Lösungen

Lösung zu 83.

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \end{aligned}$$

van-der-Waals Gas:

$$\begin{aligned} (V-b)\left(p+\frac{a}{V^2}\right) &= RT \\ p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \end{aligned}$$

Man beachte das dies nur eine andere Formulierung der van-der-Waals Gleichung ist als auf dem letzten Aufgabenzettel. Jetzt rechnet man die partiellen Ableitungen aus:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V-b} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= \frac{1}{R}\left[\left(p+\frac{a}{V^2}\right) - (V-b)\frac{2a}{V^3}\right] \\ &= \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \end{aligned}$$

Für die 2. Gleichung muss die van-der-Waals Gleichung nach T aufgelöst werden. Nun hat man alle Ableitungen, die man braucht. Also Einsetzen, beim 1. Schritt das kürzen nicht vergessen, dann wird es übersichtlicher.

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \cdot \frac{R}{V-b} \cdot \frac{R}{\left[\left(p+\frac{a}{V^2}\right) - (V-b)\frac{2a}{V^3}\right]} \\ &= \frac{R}{1-\frac{2a(V-b)^2}{V^3RT}} \\ &= \frac{R}{1-\frac{2a(V-b)}{V^3\left(p+\frac{a}{V^2}\right)}} \end{aligned}$$

Für das ideale Gas sind a und b Null, so dass die bekannte Beziehung dort steht.

Lösung zu 84. In einem Carnot-Prozess wird nur auf den Isothermen Wärme zu- bzw. abgeführt. Also betrachten wird nur diese Schritte und gehen dann weiter über Definition des Wirkungsgrades. Die hier wichtigen Temperaturen seien T_{warm} und

T_{kalt}. Bei T_{warm} wird dem System Wärme zugeführt und es gilt

$$Q_{warm} = |W_{warm}| = nRT_{warm} \int \frac{dV}{V - nb} = nRT_{warm} \ln\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)$$

Analog für T_{kalt}:

$$|Q_{kalt}| = nRT_{kalt} \ln\left(\frac{V_3 - nb}{V_4 - nb}\right)$$

Jetzt wird die Definition des Wirkungsgrades benutzt:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{warm}} = \frac{Q_{warm} - |Q_{kalt}|}{Q_{warm}} = 1 - \frac{|Q_{kalt}|}{Q_{warm}}$$

Jetzt Einsetzen

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{kalt}|}{Q_{warm}} = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{warm}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{V_3 - nb}{V_4 - nb}\right)}{\ln\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)}$$

Unter Benutzung der beiden adiabatischen Zustandsänderungen können nun die Volumina miteinander verknüpft werden. Bei adiabatischen Prozessen gilt

$$\begin{aligned}
dQ &= 0 = dU - dW = C_V dT + pdV \\
&= C_V dT + \frac{nRT}{V - nb} dV \\
\Leftrightarrow \frac{dT}{T} &= -\frac{nR}{C_V} \frac{dV}{(V - nb)} \\
&= -(\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{(V - nb)}
\end{aligned}$$

Jetzt integrieren:

$$\begin{aligned}
\ln T &= -(\gamma - 1) \ln(V - nb) + C' \\
\ln T &= \ln(V - nb)^{-(\gamma - 1)} + C' \\
T &= (V - nb)^{-(\gamma - 1)} + C \\
T \cdot (V - nb)^{\gamma - 1} &= C
\end{aligned}$$

Wenn $T \cdot (V - nb)^{\gamma - 1}$ aber eine Konstante ist, muss auch gelten

$$\begin{aligned}
T_{warm} \cdot (V_2 - nb)^{\gamma - 1} &= T_{kalt} \cdot (V_3 - nb)^{\gamma - 1} \\
T_{warm} \cdot (V_1 - nb)^{\gamma - 1} &= T_{kalt} \cdot (V_4 - nb)^{\gamma - 1}
\end{aligned}$$

Division der beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = \frac{V_3 - nb}{V_4 - nb}$$

Jetzt folgt für den Wirkungsgrad η

$$\eta = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{warm}}$$

Dies ist auch Ergebnis des idealen Gases, was zu zeigen war.

Lösung zu 85. Die Leistungszahl η' war definiert als und ist damit für vorliegende Abschätzung

$$\eta' = \frac{T_{kalt}}{\Delta T} = \frac{278.15K}{15K} = 18.54$$

Es soll pro Minute mindestens die Wärme von

$$|Q| = \frac{84kJ/K}{1K} = 84kJ$$

abgeführt werden. Die dazu erforderliche Leistung ist

$$P = \frac{W}{t} = \frac{|Q|/t}{1+\eta'} = \frac{84000J/60s}{1+18.54} = 71.65W$$

Lösung zu 86. $Q = E_{pot}(vor) = E_{kin}(nach) = mgh = 2kg \cdot 9,81m/s2 \cdot 20m = 392.4J$
Dann folgt für ΔS

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_0^Q dQ = \frac{392.4J}{293K} = 1.34\frac{J}{K}$$

Natürlich wird sich die Temperatur leicht - aber nicht messbar - erhöhen. Daher kann man mit $T = const$ für das System Ziegel-Sand-Umgebung rechnen.

Lösung zu 87. (a) unterschiedliche ideale Gase

Vorher: $p_1V_1 = nRT$ und $p_2V_2 = nRT$

Nachher: $V = V_1 + V_2$ und die Gase haben die Partialdrücke $p_1^{misch} = p_1\frac{V_1}{V_1+V_2}$ und $p_2^{misch} = p_2\frac{V_2}{V_1+V_2}$

Weiter mit:

$$\delta Q = TdS = pdV = -Vdp$$

da $pdV + VdP = 0$ gilt.

Dann ist die Entropieänderung

$$\Delta S = S - 2 - S_1 = -\frac{V}{T}dp$$

mit $n = 1mol$ und $\frac{V}{T} = \frac{R}{p}$ folgt

$$\Delta S_1 = -R\frac{dp}{p} = -R\int\limits_{p_1}^{p_1^{misch}} \frac{dp}{p} = -R\ln\left(\frac{p_1^{misch}}{p_1}\right) = R\ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)$$

analog gilt für ΔS_2:

$$\Delta S_2 = R\ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right)$$

Also ist die Gesamtänderung der Entropie:

$$\Delta S_{gesamt} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R\ln\left(\frac{(V_1+V_2)^2}{V_1V_2}\right)$$

Man beachte, dass für den Spezialfall $V_1 = V_2$ gilt.

$$\Delta S_{gesamt} = R\cdot 2\ln 2$$

(b) gleiche Gas, also nur noch ein Partialdruck!

$$p^{misch}(V_1+V_2) = p_1V_1 + p_2V_2 = 2p_1V_1$$

da $p_1V_1 = nRT = p_2V_2$ gilt mit $n = 1mol$.

$$\begin{aligned}\Delta S_{gesamt} &= -R\int\limits_{p_1}^{p^{misch}} \frac{dp}{p} - R\int\limits_{p_2}^{p^{misch}} \frac{dp}{p} \\ &= R\ln\frac{p_1}{p^{misch}} + R\ln\frac{p_2}{p^{misch}} \\ &= R\ln\frac{p_1p_2}{(p^{misch})^2}\end{aligned}$$

mit $\frac{p_1}{p^{misch}} = \frac{V_1+V_2}{2V_1}$ und $\frac{p_2}{p^{misch}} = \frac{V_1+V_2}{2V_2}$ folgt

$$\Delta S = R\ln\left(\frac{(V_1+V_2)^2}{4V_1V_2}\right)$$

für $V_1 = V_2$ gilt:

$$\Delta S = R\ln 1 = 0$$

Es hat sich nämlich gar nichts geändert!

Lösung zu 88. Freie Energie ist definiert als

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ &= -TdS \end{aligned}$$

da isothermer Prozess ($dT = 0$ und $dU = 0$). demnach geht es weiter mit

$$\begin{aligned} dF &= -deltaQ = -\delta W \\ \int_1^2 dF &= -\int_1^2 dW \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV \end{aligned}$$

Benutze ideales Gas $pV = nRT = const$, dann folgt:

$$\begin{aligned} \Delta F = F_2 - F_1 &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= 2 \cdot 10^5 N/m^2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} L \ln \frac{20L}{40L} \\ &= -2.773 kJ \end{aligned}$$

Lösung zu 89. Zunächst ein Gedankenexperiment, um die Problemstellung zu verdeutlichen:

(a) Große Wassermenge

Hinzufügen von $1mol\ H_2O$ führt dazu, dass das Volumen um $18cm^3$ zunimmt (Molvolumen von reinem Wsser).

(b) Große Menge Ethanol

Hinzufügen von $1mol\ H_2O$ führt dazu, dass das Volumen nur um $14cm^3$ zunimmt (siehe Abb. im Aufgabenblatt).

Warum gibt es den Unterschied zwischen (a) und (b)?

Erklärung: Das Volumen, das eine bestimmte Anzahl von Wassermolekülen einnimmt, hängt von der Umgebung ab. Im Beispiel (b) ist soviel Ethanol vorhanden, dass jedes H_2O-Molekül von reinem Ethanol umgeben ist. Diese Anordnung der Moleküle bewirkt, dass sie nur ein Volumen von $14cm^3$ einnehmen.

Mit abnehmender Ethanolkonzentration ändert sich das partielle molare Volumen. Dies kann gemessen werden wie in der Abbildung deutlich wird.

Die gestellte Aufgabe rechnet sich dann wie folgt.

Das Gesamtvolumen von $100cm^3$ soll sich zusammensetzten aus

$$100cm3 = V = n_{H_2O}V_m^{H_2O} + n_{Eth}V_m^{Eth}$$

Die Molenbrüche werden aus der Dichte und der Molmasse berechnet.

$$\begin{aligned} n_{H_2O} &= \frac{70cm3}{18g/mol} \cdot 0.997\frac{g}{cm3} = 3.877mol \\ n_{Eth} &= \frac{30cm3}{46g/mol} \cdot 0.789\frac{g}{cm3} = 0.515mol \end{aligned}$$

Ethanol besteht aus CH_3CH_2OH und hat damit eine Molmasse von $46g$.

Die Gesamtmenge an Molekülen in dem Gemisch ist also

$$n = n_{H_2O} + n_{Eth} = 4.392mol$$

Und die Anteile an Wasser und Ethanol sind

$$\begin{aligned} x_{H_2O} &= \frac{3.877}{4.392} = 0.883 \\ x_{Eth} &= \frac{0.515}{4.392} = 0.117 \end{aligned}$$

Jetzt können aus der Abbildung die partiellen Molvolumina bestimmt werden zu $V_m^{H_2O} = 18cm^3/mol$ und $V_m^{Eth} = 53.2cm^3/mol$.

Also ist das Gesamtvolumen der Mischung aus $70cm^3$ Wasser und $30cm^3$ Ethanol

$$V = 3.877mol \cdot 18cm^3/mol + 0.515mol \cdot 53.2cm^3/mol = 97.18cm^3$$

Das Mischen verringert also das Volumen.

Lösung zu 90. (a) Das Diagramm ist in der Abbildung 1 dargestellt.

(b) Die Entropie bestimmt sich aus der Fläche unter der Messkurve (siehe Abbildung 1).

- 0 - 10 s: $\frac{P}{T} = 0 \Rightarrow P = 0$, da $T = 150K$, also $\Delta S = 0$
- 10 - 90 s: $\Delta S = \int_{10}^{90}(t-10)^{1/2}dt = \frac{2}{3}(80^{3/2} - 0) = 477.03J/K$

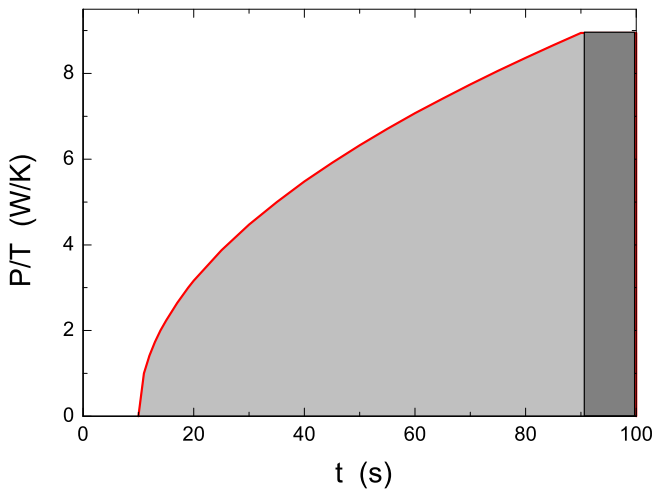

Abbildung 1: P/T (t)-Diagramm der Beobachtungen

- 90 - 100s: $\frac{P}{T} = 8.94\frac{W}{K} \Rightarrow P = 2235W$. Die Fläche ist einfach $10s \cdot 8.94\frac{W}{K} = 89.40J/K$. Dies gibt aber gar keinen Sinn, da in diesem isolierten und abgeschlossenen System mit konstantem Volumen keine Energie eingebracht werden kann ohne die Temperatur zu ändern!!! Da $T = const$ vorgegeben war, muss $\Delta S = 0$ sein und weiterhin $P = 0$ gelten. Also hätte $\frac{P}{T} = 0$ sein müssen. So lehrreich können Aufgaben sein!

Die Gesamtentropie ist also $477.03J/K$.

(c) Hier habe ich nichts über den Verlauf der Temperatur mit der Zeit angegeben ausser den Anfangs- und Endpunkt. Folglich nehme ich den einfachsten Fall an: die Temperatur steigt linear von $150K$ auf $250K$ im Intervall $10 - 90s$.

Die eingebrachte Leistung berechnet sich dann wie folgt

- 0 - 10 s: $P = 0$ wie oben gesehen
- 10 - 90 s: Aufgabenstellung sagt $\frac{P}{T} = 1\frac{W}{K\cdot\sqrt{s}} \cdot \sqrt{t}$. Bei linearem Verlauf der Temperatur gilt: $T = \frac{(250-150)K}{(90-10)s} \cdot (t - 10s) = \frac{5}{4}(t - 10)K$. Also dann für $P = 1\frac{W}{K\cdot\sqrt{s}} \cdot (t - 10)^{0.5} \cdot \frac{5}{4}(t - 10)K = \frac{5}{4}(t - 10)^{3/2}W$.
- 90 - 100s: $P = 0$