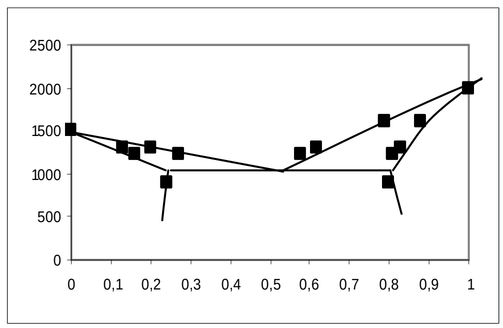

G-Kur ven, 900 K
10000
5000
0
-5000
-10000
-15000
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
x B s
a-Phase
b-Phase
l-Phase


G-Kur ven, 1225 K
10000
5000
0
-5000
-10000
-15000
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
x B s
a-Phase
b-Phase
l-Phase


G-Kur ven, 1300 K
10000
5000
0
-5000
-10000
-15000
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
x B s
a-Phase
b-Phase
l-Phase

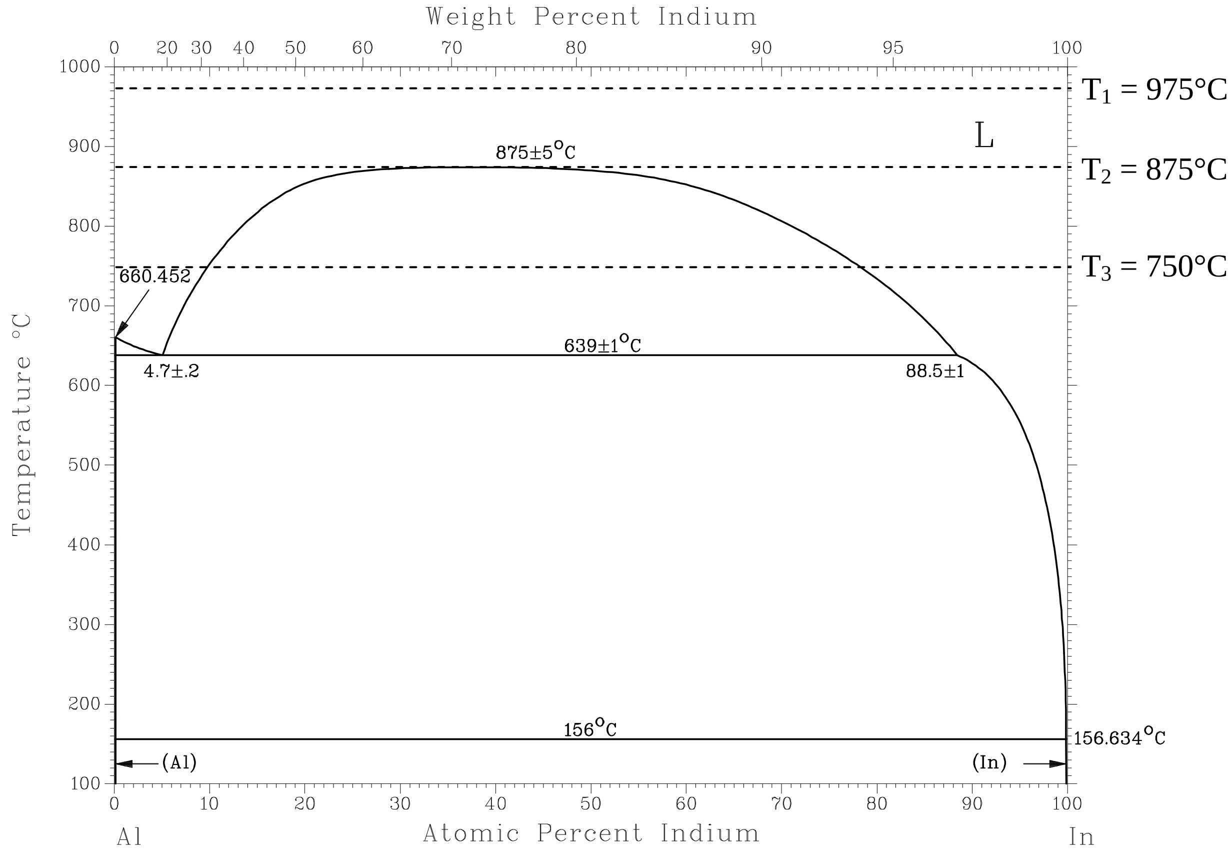

G-Kur ven, 1600 K
10000
5000
0
-5000
-10000
-15000
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
x B s
a-Phase
b-Phase
l-Phase


G-Kur ven, 2000 K
10000
5000
0
-5000
-10000
-15000
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
x B s
a-Phase
b-Phase
l-Phase

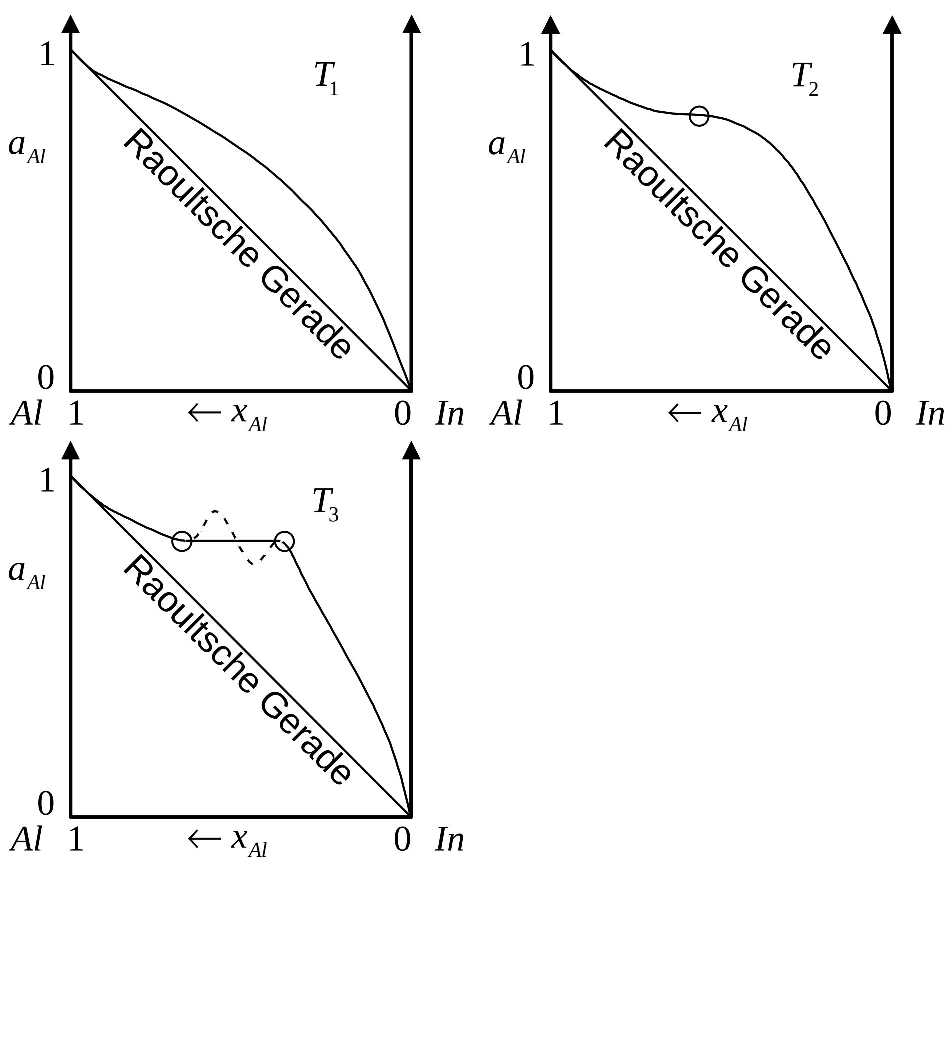

2500
2000
1500
1000
500
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1

Aufgabe 22

1.)



Weight Percent Indium
Atomic Percent Indium
Temperature °C
T_1 = 975°C
T_2 = 875°C
T_3 = 750°C
L
875±5°C
660.452
639±1°C
4.7±.2
88.5±1
156°C
156.634°C
(Al)
(In)
Al
In



T_1
T_2
T_3
a_{Al}
Raoultsche Gerade
Al 1 $\leftarrow x_{Al}$ 0 In

2.) $$a_{Al} = x_{Al} \cdot \gamma_{Al} = x_{Al} \cdot \exp\left(\frac{\Omega}{RT}(1-x_{Al})^2\right)$$

Entmischungstendenz: $\Omega > 0 \Rightarrow \gamma_{Al} > 1 \Rightarrow a_{Al} > x_{Al}$

Faltenbildung *G*-Kurve wg. Mischungslücke: Mini-/Maxima der *a*-Kurve
2-Phasengleichgewicht mit a = konst.

T_1: Entmischungstendenz ohne Faltenbildung
T_3: Entmischungstendenz mit Faltenbildung

3.)

	a_{Al}	a_{In}
$x_{Al} \rightarrow 0$	Henry	Raoult
$x_{In} \rightarrow 1$	Henry	Raoult

Aufgabe 23

reales Gas $pV = RT + Bp + Cp^2 \ldots \Leftrightarrow V = \frac{RT}{p} + B + Cp \ldots$

gesucht: Fugazitätskoeffizient f*

Ansatz: $dG = Vdp \; (T, x = konst.)$

Rechnung:

$$dG = \left(\frac{RT}{p} + B + Cp \ldots \right) dp$$

$$\int_{G_0}^{G} dG = \int_{p_0}^{p} \left(\frac{RT}{p} + B + Cp \ldots \right) dp$$

$$G(p,T) - G(p_0,T) = RT \ln \frac{p}{p_0} + B(p - p_0) + \frac{1}{2} C(p^2 - p_0^2) \ldots \qquad \text{(i)}$$

$$mit \;\; p_0 = 1atm$$

$$G(p,T) - G_0(T) = RT \ln p + B(p-1) + \frac{1}{2} C(p^2 - 1) \ldots$$

$$G(p,T) = G(p_0,T) + RT \ln f \overset{f^* = \frac{f}{p}}{=} G(p_0,T) + RT \ln f^* + RT \ln p \qquad \text{(ii)}$$

Vergleich von (i) und (ii):

$$RT \ln f^* = B(p-1) + \frac{1}{2} C(p^2 - 1) \ldots$$

$$f^* = \exp\left(\frac{2B(p-1) + C(p^2-1) \ldots}{2RT} \right)$$

Aufgabe 24

flüssige binäre Phase: x_B^l = 0,65 im Gleichgewicht mit
fester, binärer Phase: x_B^s = 0,4 bei T = 1200 K.

Dampfdruck von reinem flüssigen B bei 1200 K: $2{,}510 \cdot 10^{-3}$ atm

<u>Gesucht</u>: Dampfdruck von metastabilen festen B bei 1200 K bei idealem Verhalten von A

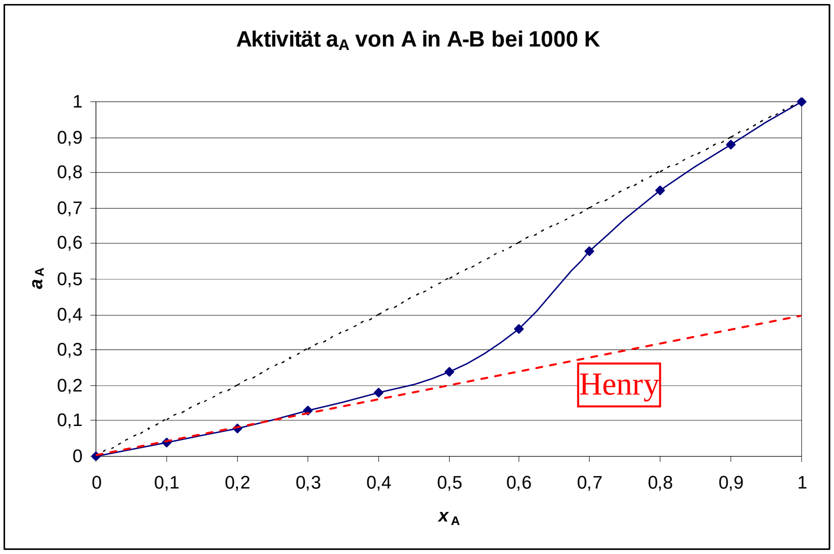
Dampfdruck von B in fl. Legierung (Raoult): $p_{B,l}\left(x_B^l = 0,65\right) = p_{B,l}^0 \cdot x_B = 1,625 \cdot 10^{-3} atm$

Im Gleichgewicht: $p_{B,s}\left(x_B^s = 0,4\right) = p_{B,l}\left(x_B^l = 0,65\right)$

$$\Rightarrow p_{B,s}^0 = \frac{p_{B,s}}{x_B^s} = \underline{\underline{4,0625 \cdot 10^{-3} atm}}$$

Aufgabe 25

a)



Henry gültig für wenig gelöstes A im Lösungsmittel B ($x_A \to 0$): $a_A = k_A \cdot x_A$

Annähernd gültig bis $x_A = 0,1$: $k_A = 0,4$

b)

(i) $\log k_A = (-)109,3K \cdot \frac{1}{T} - 0,2886$ (Hier gehört ein "-" hin, da Verbindungstendenz und ΔH<0 sein muss!!!

(ii) aus Skript: $\frac{\partial \ln a_A}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta \bar{H}_A}{R}$

(iii) $a_A = k_A \cdot x_A$

Umformen von (i) + (iii):

$$a_A = k_A \cdot x_A = x_A \cdot 10^{-109,3K \cdot \frac{1}{T} - 0,2886}$$

$$\ln a_A = \ln x_A + \left(-109,3K \cdot \frac{1}{T} - 0,2886\right) \ln 10$$

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial (1/T)}) = -109,3K \cdot \ln 10 = \frac{\Delta \bar{H}_A}{R}$$

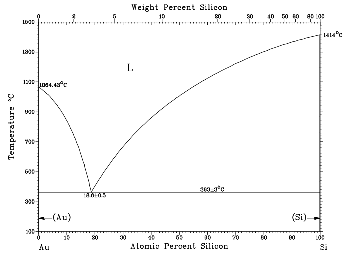
$$\Leftrightarrow \Delta \bar{H}_A = \underline{\underline{-2092,5 \frac{kJ}{mol}}}$$

Wenn Henry für A, dann Rault für B!

$$a_B = x_B \overset{Raoult \hat{=} ideales Verhalten}{\Rightarrow} \Delta \bar{H}_B = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = x_A \Delta \bar{H}_A = -2092,5 \cdot x_A \frac{kJ}{mol}$$

Aufgabe 26



Da unlöslich im Festen: $\overline{G} = G \, und \, \Delta\overline{G} = \Delta G$ (im Prinzip mechanisches Gemenge)

1.)

$$\Delta G = G^l\left(x_{Si}^e\right) - x_{Au}^e G_{Au}^l - x_{Si}^e G_{Si}^l$$

am Eutektikum: $G^{l,mix} = x_{Au}^e G_{Au}^s + x_{Si}^e G_{Si}^s$

$$\Delta G = x_{Au}^e \Delta G_{Au}^{l\to s} + x_{Si}^e \Delta G_{Si}^{l\to s}$$

$$\Delta G = x_{Au}^e \left(-\frac{\Delta H_{Au}^m}{T_{Au}^m}\left(T_{Au}^m - T\right)\right) + x_{Si}^e \left(-\frac{\Delta H_{Si}^m}{T_{Si}^m}\left(T_{Si}^m - T\right)\right)$$

$$\Delta G = \underline{\underline{-11{,}17\,\frac{kJ}{mol}}}$$

2.)

$$\Delta G = G^l\left(x_{Si}^e\right) - x_{Au}^e G_{Au}^s - x_{Si}^e G_{Si}^s$$

am Eutektikum: $G^{l,mix} = x_{Au}^e G_{Au}^s + x_{Si}^e G_{Si}^s$

$$\Delta G = \underline{\underline{0\,\frac{kJ}{mol}}}$$