

Übungsblatt 6 – Lösungen

A 6.1:

Discrepanz nehmen mit steigender Atomzahl zu.  
Die Tatsache, daß mit zunehmender Atomzahl  
die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade wächst, deutet  
darauf hin, daß hier das Problem liegt.

Demgegenüber stimmen die Werte für He, welche  
keine Schwingungsfreiheitsgrade aufweist exakt überein.

Ursache: Äquipartitionstheorie geht davon  
aus, daß alle Freiheitsgrade gleicher-  
maßen angeregt sind.

Boltzmann-Statistik besagt: <sup>bei RT</sup> Schwingungs-  
zustände so gut wie gar nicht besetzt.

Verfeinerungssatz: Schwingen bei Berechnung von  
 $C_{p,m}$  vernachlässigen.

Werte siehe Tabelle (letzte Spalte)

Übereinstimmung für kleine Moleküle ( $N_2$ ,  $H_2O$ )

sehr gut. Weniger gut für  $CO_2$  → Schwingung  
bereits teilweise angeregt.

schlecht für "große" Moleküle wie

Cyclopropan; Wertzahl von Schwingungs-  
freiheitsgrade abnimmt

Vernachlässigung ist ebenso schlechte

Näherung → exakte Boltzmann-Statistik

wichtig

	Atom- anzahl, n=	FG <sub>T</sub>	FG <sub>R</sub>	FG <sub>S</sub>	$\sum FG$ =FG <sub>T</sub> +FG <sub>R</sub> +2FG <sub>S</sub>	C <sub>v,m</sub> / R	C <sub>p,m</sub> / R	C <sub>p,m</sub> / JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	C <sub>p,m</sub> <sup>⊙</sup> / JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	
Helium	1	3	—	—	3	3/2	5/2	20,79	20.8	
Stickstoff	2	3	2	1	7	7/2	9/2	37,41	29.1	29.1
Kohlendioxid	3	3	2	4	13	13/2	15/2	62,4	37	29.1
Gasf. Wasser	3	3	3	3	12	6	7	58,2	33.6	33.23
Propen	3	3	3	21	48	24	25	207,9	63.9	3.233
Cyclopropan	3	3	3	21	48	24	25	207,9	55.9	.2

### A6.2:

a) Wir verwenden Gl. 4–12.

$$\Delta S(\text{Gas}) = nR \ln \frac{V_E}{V_A} = \left( \frac{14 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} \right) \cdot (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (\ln 2) = \boxed{+2.9 \text{ J K}^{-1}}$$

$$\Delta S(\text{Umg}) = \boxed{-2.9 \text{ J K}^{-1}} \quad (\text{es wird insgesamt keine Entropie erzeugt})$$

$$\Delta S(\text{ges}) = \boxed{0} \quad (\text{reversibler Proze\ss})$$

b)  $\Delta S(\text{Gas}) = \boxed{+2.9 \text{ J K}^{-1}}$  ( $S$  ist eine Zustandsfunktion)

$$\Delta S(\text{Umg}) = \boxed{0} \quad (\text{in der Umgebung \u00e4ndert sich nichts})$$

$$\Delta S(\text{ges}) = \boxed{+2.9 \text{ J K}^{-1}}$$

c)  $\Delta S(\text{Gas}) = \boxed{0}$  (es ist  $q_{\text{rev}} = 0$ )

$$\Delta S(\text{Umg}) = \boxed{0} \quad (\text{es wird keine W\u00e4rme in die Umgebung \u00fcbertragen})$$

$$\Delta S(\text{ges}) = \boxed{0}$$

### A 6.4:

a) Mit Gl. 4–16 erhalten wir  $\varepsilon = 1 - \frac{T_k}{T_w} = 1 - \frac{500 \text{ K}}{1000 \text{ K}} = \boxed{0.500}$  (50.0 Prozent)

$$b) |w_{\text{max}}| = \varepsilon \cdot q_w = (0.500) \cdot (1.0 \text{ kJ}) = \boxed{0.50 \text{ kJ}}$$

$$c) |w_{\text{max}}| = |q_w| - |q_{k,\text{min}}| \quad |q_{k,\text{min}}| = 1.0 \text{ kJ} - 0.50 \text{ kJ} = \boxed{0.5 \text{ kJ}}$$

### A 6.3:

Adiabatische Expansion eines idealen Gases

$$T = 298.15^\circ\text{C}, p = 10^6 \text{ Pa} = 10^6 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = 200 \text{ cm}^3, p_{\text{ex}} = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

a)  $q = 0$ , weil adiabatisch

b)  $w = -p_{\text{ex}} \Delta V = -10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{N} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2} = -20 \text{ J}$

c)  $\Delta U = q + w = w = -20 \text{ J}$

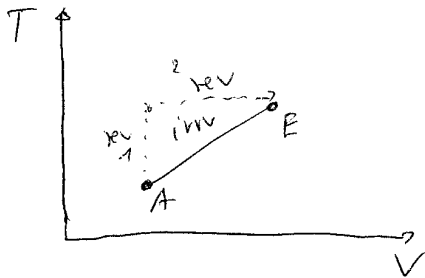
d)  $\Delta U = n \cdot C_{V,m} \cdot \Delta T$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{n C_{V,m}} = \frac{-20}{2 \cdot 28.8} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = -0.35 \text{ K}$$

e)  $\Delta S \neq 0$ ! irrevers. Prozess

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \text{ stimmt nicht!}$$

Berechnung vs. revers. Expansionsprozesse:



$$\Delta S = \underbrace{C_V \ln \frac{T_E}{T_A}}_1 + \underbrace{nR \ln \frac{V_E}{V_A}}_2 =$$

$$= 2 \cdot 28.8 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ln \frac{297.8}{298.15} + 2 \cdot 8.314 \cdot \ln \frac{5157.6}{4957.6}$$

$$= -0.0012 + 0.0395$$

$$= -0.0677 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.6586 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_A = \frac{nRT}{p} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{10^6} \frac{\text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}}{\text{N}} \cdot \frac{10^6 \text{ cm}^2}{\text{m}^2} = 4957.6 \text{ cm}^3$$

$$V_E = (4957.6 + 200) \text{ cm}^3 = 5157.6 \text{ cm}^3$$