

Lösungen zum Übungsblatt 7

zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

7.1 S (24 Punkte)

Eine Carnot-Maschine arbeitet zwischen der Temperatur $T_W = 25^\circ\text{C}$ und $T_K = 0^\circ\text{C}$ mit 1 mol He. Anfangsbedingungen $P = 1,0 \text{ bar}$, $V = 24,8 \text{ L}$, $T_W = 298 \text{ K}$. Bei der ersten isothermen Expansion vergrößert sich das Volumen auf 50 L.

- a) Berechnen Sie für alle 4 Punkte des Carnotschen Kreisprozesses P (in bar), V (in L) und T (in K). Tragen Sie die Werte in eine Tabelle ein und zeichnen Sie ein PV-Diagramm des Prozesses. Was entspricht in dem Diagramm der im gesamten Kreisprozess geleisteten Arbeit w ? (12 Punkte)
- b) Berechnen Sie für jeden Schritt des Kreisprozesses und für den Gesamtprozess q , w und ΔU . Tragen Sie die Werte in eine Tabelle ein. (12 Punkte)

Lösung:

a)

Bereits bekannt:

Punkt	p / bar	V / L	T / K
1	1,0	24,8	298
2		50	298
3			273
4			273

Berechnung V_3 :

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst}$$

$$\rightarrow T_W V_2^{\kappa-1} = T_K V_3^{\kappa-1}$$

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{T_W}{T_K}\right)$$

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = \left(\frac{T_W}{T_K}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$$

$$V_3 = V_2 \cdot \left(\frac{T_W}{T_K}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$$

$$\kappa = \frac{c_P}{c_V}; \quad (c_V = \frac{3}{2}R, c_P = c_V + R = \frac{5}{2}R)$$

$$\frac{1}{\kappa-1} = \frac{1}{\frac{5}{2}R - 1} = \frac{1}{\frac{5}{2} - 1} = \frac{1}{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3}$$

$$V_3 = 50L \cdot \left(\frac{298K}{273K}\right)^{\frac{2}{3}} = 57L$$

Berechnung V_4 : analog zu V_3 :

$$T_K V_4^{\kappa-1} = T_W V_1^{\kappa-1}$$

$$\rightarrow V_4 = V_1 \cdot \left(\frac{T_W}{T_K} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = 24,8L \cdot \left(\frac{298K}{273K} \right)^{\frac{3}{2}} = 28,3L$$

Berechnung P₂:

ideales Gasgesetz:

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1\text{mol} \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298\text{K}}{50 \cdot 10^{-3}\text{m}^3} = 0,496 \cdot 10^5 \text{Pa} = 0,496\text{bar}$$

Berechnung P₃:

$$P_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \frac{1\text{mol} \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 273\text{K}}{57 \cdot 10^{-3}\text{m}^3} = 0,398 \cdot 10^5 \text{Pa} = 0,398\text{bar}$$

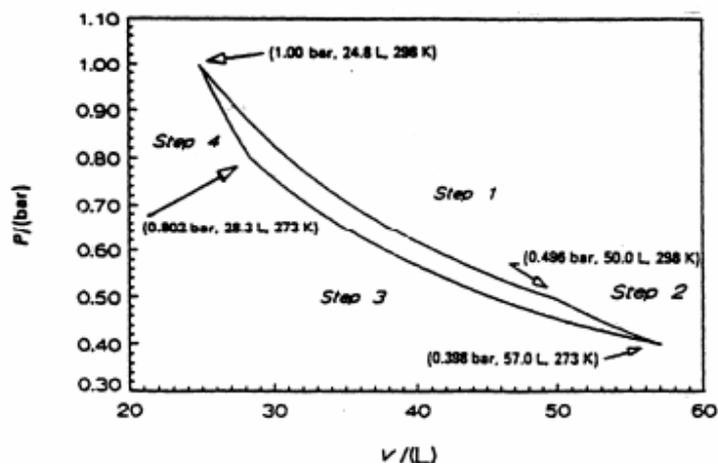
Berechnung P₄:

$$P_4 = \frac{nRT_4}{V_4} = \frac{1\text{mol} \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 273\text{K}}{28,3 \cdot 10^{-3}\text{m}^3} = 0,802 \cdot 10^5 \text{Pa} = 0,802\text{bar}$$

Tabelle:

Punkt	p / bar	V / L	T / K
1	1,0	24,8	298
2	0,496	50	298
3	0,398	57	273
4	0,802	28,3	273

Graph:



Die im gesamten Kreisprozess geleistete Arbeit entspricht der eingeschlossenen Fläche.

b)

1. Schritt: reversible isotherme Expansion

$$dU = dq + dw$$

Innere Energie: isotherm $\rightarrow \Delta U = 0$

Arbeit: $dw = -PdV$

$$w_1 = -nRT_w \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -1\text{mol} \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298\text{K} \cdot \ln\left(\frac{50\text{L}}{24,8\text{L}}\right) = -1740\text{J}$$

Wärme: $dU = dq + dw$; $\Delta U = 0$

$$\rightarrow q_1 = -w_1 = 1740\text{J}$$

2. Schritt: reversible adiabatische Expansion

$$dU = dq + dw$$

adiabatisch $\rightarrow dq = 0 \rightarrow q_2 = 0 \rightarrow dU = dw$

$$\int dU = nc_v \int_{T_A}^{T_E} dT$$

$$\rightarrow \Delta U_2 = nc_v (T_A - T_E) \quad (c_v = \frac{3}{2}R, \text{ da einatomiges ideales Gas})$$

$$= 1\text{mol} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} (273\text{K} - 298\text{K}) = -311,8\text{J}$$

$$\rightarrow w_2 = -311,8\text{J}$$

3. Schritt: reversible isotherme Kompression

analog zu Schritt 1:

isotherm $\rightarrow \Delta U = 0$

$dw = -PdV$

$$w_3 = -nRT_K \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -1\text{mol} \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 273\text{K} \cdot \ln\left(\frac{28,3\text{L}}{57\text{L}}\right) = +1589\text{J}$$

Wärme: $dU = dq + dw$; $\Delta U = 0$

$$\rightarrow q_3 = -w_3 = -1589\text{J}$$

4. Schritt: reversible adiabatische Kompression

analog zu Schritt 2:

$$dU = dq + dw$$

adiabatisch $\rightarrow dq = 0 \rightarrow q_4 = 0 \rightarrow dU = dw$

$$\int dU = nc_V \int_{T_A}^{T_E} dT$$

$$\rightarrow \Delta U_4 = nc_V (T_A - T_E) \quad (c_V = \frac{3}{2}R, \text{ da einatomiges ideales Gas})$$

$$= 1 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (298 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 311,8 \text{ J}$$

$$\rightarrow w_4 = 311,8 \text{ J}$$

Gesamtprozess:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0 - 311,8 \text{ J} + 0 + 311,8 \text{ J} = 0$$

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = -1740 \text{ J} - 311,8 \text{ J} + 1589 \text{ J} + 311,8 \text{ J} = -151 \text{ J}$$

$$q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 1740 \text{ J} + 0 - 1589 \text{ J} + 0 = 151 \text{ J}$$

Tabelle:

Schritt	$\Delta U / \text{J}$	w / J	q / J
1	0	-1740	1740
2	-311,8	-311,8	0
3	0	+1589	-1589
4	311,8	+311,8	0
Gesamt	0	-151	151

7.2 L (6 Punkte)

Berechnen Sie aus der molaren Standardentropie des Neons bei 298 K die molare Entropie des Neons bei 500 K. Das Volumen sowie c_V werden als konstant vorausgesetzt.

$$(S_{298}^\theta(\text{Neon}) = 146,33 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad c_V(\text{Neon}) = 12,49 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Lösung:

Bei konstantem Volumen (isochor $dw = -PdV = 0$) gilt:

$$dS = \left(\frac{dU}{T} \right)_V = \frac{c_V dT}{T}$$

$$\int_{S_{298}^\theta}^{S_{500}^\theta} dS = c_V \int_{298}^{500} \frac{dT}{T}$$

$$S_{500}^\theta = S_{298}^\theta + c_V \ln \left(\frac{500 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 146,33 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 12,49 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{500}{298} \right) = 152,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

7.3 L (8 Punkte)

Wie ändert sich die Entropie, wenn 50 g heißes Wasser von 80°C zu 100 g kaltem Wasser von 10°C in einem isolierten Gefäß gegossen werden? ($c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Hinweis: Berechnen Sie zunächst die Endtemperatur T_E , die sich nach dem Mischprozess einstellt.

Lösung:

$$T_E = \frac{n_1 c_p T_1 + n_2 c_p T_2}{(n_1 + n_2) c_p} = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

$$T_1 = 353 \text{ K}, T_2 = 283 \text{ K}$$

$$n = \frac{m}{M}, n_1 = \frac{50 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 2,8 \text{ mol}, n_2 = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 5,6 \text{ mol}$$

$$T_E = \frac{2,8 \text{ mol} \cdot 353 \text{ K} + 5,6 \text{ mol} \cdot 283 \text{ K}}{2,8 \text{ mol} + 5,6 \text{ mol}} = 306 \text{ K}$$

$$\int dS = c_p \cdot n \int_{T_A}^{T_E} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = c_p \cdot n \cdot \ln\left(\frac{T_E}{T_A}\right)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta S_{\text{Gesamt}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = c_p \cdot \left(n_1 \cdot \ln\left(\frac{T_E}{T_1}\right) + n_2 \cdot \ln\left(\frac{T_E}{T_2}\right) \right) \\ &= 75,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \left(2,8 \text{ mol} \cdot \ln\left(\frac{306 \text{ K}}{353 \text{ K}}\right) + 5,6 \text{ mol} \cdot \ln\left(\frac{306 \text{ K}}{283 \text{ K}}\right) \right) = 2,83 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

7.4 M (12 Punkte)

Zwischen 240 K und 330 K wird die molare Wärmekapazität von $\text{CHCl}_3(\text{l})$ durch die Formel $c_{p,m}(T) = \{91,47 + 7,5 \cdot 10^{-2} (T \cdot \text{K}^{-1})\} \text{ JK}^{-1}$ gegeben. Wir erwärmen 1 mol CHCl_3 von 275 K auf 300 K, indem wir es mit einem sehr großen Festkörper von 300 K in thermischen Kontakt bringen. Wir setzen dabei voraus, dass Flüssigkeit und Festkörper von der Umgebung isoliert sind und dass die Wärmekapazität des Festkörpers so groß ist, dass bei der Wärmeübertragung auf CHCl_3 seine Temperatur praktisch konstant bleibt.

a) Wie ändert sich die Entropie des CHCl_3 (6 Punkte)

b) Wie ändert sich die Entropie des Festkörpers? (6 Punkte)

Prüfen Sie an diesem Prozess nach, ob $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ gilt!

Lösung:

a) Entropieänderung von CHCl_3 :

$$\int dS = \int_{T_A}^{T_E} c_{P,m}(T) \cdot n \cdot \frac{1}{T} dT$$

$$\Delta S^\theta(\text{CHCl}_3) = n \cdot \int_{275}^{300} \frac{c_{P,m}(T)}{T} dT = n \cdot \int_{275}^{300} \frac{a + bT}{T} dT = n \cdot \left[a \cdot \ln\left(\frac{300\text{K}}{275\text{K}}\right) + b(300\text{K} - 275\text{K}) \right]$$

$$n = 1\text{mol} \quad , \quad a = 91,47\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad , \quad b = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\theta(\text{CHCl}_3) &= 1\text{mol} \cdot \left[91,47\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{300\text{K}}{275\text{K}}\right) + 7,5 \cdot 10^{-2} \text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1} \cdot (300\text{K} - 275\text{K}) \right] \\ &= 9,83\text{JK}^{-1} \end{aligned}$$

b) Entropieänderung des Festkörpers:

$$\int dS = \int_{T_A}^{T_E} \frac{q}{T} dT$$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Um die Entropieänderung des Festkörpers berechnen zu können, müssen wir zunächst die vom CHCl_3 aufgenommene Wärme berechnen.

$$\begin{aligned} q(\text{CHCl}_3) &= \int_{275}^{300} n \cdot c_{P,m} dT = n \int_{275}^{300} (a + bT) dT = n \cdot \left[a(300\text{K} - 275\text{K}) + \frac{1}{2} b [(300\text{K})^2 - (275\text{K})^2] \right] \\ &= 1\text{mol} \cdot \left[91,47\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} (300\text{K} - 275\text{K}) + \frac{1}{2} 0,075\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1} [(300\text{K})^2 - (275\text{K})^2] \right] \\ &= 2,83\text{kJ} \end{aligned}$$

→ Diese Wärmemenge muss vom Festkörper abgegeben worden sein.

$$q(\text{Festkörper}) = -q(\text{CHCl}_3) = -2,83\text{kJ}$$

$$\Delta S(\text{Festkörper}) = \frac{q(\text{Festkörper})}{T(\text{Festkörper})} = \frac{(-2,83\text{kJ})}{300\text{K}} = -9,43\text{JK}^{-1}$$

Gesamtentropieänderung:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S(\text{CHCl}_3) + \Delta S(\text{Festkörper}) = 9,83\text{JK}^{-1} + (-9,43\text{JK}^{-1}) = 0,4\text{JK}^{-1}$$

→ Die Entropieänderung ist größer Null, wie vom 2. HS beschrieben.