

# Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting

Blatt 5

WS 2010/11

## Carnot-Maschine und Wirkungsgrad:

Die Carnot-Maschine stellt ein besonders einfaches Beispiel für eine Wärmemaschine dar. Sie kombiniert isotherme mit adiabatischen Prozessen an einem idealen Gas zu einem reversiblen Kreisprozess. Das Verhältnis aus der gewonnenen Arbeit zur aufzubringenden Wärme bestimmt die Effizienz, den sogenannten Wirkungsgrad  $\eta$ , für den gilt

$$\eta = \frac{|w|}{|q_A|} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

mit der Temperatur  $T_B$  des niedrigeren Niveaus bzw.  $T_A$  des höheren.

Dies ist der maximal mögliche Wirkungsgrad, den nur reversibel arbeitende Maschinen erreichen, jede irreversible Maschine besitzt einen geringeren.

## Entropie:

Die Entropie ist eine weitere thermodynamische Zustandsfunktion, definiert als

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Sie ist Gegenstand des zweiten Hauptsatzes. Demnach nimmt die Entropie bei spontanen Zustandsänderungen in isolierten Systemen (d.h. im irreversiblen Fall) stets zu, im Lauf reversibler Kreisprozesse hingegen bleibt die Entropie konstant.

Die Temperaturabhängigkeit der Entropie ist über die Wärmekapazität des Systems gegeben, sodass zwischen isochoren und isobaren Prozessen unterschieden werden muss. Es gilt entsprechend

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad \text{bzw.} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

## **Aufgabe 23 (Tutorium)**

Über Kreisprozesse lassen sich nicht direkt messbare Enthalpien indirekt aus bereits bekannten Größen bestimmen. So kann beispielsweise die Gitterenergie eines Salzes über den so genannten Born-Haber-Kreisprozess bestimmt werden. Formulieren Sie entsprechend aus folgenden Angaben einen Born-Haber-Kreisprozess zur Bestimmung der Solvatationsenthalpie von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen:

- Sublimationsenthalpie von  $\text{Mg(s)}$ : 167,2 kJ / mol
- Erste Ionisierungsenergie von  $\text{Mg}$ : 7,646 eV
- Zweite Ionisierungsenergie von  $\text{Mg}$ : 15,035 eV
- Dissoziationsenthalpie von  $\text{Cl}_2(\text{g})$ : 241,6 kJ / mol
- Elektronenaffinität von  $\text{Cl}(\text{g})$ : 3,78 eV
- Bildungsenthalpie von  $\text{MgCl}_2(\text{s})$ : -639,5 kJ / mol
- Lösungsenthalpie von  $\text{MgCl}_2(\text{s})$ : -150,5 kJ / mol
- Hydratationsenthalpie von  $\text{Cl}^-(\text{g})$ : -383,7 kJ / mol

Bitte wenden →

### Aufgabe 24 (Tutorium)

Der Ottomotor besitzt einen Viertaktzyklus, der auf dem folgenden reversiblen Kreisprozess mit vier Zustandsänderungen beruht:

- (1) Adiabatische Kompression des Gasgemisches von  $V_a$  nach  $V_b$
- (2) Druckanstieg von  $p_b$  nach  $p_c$  bei konstantem Volumen  $V_b=V_c$  infolge der Zündung
- (3) Adiabatische Expansion von  $V_b$  nach  $V_d$
- (4) Druckabfall von  $p_d$  nach  $p_a$  bei konstantem Volumen  $V_d=V_a$  infolge des Gasausstoßes

Skizzieren Sie den Kreisprozess in einem p-V-Diagramm. Leiten Sie ferner einen Ausdruck für den Wirkungsgrad (Verhältnis aus Gesamtarbeit und zugeführter Wärme) des Ottomotors her.

### Aufgabe 25 (Übung)

Ein Kupferblock mit einer Masse von 1 kg und einer Temperatur von 293 K ist in thermischem Kontakt mit einer elektrischen Heizung mit einem Widerstand von 1000  $\Omega$  und vernachlässigbarer Wärmekapazität und Masse. Während einer Zeit von 15 s fließe ein Strom von 1 A. Wie groß ist die Entropieänderung des Kupferblocks, wenn

- a) das System Kupferblock plus Heizung von der Umgebung thermisch isoliert ist? Berechnen Sie hierzu zunächst die Wärme durch den Heizwiderstand.
- b) der Kupferblock durch einen Kühlwasserstrom auf 293 K gehalten wird? Wie stark ändert sich in diesem Fall die Entropie des Kühlwassers?

Nehmen Sie  $C_{p,m}(\text{Cu}, s) = 24,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  als von der Temperatur unabhängig an.

### Aufgabe 26 (Übung)

Die molare Standardentropie von Ammoniak bei 298 K beträgt  $192,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Die Wärmekapazität des Gases kann durch

$$C_{p,m} = 29,75 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1} T - 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ JKmol}^{-1}\text{T}^{-2}$$

beschrieben werden. Welchen Wert hat die molare Entropie des Ammoniaks

- a) bei 150°C bzw.
- b) bei 500°C und 1 bar.

### Aufgabe 27 (Übung)

Sie sind stolzer Besitzer eines Eigenheims mit einem jährlichen Heizenergiebedarf von 10000 kWh. Leider ist Ihre Heizungsanlage aus dem 19. Jahrhundert defekt und muss ersetzt werden. Der Heizungsfachmann Ihres Vertrauens stellt zwei Konzepte zur Auswahl:

- 1) Eine Erdgasheizung mit modernem Brennwertkessel. Hierbei wird Erdgas (im wesentlichen Methan,  $\text{CH}_4$ ) zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt, letzteres fällt in flüssiger Form an. Die Verbrennungsprodukte entweichen mit einer Temperatur von 80°C durch den Schornstein, was zu Verlusten durch Abwärme führt, der Rest der Verbrennungswärme wird zur Gebäudeheizung genutzt
  - 2) Eine Wärmepumpe (Modell „Carnot“), die als Energiereservoir Grundwasser von 5°C anzapft und damit das Wasser des Heizkreislaufs auf 50°C erwärmt. Die Pumpe arbeitet reversibel und wird mit elektrischem Strom angetrieben, wobei 20 % der elektrischen Energie für den Antrieb der Pumpe verloren gehen.
- a) Welche Variante heizt Ihr Haus günstiger, wenn Sie von einem Strompreis von 17 ct/kWh und einem Erdgaspreis von 60 ct/m<sup>3</sup> (unter Standardbedingungen) ausgehen?
  - b) Welche Variante produziert weniger  $\text{CO}_2$ , wenn Sie davon ausgehen, dass der von Ihnen für die Wärmepumpe verwendete elektrische Strom in Kohlekraftwerken mit einem Wirkungsgrad von 0,5 erzeugt wurde (also 50 % der Standardverbrennungsenthalpie von Kohlenstoff in elektrische Energie umgewandelt wurde)?

Die zur Berechnung zusätzlich benötigten Werte finden sich in den gängigen Lehrbüchern.