

## Übungsblatt 8

### Aufgabe 1

Für jede extensive thermodynamische Zustandsgröße gibt es eine entsprechende Mischungsgröße  $\Delta_{mix}Z$ . Diese Mischungsgröße ist definiert als

$$\Delta_{mix}Z = Z_{Mischung} - \sum_i n_i Z_{mi}^*$$

Hierbei sind  $Z_{mi}^*$  die entsprechenden molaren Größen der reinen Komponenten.

- Berechnen Sie für eine *ideale, binäre* Mischung bei 300 K die Mischungsentropie, die Mischungs-Gibbs-Energie, die Mischungsenthalpie und das Mischungsvolumen.
- Diskutieren Sie den Verlauf der Mischungsentropie als Funktion von  $x_1$  (Maximum, Steigung bei  $x_1 = 0$  und  $x_1 = 1$ ). Zeichnen Sie anhand der Ergebnisse den Verlauf der vier Mischungsgrößen.

### Aufgabe 2

Die Gibbs-Duhem-Gleichung lautet für konstanten Druck und konstante Temperatur:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

- Zeigen Sie, dass daraus für eine nichtideale binäres System folgt:  
 $x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0$ . Welche praktische Bedeutung hat diese Beziehung?
- Für kleine Konzentrationen ist der Dampfdruck einer gelösten Komponente durch das Henry'sche Grenzgesetz beschrieben:  
 $p_2 = kx_2$  für  $x_2 \rightarrow 0$ .  
Zeigen Sie, dass sich aus dem Henry'schen Gesetz und der Gibbs-Duhem-Gleichung das Raoult'sche Gesetz herleiten lässt.

### Aufgabe 3

Für jede extensive thermodynamische Zustandsgröße lässt sich eine Exzessgröße  $Z^E$  definieren, die die Differenz zwischen idealem und realem Verhalten beschreibt:

$$Z^{real} = Z^{ideal} + Z^E \quad (\text{oder } Z_m^{real} = Z_m^{ideal} + Z_m^E \text{ für die entsprechenden molaren Größen}).$$

- Wie hängen die Exzessgrößen  $\mu_k^E$ ,  $G_m^E$ ,  $S_m^E$ ,  $V_m^E$  und  $H_m^E$  mit den Aktivitätskoeffizienten  $f_k$  einer Mischung zusammen?
- Für viele einfache binäre Mischungen lassen sich die Aktivitätskoeffizienten  $f_1$  und  $f_2$  durch folgende Ausdrücke annähern:  
 $\ln f_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$  und  $\ln f_2 = \frac{A}{RT} x_1^2$  mit  $A \neq f(T, p, x_1)$ .  
Für die Mischung Benzol + CCl<sub>4</sub> ist  $A = 300 \text{ Jmol}^{-1}$ . Zeichnen Sie ein Diagramm von  $\ln f_1$  und  $\ln f_2$  gegen  $x_1$  für  $T = 300 \text{ K}$ .
- Geben Sie Ausdrücke an und zeichnen Sie den Verlauf von  $\mu_1^E$ ,  $\mu_2^E$  und  $G_m^E$  als Funktion von  $x_1$ . Welche Werte ergeben sich für  $x_1 = 0.5$ ?
- Ermitteln Sie ausgehend von dem Ansatz in (b) die Ausdrücke für  $S_m^E$ ,  $V_m^E$  und  $H_m^E$ .
- Erfüllt der Ansatz aus (b) die Gibbs-Duhem-Beziehung für eine binäre Mischung?

**Aufgabe 4**

$N_2$  und  $O_2$  bilden im flüssigen Zustand eine annähernd ideale Mischung. Die Siedetemperaturen bei Standarddruck der reinen Stoffe liegen bei 77.3 K für  $N_2$  und 90.1 K für  $O_2$ .

- (a) Zeichnen Sie schematisch ein  $p(x)$ -Phasendiagramm des  $N_2$ - $O_2$ -Systems für eine Temperatur von etwa 85 K. Erläutern Sie, wie Sie dabei benutzen, dass es sich um eine ideale Mischung handelt.
- (b) Zeichnen Sie schematisch ein  $T(x)$ -Phasendiagramm des Systems für einen Gesamtdruck von 1 atm. Erläutern Sie anhand dieses Diagramms, wie man aus flüssiger Luft reinen Stickstoff bzw. Sauerstoff erhält.
- (c) Wieviel Arbeit muss mindestens aufgewendet werden, um  $1\text{ m}^3$  Luft bei 1 atm und 300 K in die Bestandteile  $N_2$  und  $O_2$  bei gleichem Druck und gleicher Temperatur zu zerlegen?
- (d) Reiner flüssiger Stickstoff befinde sich bei Umgebungsdruck in einem offenen Gefäß. Besteht die Gefahr, dass sich Sauerstoff aus der Umgebung darin niederschlägt? Wie ließe sich dies mittels einer einfachen Temperaturmessung nachweisen?