

Musterlösung Übung 4

Aufgabe 1: Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- a) Für ein geschlossenes System folgt aus der Energieerhaltung (Gleichung (94) im Skript)

$$du = dw + dq, \quad (1.1)$$

da ausser Arbeit und Wärme keine weiteren Energieformen ausgetauscht werden können. Ein abgeschlossenes System tauscht keine Energie mit der Umgebung aus, d.h. $dq = 0$ und $dw = 0$. Der erste Hauptsatz für ein abgeschlossenes System kann deshalb wie folgt formuliert werden:

$$du = 0 \quad (1.2)$$

oder

$$u = \text{konstant.} \quad (1.3)$$

- b) (i) Für die isotherme (Temperatur bleibt konstant, $dT = 0$), reversible Expansion eines idealen Gases gilt $du = 0$. Somit folgt mit dem ersten Hauptsatz

$$du = dq + dw = 0 \quad (1.4)$$

$$\Leftrightarrow dq = -dw = pdV. \quad (1.5)$$

Die Volumenänderungsarbeit ist gleich der Wärmezufuhr. Damit die Zustandsänderung reversibel ist, darf kein Energieaustausch mit der Umgebung erfolgen.

(ii) Bei der Expansion ins Vakuum ($p = 0$ bar)¹ wird keine Volumenarbeit verrichtet, so, dass $du = dq$. Da die Zustandsänderung adiabatisch verläuft, gilt $dq = 0$ und somit gibt es keine Änderung der inneren Energie. Daher muss im Fall des idealen Gases auch die Temperatur des Gases konstant bleiben. Daraus folgt aber, dass Anfangs- und Endzustand bei der isothermen reversiblen Expansion identisch mit Anfangs- und Endzustand bei der irreversiblen Expansion ins Vakuum sind.

(iii) Hier wird keine Wärme mit der Umgebung (adiabatischer Prozess) ausgetauscht, d.h. die Änderung der inneren Energie ist gleich der verrichteten Volumenarbeit. Mittels der Poisson Gleichung kann man den Druck als Funktion des Volumens und des Isentropenindex γ ausgedrückt werden. Da Stickstoff ein zweiatomiges Molekül ist, kann man γ über die Freiheitsgrade ausrechnen und erhält $\gamma = 1.4$.

$$du = -pdV \quad (1.6)$$

$$V_1 = -\frac{nRT}{p} = \frac{14 \text{ g} \cdot 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{28.02 \text{ gmol}^{-1} \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0.0124 \text{ m}^3 \quad (1.7)$$

$$(1.8)$$

$$\Delta u = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -\frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad (1.9)$$

$$\Delta u = -750 \text{ J} \quad (1.10)$$

¹Vakuum hat in der Regel einen endlichen Druck $p \neq 0$ bar. Man spricht z.B. von Hochvakuum, wenn der Umgebungsdruck $10^{-3} - 10^{-7}$ mbar ist.

Aufgabe 2: pV Diagram

- a) The relative change in temperature from one state to the next can be deduced from the ideal gas law. With $T = \frac{pV}{nR}$ it is easy to see that state d has the highest temperature. Also, it can be shown that a has the lowest temperature with $T_c = 2.5T_a$ and $T_c = 2.6\bar{6}T_a$

- b) i. Beim Prozess ab bleibt das Volumen konstant (isochorer Prozess), deshalb:

$$w_{ab} = 0 \quad \text{und} \quad \Delta u_{ab} = q_{ab} = 150 \text{ J.} \quad (2.1)$$

Since enthalpy is defined as $h = u + pV$, its derivative is:

$$dh = du + pdV + Vdp \quad (2.2)$$

and since there is no change in volume for process ab

$$dh_{ab} = du_{ab} + Vdp_{ab} \quad (2.3)$$

oder

$$\Delta h_{ab} = \Delta u_{ab} + V\Delta p_{ab} \quad (2.4)$$

$$= 150 \text{ J} + 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (8.0 \cdot 10^4 \text{ Pa} - 3.0 \cdot 10^4 \text{ Pa}) \quad (2.5)$$

$$= 150 \text{ J} + 100 \text{ J} = 250 \text{ J} \quad (2.6)$$

- ii. Beim Prozess bd bleibt der Druck konstant aber das Volumen ändert, deshalb leistet das System Volumenarbeit:

$$w_{bd} = -p(V_2 - V_1) \quad (2.7)$$

$$= -(8.0 \cdot 10^4 \text{ Pa})(5.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) \quad (2.8)$$

$$= -240 \text{ J} \quad (2.9)$$

Die gesamte Arbeit beim Prozess abd ist:

$$w_{abd} = w_{ab} + w_{bd} = 0 - 240 \text{ J} = -240 \text{ J} \quad (2.10)$$

und die gesamte Wärme:

$$q_{abd} = q_{ab} + q_{bd} = 150 \text{ J} + 600 \text{ J} = 750 \text{ J.} \quad (2.11)$$

Das bedeutet, dass die Änderung der inneren Energie

$$\Delta u_{abd} = q_{abd} + w_{abd} = 750 \text{ J} - 240 \text{ J} = 510 \text{ J} \quad (2.12)$$

ist. Since the pressure in process bd is constant, the enthalpy change is equal to the heat of the process:

$$\Delta h_{bd} = \Delta u_{bd} + p\Delta V_{bd} \quad (2.13)$$

$$= \Delta u_{bd} - w_{bd} \quad (2.14)$$

$$= \Delta u_{abd} - \Delta u_{ab} - w_{bd} \quad (2.15)$$

$$= 510 \text{ J} - 150 \text{ J} + 240 \text{ J} \quad (2.16)$$

$$= 600 \text{ J} = q_{bd} \quad (2.17)$$

Anmerkung: Wir haben die folgenden Beziehungen verwendet:

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \quad \text{and} \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}. \quad (2.18)$$

- iii. Da die Änderung der inneren Energie nicht vom Weg, sondern nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig ist:

$$\Delta u_{acd} = \Delta u_{abd} = 510 \text{ J}. \quad (2.19)$$

Die vom System geleistete Arbeit beim Prozess acd ist insgesamt:

$$\begin{aligned} w_{acd} &= w_{ac} + w_{cd} = -p(V_2 - V_1) + 0 \\ &= -(3.0 \cdot 10^4 \text{ Pa})(5.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$= -90 \text{ J} \quad (2.21)$$

und die dem System zugeführte Wärme bei demselben Prozess ist

$$q_{acd} = \Delta u_{acd} - w_{acd} = 510 \text{ J} + 90 \text{ J} = 600 \text{ J}. \quad (2.22)$$

c)

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Resultate.

Prozess	q	w	Δu	Δh	Prozess	q	w	Δu	Δh
ab	150 J	0 J	150 J	250 J	ac	?	-90 J	?	?
bd	600 J	-240 J	360 J	600 J	cd	?	0 J	?	?
abd	750 J	-240 J	510 J	850 J	acd	600 J	-90 J	510 J	850 J

- d) The temperature must increase in order to increase the pressure at constant volume and Stoffmenge.
- e) From the table it can be seen that the process variable w is indeed wegabhängig ($w_{abd} \neq w_{acd}$). Simply put, the system does more work its surroundings when the expansion is performed at higher pressure.
- f) The state functions u and h are independent of path and so, for example:

$$\oint u = \Delta u_{ab} + \Delta u_{bd} - \Delta u_{acd} = 0. \quad (2.23)$$

- g) See the solution for part b)ii
- h) Simply assuming Helium is the gas does not provide any more information that allows one to fill in the missing values in the table.
- i) With 0.1 mol of gas we can calculate the temperature at each state using the ideal gas equation $T = \frac{pV}{nR}$, thereby yielding the values $T_a = 72.17 \text{ K}$, $T_b = 192.45 \text{ K}$, $T_c = 180.42 \text{ K}$ and $T_d = 481.12 \text{ K}$. Since the change in internal energy as a function of temperature for a gas at constant volume is:

$$\Delta u = nC_V \Delta T \quad (2.24)$$

we can calculate C_V from Δu_{ab} and ΔT_{ab} to be $12.47 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Likewise, the inner energy change in the constant volume process cd is given by:

$$\Delta u_{cd} = nC_V \Delta T_{cd} = 375 \text{ J} \quad (2.25)$$

We could calculate Δu_{ac} from the knowledge that because it is a state function, it must be equal to the sum $\Delta u_{ab} + \Delta u_{bd} - \Delta u_{cd}$ or 135 J . However, for fun and educational purposes we can also do it knowing that for a gas, $C_p = C_V + R = 20.78 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Therefore, the heat and enthalpy change in the constant pressure process ac is:

$$q_{ac} = \Delta h_{ac} = nC_p \Delta T_{ac} = 225 \text{ J} \quad (2.26)$$

and with the first law we can show again that $\Delta u_{ac} = w_{ac} + q_{ac} = 135 \text{ J}$.

At this point it remains just to use the first law again to get $q_{ac} = \Delta u_{cd} - w_{cd} = 375 \text{ J}$ and the either the relation in equation 2.4 or the fact that h is a state function whose sum in a Kreisprozess must be zero, to calculate Δh_{cd} . The completed table is shown below.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der Resultate.

Prozess	q	w	Δu	Δh	Prozess	q	w	Δu	Δh
ab	150 J	0 J	150 J	250 J	ac	225 J	-90 J	135 J	225 J
bd	600 J	-240 J	360 J	600 J	cd	375 J	0 J	375 J	625 J
abd	750 J	-240 J	510 J	850 J	acd	600 J	-90 J	510 J	850 J

- j) The value of C_V that we calculated with equation 2.24 ($12.47 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) is equal to $\frac{3}{2}R$ and therefore the gas is monoatomic. The fact that the gas is presumably not liquid at even the lowest temperature (72 K at 0.3 bar) means that it is likely to be Helium or Neon. Argon might be possible, but at state a it would be very close to solid.

Aufgabe 3: Das Poissonsche Gesetz

a)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (3.1)$$

ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (3.2)$$

ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Die Beziehung zwischen C_p und C_V ist:
 $C_p - C_V = R$.

b) Das Poissonsche Gesetz steht, dass

$$pV^\gamma = \text{konstant} \quad (3.3)$$

mit $\gamma = C_p/C_V$.

Man darf diese Gleichung unter den folgenden Bedingungen verwenden: Wenn das Gas ideal ist, wenn der Prozess reversibel geführt wird, wenn es keinen Wärmeaustausch mit dem Umgebung gibt.

- c) Helium ist ein einatomiges Gas, deshalb gilt, $C_V = \frac{3}{2}R$ und $\gamma = \frac{5}{3}$.
- d) Stickstoff ist ein zweiatomiges Molekül. Wegen der Bindung hat jedes Atom mehr Trägheit als ein Atom in einem einatomigen Gas. Bei tiefer Temperatur, wenn es keine Molekülschwingung gibt, hat deshalb jedes Atom eine kleinere Wärmekapazität C_V als ein Atom in einem einatomigen Gas. Pro Atom wird $C_{V,\text{Stickstoff}}$ kleiner als $\frac{3}{2}R$ und $\gamma_{\text{Stickstoff}} > \gamma_{\text{Helium}}$.
- e) Die Schwingung zwischen den zwei Atomen des Moleküls steckt Energie bei hoher Temperatur. Deshalb, wird $C_{V,\text{Stickstoff}}$ pro Atom grösser als $\frac{3}{2}R$ und $\gamma_{\text{Stickstoff}} < \gamma_{\text{Helium}}$.
- f) Das Poissonsche Gesetz sagt, dass $TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$. Mit $V = nRT/p$, wird das Poissonsche Gesetz $\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{konstant}$. Das Poissonsche Gesetz für den Anfangszustand ist gleich dem Poissonschen Gesetz für den Endzustand: $\frac{T_a^\gamma}{p_a^{\gamma-1}} = \frac{T_e^\gamma}{p_e^{\gamma-1}}$ und $T_e = 168^\circ\text{C}$.

Aufgabe 4: Wärmekapazität

Eingesetzte Werte:

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\text{Eis}} = 6.007 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 75.3 \text{ J/(mol K)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{180.0 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Eis}} = \frac{36.0 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 2 \text{ mol}$$

Individuelle Schritte des Wärmeaustausches bis Equilibrium erreicht ist:

Da das Eis bereits bei 0°Celsius ist (Schmelzpunkt) müssen wir es nicht erst erwärmen bevor es zu schmelzen beginnt. Zuerst schmilzt das Eis bei gleichbleibender Temperatur(1). Nach dem Schmelzen des Eises ändert sich die Temperatur(2) während das kalte Wasser Wärme austauscht mit dem bereits bestehenden flüssigen Wasser(3) bis Equilibrium erreicht ist.

1. Das Eis schmelzen: $Q_{\text{fus}} = n_{\text{Eis}} \cdot \Delta H_{\text{fus}}^{\text{Eis}}$
2. Das geschmolzene Eis erwärmen: $Q_{\text{Eis}} = n_{\text{Eis}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_f - T_i^{\text{Eis}})$
3. Das Wasser kühlen: $Q_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_f - T_i^{\text{H}_2\text{O}})$

Da das System bestehend aus Eis und Wasser abgeschlossen ist:

$$Q_{\text{fus}} + Q_{\text{Eis}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$n_{\text{Eis}} \cdot \Delta H_{\text{fus}}^{\text{Eis}} + n_{\text{Eis}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_f - T_i^{\text{Eis}}) + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_f - T_i^{\text{H}_2\text{O}}) = 0$$

$$\begin{aligned} \text{auflösen nach } T_f &= \frac{n_{\text{Eis}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_i^{\text{Eis}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_i^{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{Eis}} \cdot \Delta H_{\text{fus}}^{\text{Eis}}}{n_{\text{Eis}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_p^{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{2 \text{ mol} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} + 10 \text{ mol} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 325 \text{ K} - 2 \text{ mol} \cdot 6.007 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2 \text{ mol} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} + 10 \text{ mol} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 303 \text{ K} \end{aligned}$$