

## Musterlösung Übung 8

### Aufgabe 1: Kopplung von Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe

Ein Wirkungsgrad ist immer so definiert, dass die Nutzgrössen, die möglichst *gross* sein sollen, im Zähler und dafür aufzuwendende Grössen, die möglichst *klein* sein sollen, im Nenner stehen. Dadurch gilt immer je grösser der Wirkungsgrad, desto effizienter arbeitet die Maschine.

- a) Eine Wärmekraftmaschine soll mit möglichst wenig eingespeister Wärme  $q_w$  möglichst viel Arbeit  $w$  leisten. Der Wirkungsgrad ist also

$$\eta = \frac{w}{|q_w|} = \frac{|q_w| - |q_k|}{|q_w|} = \frac{T_w - T_k}{T_w} \quad (1.1)$$

$$= 1 - \frac{T_k}{T_w} = 0.586,$$

wobei wir von der Tatsache Gebrauch gemacht haben, dass die zu- und abgeführte Energie gleich sind, damit sich in der Maschine keine Energie 'anstaut':  $|q_w| = |q_k| + |w|$ . Man stellt fest: Je höher der Temperaturunterschied, desto höher auch der Wirkungsgrad.

- b) Im Gegensatz zu einer Wärmekraftmaschine soll bei einer Wärmepumpe möglichst viel Wärme  $q'_w$  aus möglichst wenig Arbeit  $w$  generiert werden. Der Wirkungsgrad (in dieser Form auch Leistungszahl genannt) ist hier also anders definiert:

$$\eta' = \frac{|q'_w|}{w} = \frac{|q'_w|}{|q'_w| - |q'_k|} = \frac{T'_w}{T'_w - T'_k} = 7.83. \quad (1.2)$$

Für den totalen Wirkungsgrad  $\eta_{\text{tot}}$  interessiert uns ausschliesslich das Verhältnis zwischen gewonnener Wärme in der Heizung und verbrauchter Wärme im Kraftwerk, also

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{|q'_w|}{|q_w|} = \frac{\eta' \cdot w}{w/\eta} = \eta' \cdot \eta = 4.59. \quad (1.3)$$

Wir sehen, dass die gewonnene Wärme zum Heizen etwa fünfmal so gross ist, wie die eingesetzte Verbrennungswärme im Kraftwerk. Dies kommt dadurch zustande, dass das Temperaturverhältnis zwischen warm und kalt im Kraftwerk viel grösser ist als bei der Heizung.

### Aufgabe 2: Die freie Enthalpie und das chemische Potential

- a)

$$dg = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial g}{\partial n} \right)_{T,p} dn \quad (2.1)$$

b) Kombination der gegebenen Definitionen von  $g$  und  $h$  ergibt

$$g = u + pV - Ts \quad (2.2)$$

und daraus

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,n} = -s \quad (2.3)$$

und

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,n} = V. \quad (2.4)$$

Mit der Definition des chemischen Potentials

$$\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (2.5)$$

und unter Berücksichtigung der Möglichkeit einer Mischung von Substanzen oder Phasen kann das totale Differential geschrieben werden als

$$dg = -sdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

c) Mit  $dn = \nu d\xi$  kann das Differential geschrieben werden als

$$dg = -sdT + Vdp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (2.7)$$

d) Aus oben folgt, dass die Änderung von  $g$  bei konstanter Temperatur und Druck für eine Reaktion

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.8)$$

ist. Dieser Ausdruck wird als die partielle molare freie Reaktionsenthalpie bezeichnet. Für die Reaktion  $2A \rightarrow B$  gilt

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \mu_B - 2\mu_A \quad (2.9)$$

e) Wenn  $\mu_A = \mu_B$  gilt, dann ist die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktion  $-\mu_A$  pro Reaktionslaufzahl. In anderen Worten, die Änderung der freien Enthalpie für die Umwandlung von 2 mol  $A$  in 1 mol  $B$  ist bei konstanter Temperatur und Druck  $-\mu_A$ .

### Aufgabe 3: Theoretische Überlegungen

Durch langes, intensives Schütteln stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem das chemische Potential der Malonsäure in beiden Phasen gleich ist. Der Übergang der Malonsäure aus der wässrigen in die Etherphase erfolgt spontan, ist also ein freiwilliger Prozess. Deshalb muss vorher das chemische Potential der Malonsäure in der wässrigen Lösung grösser gewesen sein als in der etherischen.