

Musterlösung Übung 6

Aufgabe 1: Umkehrung des Carnot-Prozesses

a) Es gilt

$$\frac{q_w}{T_w} + \frac{q_k}{T_k} = 0, \quad (1.1)$$

siehe *Seite 92 im Skript*. Damit ist die der kalten Umgebung entzogene Wärmemenge

$$q_k = -q_w \frac{T_k}{T_w} = 661.1 \text{ J}. \quad (1.2)$$

Die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um den Prozess in umgekehrter Richtung zu durchlaufen, entspricht betragsmässig dem Arbeitsüberschuss des klassischen Carnot-Prozesses. Es gilt also

$$|w_{\text{ext}}| = |w_1 + w_3| = |q_w + q_k| = 111.4 \text{ J}. \quad (1.3)$$

Die Leistungszahl der Carnot-Kältepumpe beträgt damit

$$\varepsilon = \frac{q_k}{w_{\text{ext}}} = \frac{661.1 \text{ J}}{111.4 \text{ J}} = 5.934. \quad (1.4)$$

b) Da die beiden restlichen Teilprozesse adiabatisch verlaufen, ist die ausgetauschte Wärme selbstverständlich null. Das maximale Volumen entspricht dem Volumen beim Punkt C. Also ist $V_C = 3 \text{ L}$ gegeben. Die aus der kalten Umgebung aufgenommene Wärme q_k entspricht

$$q_k = nRT_k \ln(V_C/V_D), \quad (1.5)$$

(beachten Sie die umgekehrte Prozessrichtung im Vergleich zum Carnot-Prozess!). Das Volumen V_D lässt sich also berechnen:

$$V_D = V_C \cdot e^{-q_k/(nRT_k)} = 0.632 \text{ L}. \quad (1.6)$$

Für die adiabatischen Prozesse ($B \rightarrow C$) und ($D \rightarrow A$) gilt:

$$V_A T_w^c = V_D T_k^c \quad (1.7)$$

$$V_C T_k^c = V_B T_w^c \quad (1.8)$$

wobei $c = 1/(\gamma-1)$ und der Poissonkoeffizient $\gamma = 5/3$ für einatomige Gase verwendet wurde. Die beiden restlichen Volumina betragen also

$$V_A = \left(\frac{T_k}{T_w}\right)^c V_D = 0.5 \text{ L} \quad (1.9)$$

$$V_B = \left(\frac{T_k}{T_w}\right)^c V_C = 2.38 \text{ L} \quad (1.10)$$

Aufgabe 2: Das Konzept der Reversibilität

Diese Aufgabe soll das Konzept der Reversibilität anhand des zweiten Hauptsatzes verdeutlichen.

- a) Das Volumen des Festkörpers ist konstant, es wird also keine Arbeit geleistet. Man kann also $du = \delta q = \delta q_{\text{rev}}$ setzen. Damit folgt für das Differential der Entropie des Festkörpers Δs_{FK}

$$ds_{\text{FK}} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{n C_V}{T} dT. \quad (2.1)$$

Durch Integration folgt daraus

$$\Delta s_{\text{FK}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_V}{T} dT = n C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{m}{M} C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.2)$$

$$= \frac{100 \text{ g}}{M} \cdot 25.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \left(\frac{300 \text{ K}}{270 \text{ K}} \right) \quad (2.3)$$

$$= 1.35 \text{ J K}^{-1} \quad (2.4)$$

Auflösung nach M ergibt die Molmasse $M = 197.45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ (Literaturwert: $M = 196.97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Dies entspricht der molaren Masse von Gold. In der Literatur kann man nachschlagen, dass elementares Gold in fcc Gitter kristallisiert.

- b) Man würde erwarten, dass sich die Gesamtentropie vergrößert, da dies ein freiwilliger Prozess ist (zweiter Hauptsatz). Das Reservoir hat Wärme abgegeben und hat somit eine negative Entropieänderung ($\Delta s_U < 0$, s_U für die Entropie der Umgebung). Diese muss vom Betrag her kleiner sein als die des Goldstücks, damit die gesamte Entropieänderung positiv ist.

Berechnung:

Auch hier gilt $du = \delta q = \delta q_{\text{rev}}$. Da die Wärme vom Reservoir abgegeben wird, hat sie ein negatives Vorzeichen. Weiterhin ist nach der Definition des Reservoirs dessen Temperatur konstant, wodurch für die Integration gilt:

$$\Delta s_U = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T_U} = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T_2} \quad (2.5)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} -\frac{n C_V}{T_2} dT = -\frac{n C_V}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dT = -n C_V \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2.6)$$

$$= -\frac{100 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 25.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{300 \text{ K} - 270 \text{ K}}{300 \text{ K}} \quad (2.7)$$

$$= -1.28 \text{ J K}^{-1} \quad (2.8)$$

- c) Um zu sehen, ob ein Prozess reversibel oder irreversibel abläuft, muss man die gesamte Entropieänderung berechnen. Hier ist

$$\Delta s_{\text{ges}} = \Delta s_{\text{FK}} + \Delta s_U = 1.35 \text{ J K}^{-1} - 1.28 \text{ J K}^{-1} = 0.07 \text{ J K}^{-1} > 0 \quad (2.9)$$

und somit der Prozess irreversibel.

d) Die Entropieänderung des Metalls ist die gleiche wie in a), denn es gilt

$$\ln \frac{T_z}{T_1} + \ln \frac{T_2}{T_z} = \ln \frac{T_z T_2}{T_1 T_z} = \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.10)$$

Die Entropie des Reservoirs ändert sich hingegen:

$$\Delta s_U = - \int_{T_1}^{T_z} \frac{nC_V}{T_z} dT - \int_{T_z}^{T_2} \frac{nC_V}{T_2} dT = -nC_V \left(\frac{T_z - T_1}{T_z} + \frac{T_2 - T_z}{T_2} \right) \quad (2.11)$$

$$= - \frac{100 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 25.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left(\frac{285 \text{ K} - 270 \text{ K}}{285 \text{ K}} + \frac{300 \text{ K} - 285 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) \quad (2.12)$$

$$= -1.32 \text{ J K}^{-1} \quad (2.13)$$

Damit folgt für die totale Entropieänderung: $\Delta s_{\text{tot}} = \Delta s_{\text{FK}} + \Delta s_U = 0.03 \text{ J K}^{-1}$

Wie man aus Teilaufgabe d) sieht, ändert sich beim Einfügen von Zwischenschritten nichts an der Entropiezunahme Δs_S des Systems, sondern nur an jener der Umgebung Δs_U . Gleichzeitig erkennt man, dass die Gesamtentropieänderung Δs_{tot} kleiner wird, wenn man das Metallstück über einen Zwischenschritt erwärmt.

Hat man nun N Wärmebäder, wobei die Temperatur des i -ten Wärmebades $T^{(i)} = T_1 + i \frac{T_2 - T_1}{N}$ beträgt und zwei benachbarte Wärmebäder eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = T^{(i)} - T^{(i-1)} = \frac{T_2 - T_1}{N}$ aufweisen, erhält man für die Entropieänderung

$$\Delta s_U = -nC_V \sum_{i=1}^N \frac{T^{(i)} - T^{(i-1)}}{T^{(i)}} = -nC_V \sum_{i=1}^N \frac{1}{T^{(i)}} \Delta T, \quad (2.14)$$

wobei $T^{(0)} = T_1$ und $T^{(N)} = T_2$ sind. Lässt man nun $N \rightarrow \infty$ gehen, d.h. dass man das Metallstück in unendlich kleinen Temperaturschritten mittels unendlich vieler Wärmebäder auf die Endtemperatur T_2 aufwärmt, so ergibt sich für die Entropieänderung der Umgebung

$$\Delta s_U = -nC_V \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{T^{(i)}} \Delta T \right) \quad (2.15)$$

$$= -nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = -nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -\Delta s_{\text{FK}}. \quad (2.16)$$

Für die Gesamtentropieänderung folgt $\Delta s_{\text{tot}} = \Delta s_{\text{FK}} + \Delta s_U = 0$. Dadurch, dass die Erwärmung in unendlich vielen kleinen Schritten erfolgt und bei jedem Zwischenschritt darauf geachtet wird, dass das Metallstück mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht ist, erfolgt der Prozess für $N \rightarrow \infty$ reversibel.

Aufgabe 3: Mischungsentropie

Der *Hinweis*: $S_{\text{Mischung}} = \sum_i S_i = \sum_i (n_i C_{p,i} \ln T - n_i R \ln p_i + n_i \text{Const}_i)$ kann von Formeln (187) und (191) im Skript herleitet werden. Für ideale Gase gilt:

$$C_{p,O_2} = C_{p,CO_2} = C_p$$

- a) Anfangszustand: $p_{O_2} = p$ und $p_{CO_2} = p$.

$$s_A(T, p) = C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln p_{O_2} + \text{Const}_{O_2} + 3C_p \cdot \ln T - 3R \cdot \ln p_{CO_2} + 3\text{Const}_{CO_2}$$

$$s_A(T, p) = 4(C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln p) + \text{Const}_{O_2} + 3\text{Const}_{CO_2}$$

Endzustand: $p_{O_2} = p/4$ und $p_{CO_2} = 3p/4$.

$$s_E(T, p) = C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln p_{O_2} + \text{Const}_{O_2} + 3C_p \cdot \ln T - 3R \cdot \ln p_{CO_2} + 3\text{Const}_{CO_2}$$

$$s_E(T, p) = 4C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln(p/4) + \text{Const}_{O_2} - 3R \cdot \ln(3p/4) + 3\text{Const}_{CO_2}$$

Folglich, $\Delta s_1 = s_E - s_A = 4R \cdot \ln p - R \cdot \ln(p/4) - 3R \cdot \ln(3p/4) = R(8 \cdot \ln 2 - 3 \cdot \ln 3) = 18.70 \text{ J K}^{-1}$

- b) Anfangszustand: 2 mol CO_2 mit $p_{CO_2} = p$, 1 mol O_2 mit $p_{O_2} = p/2$ und 1 mol CO_2 mit $p_{CO_2} = p/2$.

$$s_A(T, p) = 2C_p \cdot \ln T - 2R \cdot \ln p + 2\text{Const}_{CO_2} + (2C_p \cdot \ln T - 2R \cdot \ln p/2 + \text{Const}_{CO_2} + \text{Const}_{O_2})$$

Endzustand: $p_{O_2} = p/4$ und $p_{CO_2} = 3p/4$.

$$s_E(T, p) = 4C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln(p/4) + \text{Const}_{O_2} - 3R \cdot \ln(3p/4) + 3\text{Const}_{CO_2}$$

Folglich, $\Delta s_2 = s_E - s_A = 3R(2 \cdot \ln 2 - \ln 3) = 7.18 \text{ J K}^{-1}$

- c) Der Endzustand ist der selbe bei Frage a) und b). Allerdings ist der Entropiegewinn bei Frage b) reduziert, da das Gas bereits zu Beginn teilweise gemischt und deswegen ungeordnet ist. As described in the script (S. 98-99), the entropy change is not due to the mixing of ideal gases but rather to their expansion into a larger volume. Note also that since the process described in this Aufgabe is isotherm, the change in entropy of an ideal gas is simplified to formula (188) in the script: $(\Delta S)_T = -R \ln(p_E/p_A)$