

# 4. Übung zur Thermodynamik und Statistik WS2011/12

Ausgabe: 31. Oktober 2011

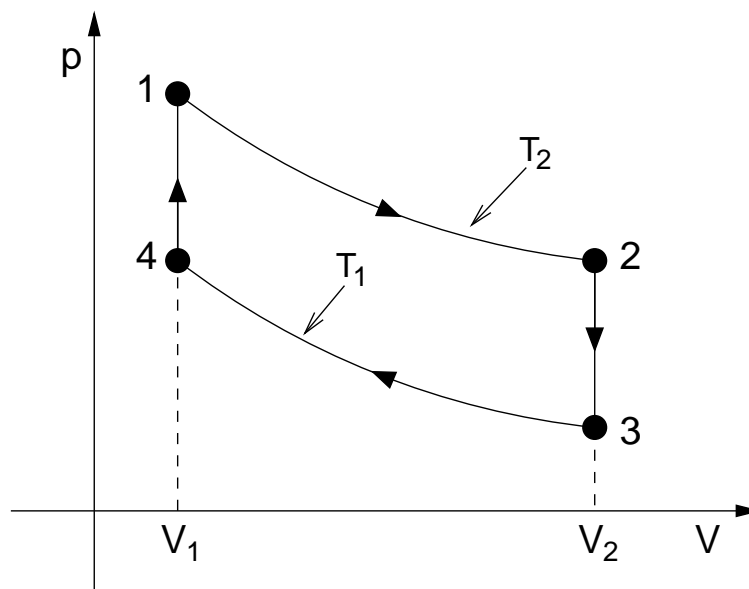
Priv.-Doz. Dr. U. Löw

Abgabe: 10. November 2011 bis 13<sup>00</sup>Uhr

## Hausaufgabe 4.1: Stirling Kreisprozess

4 Punkte

Das unten gezeigte Diagramm beschreibt den sog. Stirling'schen Kreisprozess. Der Prozess besteht aus zwei isothermen und zwei isochoren Teilprozessen. Als Arbeitsmaterial benutzen wir ein ideales Gas.



- (a) Erklären Sie die Teilprozess in Worten: Welche Arbeit wird in welchem Teilprozess aufgenommen bzw. abgegeben.
- (b) Bestimmen Sie die in einem Zyklus geleistete Arbeit  $W$  (unter zu Hilfenahme des 1.HS).
- (c) Bestimmen Sie den Wirkungsgrad.
- (d) Zeigen Sie, dass sich für eine kleine Temperaturdifferenz und eine große Volumendifferenz der Carnot'sche Wirkungsgrad ergibt.

## Hausaufgabe 4.2: Entropie: Die Zustandsgröße

4 Punkte

Gehen Sie von dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik aus

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1)$$

und betrachten Sie ein ideales Gas.

- (a) Zeigen Sie, dass  $\delta Q$  kein vollständiges Differential ist.
- (b) Bestimmen Sie einen integrierenden Faktor  $f(T)$ , sodass  $f(T)\delta Q$  ein vollständiges Differential ist.

**Hausaufgabe 4.3: Van der Waals Gas: Wärmekapazität****3 Punkte**

Berechnen Sie für das Van der Waals Gas  $c_p$  und  $c_v$  und überprüfen Sie die Relation

$$c_p - c_v = -T \left( \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2 \frac{\partial P}{\partial V} \bigg|_T = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad (2)$$

**Hausaufgabe 4.4: Kritischer Punkt des Van der Waals Gases****4 Punkte**

Es wurde gezeigt, dass für den kritischen Punkt eines Van der Waals Gases folgende Relation gilt

$$RT = \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) \text{ mit dem molaren Volumen } v \quad (3)$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (4)$$

$$v_c = 3b \quad (5)$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (6)$$

- (a) Berechnen Sie aus den in der Tabelle auf dieser Seite wiedergegebenen Messgrößen für  $T_c$ ,  $P_c$  und  $v_c$  die zugehörigen Werte  $Z_c$ ,  $a$  und  $b$ .
- (b) Für welche Substanz ist die Abweichung vom Van der Waals Modell am größten? Was sind die Gründe für die Abweichung?

Flüssigkeit		$T_c$ in $K$	$P_c$ in atm	$v_c$ in $\frac{cm^3}{Mol}$
Wasser	$H_2O$	647,4	218,3	55,3
Acetylen	$C_2H_2$	309,5	61,6	113
Argon	$Ar$	150,7	48	75,3
Sauerstoff	$O_2$	154,8	50,1	78
Kohlenmonoxid	$CO$	133	34,5	93,1



X

TUS

Philip Hebl  
Juri Nyrow

## Aufgabe 1

12 Isotherme Expansion:

 $Q_1$  wird zugegeben,  $W_1$  „geht raus“,  $T$  const,  $p$  sinkt,  $V$  steigt

23 Isochore Abkühlung

 $Q_2$  „geht raus“,  $T$  sinkt,  $V$  const,  $p$  sinkt

34 Isotherme Expansion:

 $Q_3$  „geht raus“,  $W_3$  „geht rein“,  $T$  const,  $p$  steigt,  $V$  fällt

41 Isochore Erwärmung

 $Q_4$  wird zugegeben,  $T$  steigt,  $p$  steigt,  $V$  const.

$$\delta W = -p dV \quad \text{mit } p = \frac{nRT}{V}$$

$$\Delta U_{\text{ges}} = W_{\text{ges}} = W_1 + W_3$$

$$= -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= -nR(T_2 - T_1) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$Q_1 = -W_1 = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_4 = c_V \cdot \Delta T = c_V (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{-\Delta W}{Q_1 + Q_4} = \frac{(T_2 - T_1) nR \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_V (T_2 - T_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + \frac{c_V (T_2 - T_1)}{R n \ln(V_2/V_1)}}$$

$$V_2 \gg V_1 \quad \text{und} \quad T_2 \approx T_1 \Rightarrow \frac{c_V (T_2 - T_1)}{R n \ln \frac{V_2}{V_1}} \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_c$$

$$\boxed{\eta = \frac{8}{15}}$$

$$\boxed{\frac{4}{4}}$$



# Aufgabe 4:

a)  $V_c = 3b \Leftrightarrow b = \frac{V_c}{3}$  ✓

$P_c = \frac{a}{27b^2} \Leftrightarrow a = 27b^2 P_c$  ✓

$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$  mit R: Allg. Gaskonstante ( $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ )

Wichtig:  $1 atm = 1,0133 bar \Rightarrow 1 \frac{atm \cdot cm^3}{J} = 0,10133$

=> Flüssigkeit	$b [\frac{cm^3}{Mol}]$	$a [atm \cdot \frac{cm^6}{Mol^2}]$	$Z_c [\frac{atm \cdot cm^3}{J}]$	$Z_c [Z]$
Wasser	18,43 ✓	$2,00 \cdot 10^6$ ✓	2,243	0,224 ✓
Acetylen	37,67 ✓	$2,436 \cdot 10^6$ ✓	2,405	0,244 ✓
Argon	25,10 ✓	$0,82 \cdot 10^6$ ✓	2,885	0,292 ✓
Sauerstoff	26,00 ✓	$0,91 \cdot 10^6$ ✓	3,036	0,308 ✓
Kohlenmonoxid	31,03 ✓	$0,90 \cdot 10^6$ ✓	2,905	0,294 ✓

b) Die Abweichung vom Van-der-Waals Modell ist für das Wasser am größten, da  $Z_{c,van} = \frac{3}{8} = 0,375$ . ✓

Der Grund dafür ist, dass in Wasser Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, wodurch die einzelnen Atome stark miteinander wechselwirken. Dadurch verringert sich der Impuls der Teilchen und der effektive Druck wird kleiner, wodurch die Abweichung vom Van-der-Waals Gas größer wird. ✓

$\frac{4}{4}$

Aufgabe 2 2 3 fehlen

$\frac{0}{7}$



$$\boxed{A2} \quad \delta Q = dU + p dV = C_V dT + RT \frac{dV}{V} \quad \left( \text{ideales Gas: } pV = k_B T N = RT, \right. \\ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = 0, U = C_V T \right)$$

$$a) \frac{\partial}{\partial V} C_V = 0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V} \right) = \frac{R}{V} \quad \downarrow \Rightarrow \delta Q \text{ kein vollst. Differential}$$

$$b) f(T) dQ = dS = f(T) dU + f(T) p dV = f(T) C_V dT + f(T) RT \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} (f(T) C_V) = 0 \quad \left( \frac{\partial}{\partial T} f(T) \right) \frac{RT}{V} + f(T) \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V} \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( f(T) \frac{RT}{V} \right) \stackrel{!}{=} 0 \quad \left( \frac{\partial}{\partial T} f(T) \right) T = -f(T)$$

$$\Rightarrow f(T) = \frac{T_0}{T}$$

$$\boxed{A3} \quad \text{Van-der-Waals} \quad \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V_b) = RT$$

$$C_p = C_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right) \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p, \quad \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p$$

$$C_p - C_V = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

$$\left[ \text{Implizite Funktionen: } \frac{\partial p}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial p}}{\frac{\partial f}{\partial T}} = - \frac{\frac{\partial f}{\partial p}}{\frac{\partial f}{\partial V}} \cdot \frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial T}} = - \frac{\partial p}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} \right]$$

$$= -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right)^2 \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \right)$$

$$= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$