

# Aufgaben zur Vorlesung Thermodynamik

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

30. Oktober 2019

Semester: WS2019/20  
Lehrveranstaltung: VU Thermodynamik  
Institut: Physikalische Chemie  
Professor: Dipl.-Chem. Dr. Julia  
Kunze-Liebhäuser

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zustandsgrößen und totale Differentiale</b>	<b>2</b>
1.1 Extensive und Intensive Zustandsgrößen . . . . .	2
1.2 Das Volumen eines Zylinders ein totales Differential? . . . . .	2
1.3 Totales Differential einer exemplarischen Funktion . . . . .	3
1.4 Das molare Volumen ein totales Differential? . . . . .	3
1.5 Zusammensetzung eines Gasgemisches . . . . .	3
<b>2 Kinetische Gastheorie</b>	<b>4</b>
2.1 Energieverteilung und wahrscheinlichste Energie . . . . .	4
2.2 Zusammenstöße in einem N <sub>2</sub> Kolben . . . . .	4
2.3 Freiheitsgrade und Beitrag zur inneren Energie . . . . .	5
<b>3 Betrachtung von realen Gasen</b>	<b>5</b>
3.1 Volumensarbeit eines realen und idealen Gases . . . . .	5

# 1 Zustandsgrößen und totale Differentiale

## 1.1 Extensive und Intensive Zustandsgrößen

Extensive Zustandsgrößen hängen von der Größe des Systems ab. Intensive Zustandsgrößen sind demgegenüber unabhängig von der Systemgröße.

Tabelle 1: Beispiele für Zustandsgrößen und Einteilung in intensive und extensive

Intensive Zustandsgrößen	Extensive Zustandsgrößen
Molvolumen	Entropie
Temperatur	Stoffmenge
Druck	Volumen
Partialdruck	innere Energie
molare Masse	Enthalpie
Konzentration	Masse
Dichte	
spezifisches Volumen	

## 1.2 Das Volumen eines Zylinders ein totales Differential?

Das Volumen eines Zylinders kann mit

$$V(r, h) = r^2 \pi h \quad (1)$$

berechnet werden. Das totale Differential berechnet sich zu

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_h dr + \left( \frac{\partial V}{\partial h} \right)_r dh = 2r\pi h dr + r^2\pi dh. \quad (2)$$

Um zu überprüfen, ob  $V(r, h)$  eine Zustandsfunktion ist, muss untersucht werden, ob die gemischten zweiten partiellen Ableitungen gleich sind. Auf einem sternförmigen Gebiet gelten dann die Integrabilitätsbedingungen sowie der Satz von Schwarz. Es gilt

$$\begin{aligned} \partial_r \partial_h V &= 2r\pi \\ \partial_h \partial_r V &= 2r\pi. \end{aligned} \quad (3)$$

Daraus folgt, dass  $\partial_r \partial_h V = \partial_h \partial_r V$  und damit ist  $V(r, h)$  eine Zustandsfunktion.  $\square$

### 1.3 Totales Differential einer exemplarischen Funktion

Wir betrachten die Funktion

$$f(x, y) = x^4 + xy \quad (4)$$

und bilden  $J = (\partial_x f(x, y) \quad \partial_y f(x, y)) = (4x^3 + y \quad x)$  sowie die Hesse-Matrix

$$H_f = \begin{pmatrix} \partial_{xx} f(x, y) & \partial_{yx} f(x, y) \\ \partial_{xy} f(x, y) & \partial_{yy} f(x, y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12x^2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Aufgrund der Symmetrie von  $H_f$  ist auf einem sternförmigen Gebiet der Satz von Schwarz erfüllt und damit  $f(x, y)$  eine Zustandsfunktion. Das totale Differential lässt sich schreiben als

$$df(x, y) = (\partial_x f(x, y))_y dx + (\partial_y f(x, y))_x dy = (4x^3 + y) dx + (x) dy, \quad (6)$$

wobei die Einträge der oben angegebenen Jakobi-Matrix eingesetzt wurden.

### 1.4 Das molare Volumen ein totales Differential?

Wir betrachten das totale Differential

$$dV_m = \left( \frac{R}{p} \right)_p dT - \left( \frac{RT}{p^2} \right)_T dp. \quad (7)$$

Die gemischten zweiten partiellen Ableitungen lauten

$$\begin{aligned} \partial_p \partial_T V_m &= -\frac{R}{p^2} \\ \partial_T \partial_p V_m &= -\frac{R}{p^2} \end{aligned} \quad (8)$$

und damit ist  $V_m$  eine Zustandsfunktion, was wiederum impliziert, dass  $dV_m$  wirklich ein totales Differential ist.

### 1.5 Zusammensetzung eines Gasgemisches

Folgende Daten eines Gasgemisches der drei Komponenten A, B, C sind gegeben:  $p_{Ges.} = 1.00$  bar,  $V_{Ges.} = 1$  m<sup>3</sup>,  $T = 298$  K,  $x_A = 0.3$  und  $p_B = 0.25$  bar. Wir rechnen wie folgt:

$$\begin{aligned} p_A &= x_A \cdot p_{Ges.} \\ \Rightarrow p_C &= p_{Ges.} - p_B - p_A \\ \Rightarrow n_C &= \frac{p_C \cdot V_{Ges.}}{RT} \\ \Rightarrow m_C &= n_C \cdot M_{N_2} = 508.6 \text{ g} \end{aligned} \quad (9)$$

Das Gasgemisch enthält demnach 508.6 g an N<sub>2</sub>.

## 2 Kinetische Gastheorie

### 2.1 Energieverteilung und wahrscheinlichste Energie

Wir betrachten die Energieverteilung ( $E_K$  ist die kinetische Energie)

$$f(E_K) dE_K = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \cdot \sqrt{E_K} \cdot e^{-\frac{E_K}{kT}} dE_K, \quad (10)$$

die sich aus  $f(v)dv$  ergibt. Die erste Ableitung

$$f'(E_K) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{E_K}{kT}} \left( \frac{1}{2\sqrt{E_K}} - \frac{\sqrt{E_K}}{kT} \right) \stackrel{!}{=} 0 \quad (11)$$

wird null gesetzt, woraus folgt, dass  $E_K = \frac{1}{2}kT$ . Daraus folgt, wie bereits des öfteren erwähnt, dass die Temperatur ein Maß für die Kinetische Energie ist. Für  $T = 20^\circ\text{C}$  ist  $E_K = 2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$ .

### 2.2 Zusammenstöße in einem $\text{N}_2$ Kolben

Wir betrachten einen Kolben mit reinem  $\text{N}_2$  bei einer Temperatur von 217 K und einem Druck von 0.05 atm,  $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ . Bewegt sich nur ein Teilchen, so kann die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde mit

$$z_1 = \sqrt{2}\sigma <v> \frac{p}{kT} \quad (12)$$

berechnet werden. Die mittlere Geschwindigkeit

$$<v> = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (13)$$

ergibt sich aus der Boltzmann Verteilung. Es ergeben sich  $z_1 = 4.8 \times 10^8$  Stöße/s. Die Gesamtzahl aller Zusammenstöße kann mit

$$z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma <v> \left( \frac{p}{kT} \right)^2 \quad (14)$$

berechnet werden. Es ergeben sich also  $z_{11} = 4.02 \times 10^{32}$  Stöße/s.

## 2.3 Freiheitsgrade und Beitrag zur inneren Energie

Die Anzahl an möglichen Freiheitsgraden setzt sich aus den Freiheitsgraden der Translation, Rotation und Schwingung zusammen ( $FG_G = FG_T + FG_R + FG_S$ ). Für die Freiheitsgrade der Schwingung gilt  $FG_S = 3N - 3 - FG_R$ . Jeder Freiheitsgrad trägt mit  $\frac{1}{2}kT$  zur inneren Energie bei, also  $U = \frac{1}{2}(FG_T + FG_R + 2FG_S)kT$ . In der folgenden Tabelle wird dies für einige Moleküle festgehalten ( $U$  bei 1000 K).

Tabelle 2: Moleküle und ihre zugehörigen Freiheitsgrade

	$FG_T$	$FG_R$	$FG_S$	$FG_G$	$U$
CO <sub>2</sub>	3	2	4	9	$8.97 \times 10^{-20}$ J
Ar	3	0	0	3	$2.07 \times 10^{-20}$ J
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3	2	7	12	$1.31 \times 10^{-19}$ J
N <sub>2</sub>	3	2	1	6	$4.83 \times 10^{-20}$ J
H <sub>2</sub> O	3	3	3	9	$8.28 \times 10^{-20}$ J

## 3 Betrachtung von realen Gasen

### 3.1 Volumensarbeit eines realen und idealen Gases

Wir betrachten Stickstoff ( $n = 1$  mol) bei einer Temperatur von 298 K. Mithilfe der Van-Waals-Gleichung

$$p = \frac{RTn}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \quad (15)$$

kann die Volumensarbeit des realen Gases  $W_r$  bei einer Expansion von 20 L auf 40 L berechnet werden. Dazu setzen wir obigen Ausdruck für den Druck ein und integrieren.

$$\begin{aligned} W_r &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RTn}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} dV \\ &= \left[ -RTn \ln(V - nb) - a\frac{n^2}{V} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= RTn \ln \left( \frac{V_1 - nb}{V_2 - nb} \right) + an^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = -1716.2 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

Betrachten wir ein ideales Gas, so setzen wir für den Druck die ideale Gasgleichung ein und integrieren analog.

$$\begin{aligned} W_i &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RTn}{V} dV \\ &= [-RTn \ln(V)]_{V_1}^{V_2} = -RTn \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -1717.3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \quad (17)$$

Damit wird bei der Expansion eines idealen Gases mehr Arbeit theoretisch frei werden wie beim realen Gas. Dies kann durch die nicht berücksichtigten Wechselwirkungen im idealen Gas erklärt werden.