

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

Übungstermin: Mittwoch, 22.11.2006, 15:00 – 16:30 Uhr, Heisenbergstr. 3, 2R4

Aufgabe 7

Der Schmelzpunkt von Gallium liegt bei 303 K. Berechnen Sie die Änderung der Schmelztemperatur unter hydrostatischen Druck von 20 bar.

$$\text{Daten: } \rho_{Ga}^s = 5,885 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}, \rho_{Ga}^l = 6,08 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}, \Delta H_{Ga}^m = 77,40 \frac{J}{kg}$$

Lösung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{T^{\alpha \rightarrow \beta} \cdot \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{\Delta H_m}{T_m \cdot \Delta V}$$

a)

über T_m integrieren

$$T_m^{p_2} = T_m^{p_1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}(p_2 - p_1)\right) = 302,9594668 K$$

b)

T_m konstant

$$T_m^{p_2} = T_m^{p_1} \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{\Delta H}(p_2 - p_1)\right) = 302,9594641 K$$

$$|\Delta T_{a,b})| = 2,71 \cdot 10^{-6} K$$

Erläuterung:

Dichtezunahme beim Schmelzen, d. h. Eine Druckerhöhung wirkt in Richtung der Volumenverminderung und senkt damit die Schmelztemperatur.

Aufgabe 8

Unter der Annahme eines einfachen Modells für eine interne Reaktion in einem abgeschlossenen System kann die folgende Bedingung für die interne Bildung von Entropie unter konstantem Volumen und Druck angenommen werden

$$\Delta_{\text{internal}} S = -\nu \frac{K}{T} - R \left[\nu \ln \nu - (1+\nu) \ln (1+\nu) \right]$$

, wobei ν ein Maß für den Fortschritt der internen Reaktion ist.

Finden Sie den Gleichgewichtswert von ν , d. h. den Wert von ν , bei dem die Reaktion nicht mehr spontan ablaufen kann.

Lösung

$$\Delta_{\text{internal}} S = -\nu \frac{K}{T} - R \left[\nu \ln \nu - (1+\nu) \ln (1+\nu) \right]$$

$$\text{im GG: } \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \nu} = 0$$

$$\frac{\partial(\Delta S)}{\partial \nu} = -\frac{K}{T} - R(\ln \nu - 1 - \ln(1+\nu) + 1) = -\frac{K}{T} - R \ln \frac{\nu}{1+\nu} = 0$$

$$\nu = \frac{1}{\exp\left(\frac{K}{RT}\right) - 1}$$

Prüfung absolutes Maximum:

$$\frac{\partial^2(\Delta S)}{\partial \nu^2} \neq 0$$

$$\frac{\partial^2(\Delta S)}{\partial \nu^2} = -R \frac{1+\nu}{\nu} \cdot \frac{1+\nu-\nu}{(1+\nu)^2} = -\frac{R}{\nu(1+\nu)} \neq 0 \quad / x=0, x=-1$$

Aufgabe 9

Die molare Mischungsenthalpie einer binären idealen Lösung mit statistischer Atomverteilung und gleichen Atomvolumina lautet

$$\Delta S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Leiten Sie diese Beziehung ausgehend von

$$\Delta S = k \ln W = k(\ln N_L! - \ln N_A! - \ln N_B!)$$

ab. Dabei bedeuten N_A und N_B die Zahl der A- und B-Atome; $N_L = N_A + N_B$.
Verwenden Sie die Stirlingsche Näherung

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \text{ groß}).$$

Lösung

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W = k(\ln N_L! - \ln N_A! - \ln N_B!) \stackrel{\text{Stirling}}{=} \\ &= k \cdot (N_L \ln N_L - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B) \stackrel{N_L = N_A + N_B}{=} \\ &= k \cdot ((N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B) = \\ &= k \cdot [N_A (\ln(N_A + N_B) - \ln N_A) + N_B (\ln(N_A + N_B) - \ln N_B)] = \\ &= k \cdot \left[N_A \ln \frac{N_A + N_B}{N_A} + N_B \ln \frac{N_A + N_B}{N_B} \right] = \\ &= k \cdot \left[N_A \ln \frac{1}{x_A} + N_B \ln \frac{1}{x_B} \right] \stackrel{x_i = \frac{N_i}{N_L}}{=} \\ &\stackrel{R = k \cdot N_L}{=} -k \cdot N_A \ln x_A - k \cdot N_B \ln x_B = \\ &= -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

Aufgabe 10

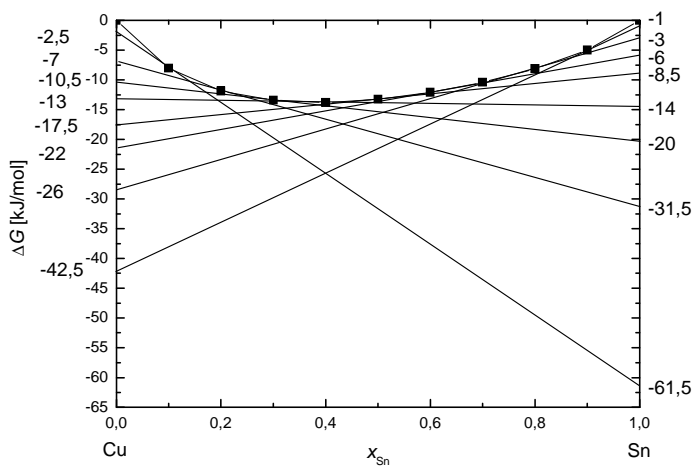
Für eine Cu-Sn-Schmelze wurden experimentell folgende Werte für die Gibbssche Mischungsenergie als Funktion des Molenbruchs erhalten ($T = 1400 \text{ K}$):

x_{Sn}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta G \text{ [kJ/mol]}$	-8,04	-11,86	-13,37	-13,8	-13,25	-12,09	-10,4	-8,1	-5

Ermitteln Sie graphisch die Verläufe der partiellen Gibbsschen Mischungsenthalpie $\Delta \bar{G}_{\text{Cu}}(x)$ und $\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}(x)$ für die in der Tabelle angegebenen Molenbrüche x_{Sn} . Geben Sie einen Weg an, wie die Größen numerisch ermittelt werden könnten.

Lösung

grafisch



numerisch

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

über Additivität:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Cu}}(x_{\text{Cu}}) = \frac{\Delta G(x_{\text{Cu}}) - x_{\text{Sn}} \cdot \Delta \bar{G}_{\text{Sn}}(x_{\text{Sn}})}{x_{\text{Cu}}}$$

	A[X]	Data1B[Y]	B[Y]	C[Y]	D[Y]
		Ableitung	Delta_G	partielles Delta_G von Sn	partielles Delta_G von Cu
1	0	-80,4	0	-	-
2	0,1	-59,3	-8,04	-61,41	-2,11
3	0,2	-26,65	-11,86	-33,18	-6,53
4	0,3	-9,7	-13,37	-20,16	-10,46
5	0,4	0,6	-13,8	-13,44	-14,04
6	0,5	8,55	-13,25	-8,975	-17,525
7	0,6	14,25	-12,09	-6,39	-20,64
8	0,7	19,95	-10,4	-4,415	-24,365
9	0,8	27	-8,1	-2,7	-29,7
10	0,9	40,5	-5	-0,95	-41,45
11	1	50	0	-	-

Aufgabe 11

- a) Wie lauten die Beziehungen für die partiellen Gibbsschen Energien $\bar{G}_i(x)$ für eine ternäre Mischphase mit

$$G(x) = \sum_{i=1}^3 x_i \bar{G}_i(x).$$

- b) Leiten Sie die entsprechende Beziehung für eine n -komponentige Mischphase her.

Lösung

b)

Gibbssche Energie G (molar: G_m): $G = n \cdot G_m$

Bestimmung von \bar{G}_i durch Ableitung von G nach n_i ; da G_m allgemein im Hinblick auf Molenbrüche analysiert wird, ist auch die Änderung der Variablen

$$(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_r) \rightarrow (n, X_2, \dots, X_j, \dots, X_r)$$

zu beachten, mit der Stoffmenge n des Systems ($= \sum n_j$) und dem Molenbruch X_j von j ($= n_j / n$).

Dann folgt:

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \left(\frac{\partial (n \cdot G_m)}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \\ &= \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} \cdot G_m + n \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{n_k} \stackrel{(*)}{=} \\ &= G_m + n \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{X_j} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} + n \cdot \sum_{j=2}^r \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_j} \right)_{n, X_k} \cdot \left(\frac{\partial X_j}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \\ &= G_m + n \cdot \sum_{j=2}^r \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_j} \right)_{n, X_k} \cdot \left(\frac{\partial X_j}{\partial n_i} \right)_{n_k} \\ (*) G_m &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{X_j} dn + \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_1} \right)_{n, X_k} dX_2 + \dots + \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_r} \right)_{n, X_k} dX_r = \\ &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{X_j} dn + \sum_{j=2}^r \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_j} \right)_{n, X_k} \cdot dX_j \end{aligned}$$

G_m ist eine homogene Funktion 0-ten Grades: $\left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{X_j} = 0$ (systemgrößenunabhängig)

Weiter ist $\left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} = 1$ und

$$\left(\frac{\partial X_j}{\partial n_i}\right)_{n_k} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_j}{n}\right)\right)_{n_k} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i}\right)_{n_k} + n_j \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{n}\right)}{\partial n_i}\right)_{n_k} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i}\right)_{n_k} - \frac{n_j}{n^2} =$$

$$\nearrow = (i=j) \quad \frac{1-X_j}{n} = \frac{\delta_{ij} - X_j}{n}$$

$$\searrow = (i \neq j) \quad -\frac{X_j}{n}$$

Daraus folgt allgemein: $\bar{G}_i = \mu_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - X_j) \frac{\partial G_m}{\partial X_j}$

a)

$$\bar{G}_1 = \mu_1 = G_m - X_2 \frac{\partial G_m}{\partial X_2} - X_3 \frac{\partial G_m}{\partial X_3}$$

$$\bar{G}_2 = \mu_2 = G_m + (1 - X_2) \frac{\partial G_m}{\partial X_2} - X_3 \frac{\partial G_m}{\partial X_3}$$

$$\bar{G}_3 = \mu_3 = G_m - X_2 \frac{\partial G_m}{\partial X_2} + (1 - X_3) \frac{\partial G_m}{\partial X_3}$$

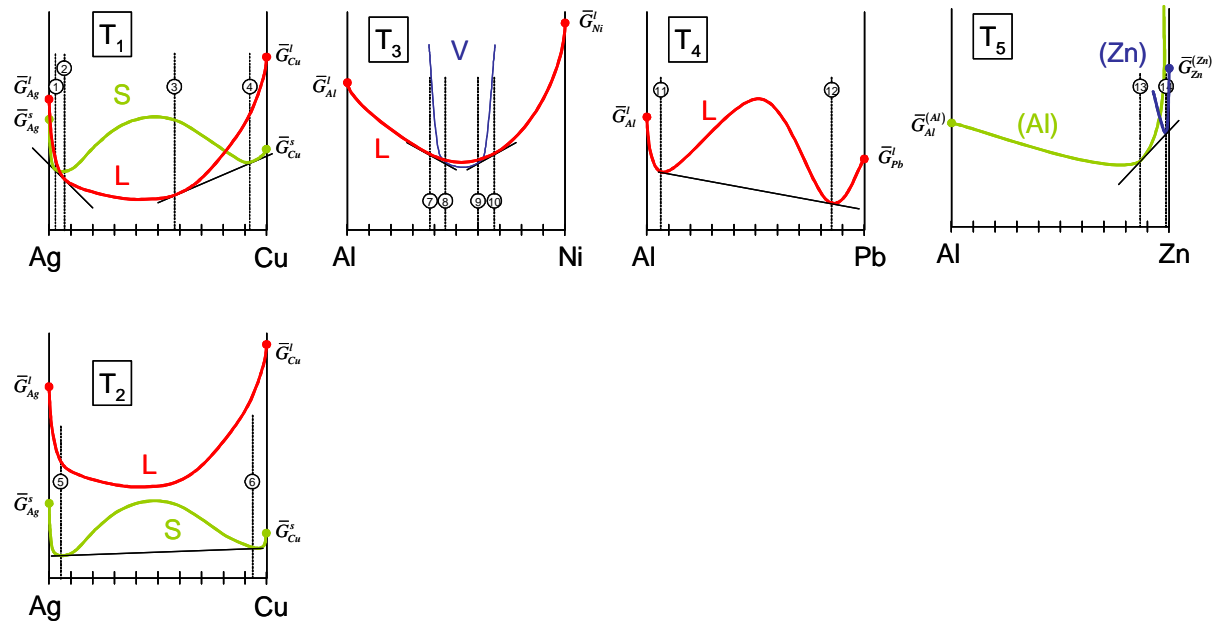
Aufgabe 12

Geben Sie den prinzipiellen Verlauf der $G(x)$ -Kurven für die Systeme

(a) Ag-Cu, (b) Al-Ni, (c) Al-Pb und (d) Al-Zn

für die in den Zustandsdiagrammen (Anhang) eingezeichneten Temperaturen T_1 , T_2 , T_3 , T_4 und T_5 an. Kennzeichnen Sie auch die prinzipielle Lage der eingezeichneten Konzentrationspunkte $i = 1, 2, \dots, 14$.

Lösung



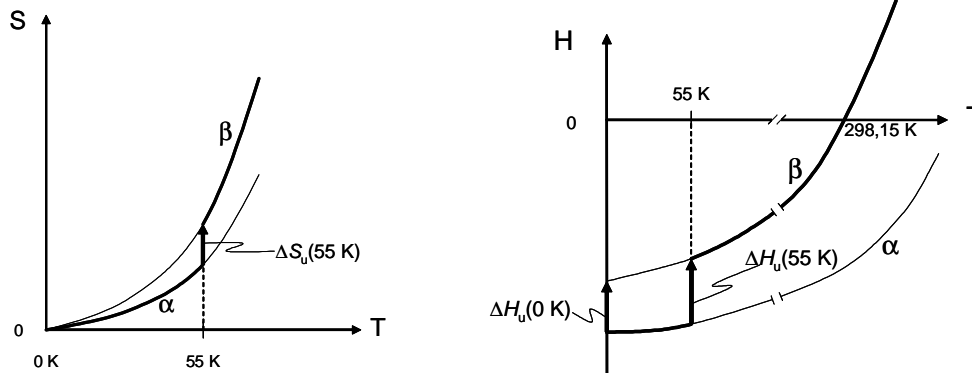
Aufgabe 13

Die α -Phase eines Stoffes weist eine allotrope Phasenumwandlung nach β bei 55 K und 1 bar auf. Die molaren Wärmekapazitäten für Stoff mit α - und β -Struktur lauten

$$c_p^\alpha(T) = 8,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \quad c_p^\beta(T) = 24 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Berechnen Sie jeweils die Umwandlungsenthalpie und -entropie bei 55 K und 0 K bei jeweils 1 bar.

Lösung



Entropie

$$S_{55 \text{ K}}^\alpha = \int_{0 \text{ K}}^{55 \text{ K}} \frac{c_p^\alpha(T)}{T} dT = \int_{0 \text{ K}}^{55 \text{ K}} \frac{8,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^3}{T} dT = 4,714 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$S_{55 \text{ K}}^\beta = \int_{0 \text{ K}}^{55 \text{ K}} \frac{c_p^\beta(T)}{T} dT = \int_{0 \text{ K}}^{55 \text{ K}} \frac{24 \cdot 10^{-5} \cdot T^3}{T} dT = 13,31 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\rightarrow \Delta S_u^{\alpha \rightarrow \beta}(55 \text{ K}) = 8,6 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

Wegen 3. Hauptsatz:

$$\rightarrow \Delta S_u^{\alpha \rightarrow \beta}(0 \text{ K}) = 0 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

Enthalpie

$$\rightarrow \Delta H_u^{\alpha \rightarrow \beta}(55 \text{ K}) = T_u \cdot \Delta S_u^{\alpha \rightarrow \beta}(55 \text{ K}) = 472,78 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Bei 0 K ergibt sich:

$$\Delta H_u^{\alpha \rightarrow \beta}(0 \text{ K}) = \int_{0 \text{ K}}^{55 \text{ K}} c_p^\alpha(T) dT + \Delta H_u^{\alpha \rightarrow \beta}(55 \text{ K}) + \int_{55 \text{ K}}^{0 \text{ K}} c_p^\beta(T) dT = 118,20 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

