

8. Übung zur Thermodynamik und Statistik WS2011/12

Ausgabe: 29. November 2011

Priv.-Doz. Dr. U. Löw

Abgabe: 8. Dezember 2011 bis 13⁰⁰Uhr

Hausaufgabe 8.1: Clausius-Clapeyron Gleichung

3 Punkte

Leiten Sie aus der Clausius-Clapeyron Gleichung unter folgenden drei vereinfachenden Annahmen die Dampfdruckkurve $p(T)$, also die Grenzkurve für den Übergang flüssig-gasförmig, ab:

- Das Volumen der flüssigen Phase V_{fl} sei gegenüber V_{gas} vernachlässigbar.
- Die latente Wärme hängt nicht von der Temperatur ab, $Q_{\text{lat}}(T) = Q_{\text{lat}} = \text{konst.}$
- Das Gas kann als ideal angenommen werden.

Hausaufgabe 8.2: Hochdimensionale Kartoffeln

6 Punkte

Betrachten Sie eine Hyperkugel mit Radius r in D Dimensionen. $S_D(d, r)$ sei der Rauminhalt einer Kugelschale zwischen den Radien $r-d$ und r und κ das Verhältnis dieses Rauminhalts zum Rauminhalt der gesamten Kugel $V_D(r)$, d.h. $\kappa = \frac{S_D(d, r)}{V_D(r)}$.

(a) Zeigen Sie, dass das Volumen der D -dimensionalen Hyperkugel mit Radius r durch

$$V_D(r) = \frac{\pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma(1 + \frac{D}{2})} r^D \quad (1)$$

gegeben ist, wobei $\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} e^{-t}$ die sog. Gammafunktion ist und (u.a.) eine Verallgemeinerung der Fakultät darstellt, da z.B. $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$.

HINWEIS: Um (1) zu zeigen, benutzen Sie, dass das D -dimensionale Gaussintegral zum einen faktorisiert, d.h.

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots dx_D e^{-x_1^2 - \dots - x_D^2} = \prod_{i=1}^D \int_{-\infty}^{\infty} dx_i e^{-x_i^2} \quad (2)$$

zum anderen aber auch mittels Kugelkoordinaten als

$$I = O_D \int_0^\infty dy y^{D-1} e^{-y^2} \quad (3)$$

geschrieben werden kann, wobei O_D die Oberfläche der D -dimensionalen Einheitskugel ist.

- (b) Skizzieren Sie $\kappa(D)$ für $d = r/2$ als Funktion von D .
- (c) Wie dick bzw. dünn müßte man eine 3-, 4-, 10- oder 100-dimensionale Hyperkartoffel schälen, damit die geschälte Kartoffel noch 95% des gesamten ursprünglichen Kartoffelvolumens enthält? Benutzen Sie die "spherical potato approximation", d.h. gehen Sie von exakt kugelförmigen Hyperkartoffeln aus.
- (d) Nach welchem Gesetz muss sich die relative Schalendicke $\delta = d/r$ als Funktion der Dimension ändern, damit κ für alle Dimensionen gleich ist? Diskutieren Sie insbesondere $\delta(D)$ für die Grenzfälle kleiner bzw. großer Dimension D .
- (e) Wie groß ist also der Fehler, wenn Sie bei der Berechnung der Entropie des idealen Gases das Volumen $S_D(d, r)$ durch das Volumen $V_D(d)$ ersetzen?

Hausaufgabe 8.3: Homogene Funktionen

3 Punkte

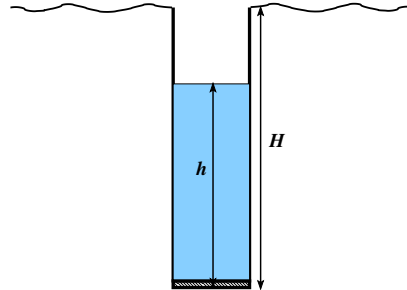
Eine homogene Funktion $f(x, y)$ ist definiert durch $f(\lambda x, \lambda y) = g(\lambda)f(x, y)$. Zeigen Sie, dass $g(\lambda) = \lambda^p$ gilt, wobei p eine (hier unbestimmte) Konstante ist.

Hinweis: Zeigen Sie zunächst die Relation $g(\lambda\mu) = g(\lambda)g(\mu)$.

Hausaufgabe 8.4: Osmotischer Druck: Meerwasserentsalzung

3 Punkte

Zur Süßwassergewinnung wird ein langes Rohr bis auf eine Tiefe H ins Meerwasser abgesenkt und dort verankert. Das Rohr ist oben offen und wird am unteren Ende mit einer für Na^+ und Cl^- Ionen undurchlässigen semipermeablen Membran verschlossen (siehe Skizze). Nehmen sie an, dass das Salz vollständig dissoziiert ist. Die Salzkonzentration im Meerwasser beträgt $\rho_s = 35\text{g/l}$, die molare Masse $M_{\text{NaCl}} = 58.44\text{g/mol}$, die Dichte des Süßwassers ist $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{g/l}$ und die Temperatur sei $T = 5^\circ\text{C}$; wir betrachten diese Größen als unabhängig von der Tiefe.



- (a) Berechnen Sie den osmotischen Druck der Membran.
- (b) Bestimmen Sie die Steighöhe h des Süßwassers im Rohr. Wie tief muss man das Rohr mindestens versenken, damit überhaupt Wasser eindringt? Für welche Werte von H ist $h > H$?

Aufgabe 8.1:

Clausius-Clapeyron: $\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{\text{lat}}(T)}{T(V_{\text{gas}} - V_{\text{flüssig}})}$

1	2	3	4	Σ
3	/	/	2	5

Vereinfachungen: 1: $V_{\text{flüssig}} \ll V_{\text{gas}} \Rightarrow V_{\text{flüssig}} \rightarrow 0$

2: $Q_{\text{lat}}(T) = Q_{\text{lat}} = \text{const.}$

3: ideales Gas: $V_{\text{gas}} = \frac{kT}{p}$ (Aus der Allg. Gasgleichung)

\Rightarrow C-C: $\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{\text{lat}} \cdot p}{kT^2}$

$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{Q_{\text{lat}}}{k} \frac{dT}{T^2}$

$\Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{Q_{\text{lat}}}{k} \frac{1}{T}$

$\Rightarrow p(T) = p_0 e^{-\frac{Q_{\text{lat}}}{kT}}$

(3)

Aufgabe 8.4

a) Osmotische Druck: $\Pi = \frac{n}{V} R \cdot T = \frac{n}{V} \cdot N \cdot k_B T$

$n = m M \quad S = \frac{V}{m} \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{S}{M}$

$\Rightarrow \Pi = \frac{S}{M} \cdot N_A \cdot k_B \cdot T \cdot 2$ / Faktor 2 weil sich die Teilchenzahl bei Dispersion verdoppelt

$\approx 27 \text{ bar} = \Delta p$

b) Stelle Drücke für beide Zellen auf:

$p_{\text{Meer}} = p_0 + \rho_{\text{Meer}} g h = p_0 + (\rho_{\text{Wasser}} + \rho_{\text{Salz}}) g h$

$p_{\text{Rohr}} = p_0 + \rho_{\text{Wasser}} g h$

$p_{\text{Meer}} - p_{\text{Rohr}} = \Delta p = \Pi$

$(\rho_{\text{W}} - \rho_{\text{S}}) g h - \rho_{\text{W}} g h = \Pi$

$h = \frac{(\rho_{\text{W}} - \rho_{\text{S}}) g h - \Pi}{g \rho_{\text{W}}} > 0$

$\Rightarrow h > \frac{\Pi}{(\rho_{\text{W}} - \rho_{\text{S}}) g} \approx 272 \text{ m}$

272m

h > H

(2)

A 8.2: a) z.z.: $V_D(r) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(1 + \frac{D}{2})} r^D$

$$I = \underbrace{\frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(1 + \frac{D}{2})} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2}}_{= \sqrt{\pi}} = \underbrace{O_D \int_0^{\infty} dy y^{D-1} e^{-y^2}}_{= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} du e^{\frac{D}{2}-1} e^{-u}} \quad , u = y^2$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right)$$

$$\Rightarrow O_D = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2})}$$

$$V_D = O_D \int_0^R dr r^{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2})} \int_0^R dy y^{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{D\Gamma(\frac{D}{2})} r^D$$

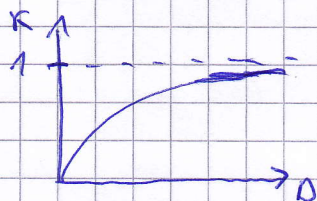
$$= \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2}+1)} r^D, \quad \left(\frac{2}{D\Gamma(\frac{D}{2})} = \frac{1}{\frac{D}{2}\Gamma(\frac{D}{2})} = \frac{1}{\Gamma(\frac{D}{2}+1)} \right)$$

b) $S_D(d, r) = \text{Volumen (Kugelschale } r-d, r)$

$$\kappa = \frac{S_D(r, d)}{V_D(r)}$$

$$\kappa(D) \text{ für } d = \frac{r}{2}$$

$$\kappa = \frac{r^D - (r-d)^D}{r^D} = 1 - \left(1 - \frac{d}{r}\right)^D, \quad d = \frac{r}{2} \rightarrow \delta = \frac{1}{2}$$



c) $1 - \kappa = 0,95$

$$\Rightarrow d = \left[1 - (0,95)^{\frac{1}{D}}\right] r$$

$$D=3: d = 0,017 r$$

$$D=4: d = 0,0127 r$$

$$D=10: d = 0,005 r$$

$$D=100: d = 0,0005 r$$

d) $\kappa = 1 - (1 - \delta)^D \Leftrightarrow \delta = 1 - (1 - \kappa)^{\frac{1}{D}}$

$$\kappa \approx \frac{S_D(r, d)}{V_D(r)}$$

D groß: $\delta \rightarrow 0$, D klein: $\delta \rightarrow 1 - (1 - \kappa) = \kappa$

$$\delta \approx \frac{S_D(r, d)}{V_D(r)}$$

$$e) S = k_B \ln S_D(r, d) = k_B \ln (\kappa V_D(r)) = k_B \ln (\kappa V_D(r)) \\ = \underbrace{k_B \ln V_D(r)}_{S \text{ mal } V_D(r)} + \underbrace{k_B \ln (\kappa)}_{\text{Fehler der Entropie bei } S_D = \Delta S}$$

$$D = 10^{23}, \quad \kappa \approx 1$$

$$\Delta S = k_B \ln(1) = 0$$

$$\text{Alternativ: } \frac{S_D(r, d) - V_D(d)}{V_D(d)} = \left(\frac{r}{d}\right)^D \left(1 - \left(1 - \frac{d}{r}\right)^D\right) - 1$$

$$\boxed{A8.3}: f(\lambda x, \lambda y) = g(\lambda) f(x, y)$$

$$g(\lambda \mu) = g(\lambda) g(\mu)$$

$$f(\lambda \mu x, \lambda \mu y) = g(\lambda) f(\mu x, \mu y) = g(\lambda) g(\mu) f(x, y) \\ = g(\lambda \mu) f(x, y)$$

$$f(L^n x, L^n y) = g(L^n) f(x, y) = g(L)^n f(x, y)$$

$$g(L^n) = g(L)^n$$

$$\text{Alternativ: } g(\lambda, \mu) = g(\lambda) g(\mu)$$

$$\frac{\partial g(\lambda \mu)}{\partial \mu} = \lambda g'(\lambda \mu) = g(\lambda) g'(\mu)$$

$$\text{Sei } \mu = 1 \Rightarrow \lambda g'(\lambda) = g'(1) g(\lambda)$$

$$\text{Wähle } g'(1) = p \Rightarrow \lambda g'(\lambda) = p g(\lambda)$$

$$\text{TdV} \Rightarrow \frac{g'(\lambda)}{g(\lambda)} = \frac{p}{\lambda} \xrightarrow[\lambda]{\text{Int.}} \ln(g(\lambda)) + C = p \cdot \ln(\lambda) = \ln(\lambda^p)$$

$$\Leftrightarrow g(\lambda) e^C = \lambda^p \Leftrightarrow g(\lambda) = \lambda^p \cdot \underbrace{e^{-C}}_{=1} \Rightarrow C=0$$

$$\lambda = 1: g'(1) = p e^{-C} \stackrel{!}{=} p \Rightarrow C=0$$

$$\Rightarrow g(\lambda) = \lambda^p \quad \square$$

$$\boxed{A8.4} \quad p_1 = p_2 + \Delta p, \quad p_1 = (S_{H_2O} + S_S) \cdot g \cdot H, \quad p_2 = S_{H_2O} g h$$

$$\Rightarrow h = H \left(1 + \frac{S_S}{S_{H_2O}}\right) - \frac{\Delta p}{g S_{H_2O}} = H \left(1 + \frac{S_S}{S_{H_2O}}\right) - 2 \frac{RT}{g M_{NaCl}} \cdot \frac{S_S}{S_{H_2O}} = H \cdot 1,035 - 2,84 \text{ m}$$

$$\underline{h > H}: \Leftrightarrow H + H \frac{S_S}{S_{H_2O}} - 2 \frac{RT}{g M_{NaCl}} \frac{S_S}{S_{H_2O}} > 0$$

$$\Leftrightarrow H \frac{S_S}{S_{H_2O}} > 2 \frac{RT}{g M_{NaCl}} \frac{S_S}{S_{H_2O}}$$

$$\Leftrightarrow H > 2 \frac{RT}{g M_{NaCl}} \Leftrightarrow H > 8068 \text{ m}$$

$$\left. \begin{array}{l} \overline{h} = 0 \\ \Leftrightarrow 0 = H \cdot 1,035 - 2,84 \text{ m} \\ H = \frac{2,84 \text{ m}}{1,035} \end{array} \right\}$$