

3.3. Aufgaben zur chemischen Thermodynamik

Aufgabe 1: Energieformen

- Nenne fünf verschiedenen Energieformen
- Nenne zwei Vorgänge, bei denen Wärmeenergie in mechanische Energie umgewandelt wird und umgekehrt.
- Nenne zwei Vorgänge, bei denen chemische Energie in mechanische Energie umgewandelt wird und umgekehrt.
- Nenne zwei Vorgänge, bei denen elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt wird und umgekehrt.
- Nenne die Formen, in denen ein Mensch Energie mit der Umgebung austauscht.
- Welche Energieformen sind beim Entzünden eines Feuerzeugs beteiligt?
- Eine Zündkerze besteht im Wesentlichen aus zwei dicht beieinander liegenden Elektroden, die in den Zylinder ragen. Durch Drehen des Zündschlüssels wird die Spannung der Autobatterie auf die Zündkerze übertragen. Dabei entsteht ein Funke zwischen den beiden Elektroden, der die Benzin-Luft-Mischung im Zylinder entzündet. Die Mischung explodiert und drückt dabei den Kolben nach unten. Der Kolben versetzt über einen Pleuel (= drehbarer Hebel) die Motorwelle in Bewegung. Welche Energieformen sind an diesen Vorgängen beteiligt?

Aufgabe 2: Wärmekapazität

- Erkläre am Beispiel Wasser die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes und wie man sie bestimmt.
- Wie viel Joule benötigt man, um eine Tasse Wasser ($V = 0,2$ Liter, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $c = 4,2 \text{ J/K}\cdot\text{g}$) von 20°C auf 100°C zu erwärmen?
- Wie lange muss man einen Tauchsieder mit $U = 220 \text{ V}$ und $I = 2 \text{ A}$ in die Tasse aus b) halten, um die gewünschte Temperatur zu erreichen?
- Um wie viel Grad steigt die Temperatur eines Aquariums mit 500 Litern Inhalt, wenn $1 \text{ kWh} = 360 \text{ kJ}$ an elektrischer Energie zum Heizen aufgewendet wurden?
- Ein 50 kg schwerer Junge besteht zu 60 % aus Wasser. Wie viel Energie benötigt er, um seine Körpertemperatur um bei einer fiebrigen Grippe von $36,8^\circ\text{C}$ auf $38,3^\circ\text{C}$ zu erhöhen? Wie viel g Kartoffeln (300 kJ/100g) oder wie viel g Schokolade (2300 kJ/100g) müsste er essen, um diesen Energieverlust wieder auszugleichen?
- Ein ausgekühlter Wanderer sitzt in einer Berghütte. In der Berghütte befinden sich noch 100 m^3 kalte Luft ($\vartheta = 10^\circ\text{C}$, $\rho = 1 \text{ g/dm}^3$, $c = 1 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) und ein Propangaskocher mit 200 g Propan (Brennwert 35 kJ/g). Vor der Hütte steht ein Fass, das mit 10°C kaltem Regenwasser gefüllt ist ($c = 4,2 \text{ J/g}\cdot\text{K}$). Um wie viel Grad erwärmt sich die Luft in der Hütte, wenn er den Propangaskocher als Heizung verwendet? Wie viel Liter Regenwasser kann er mit dem Propangaskocher auf 90°C erwärmen und als Teewasser verwenden? Welche Methode ist sinnvoller, um wieder warm zu werden?

Aufgabe 3: Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Zink und Iod reagieren schon bei Raumtemperatur heftig miteinander und bilden Zinkiodid ZnI_2 . Wenn man einem Liter einer 1-molaren Lösung von Zinkiodid ZnI_2 (aq) wieder 1 Mol Zink Zn (s) und 1 Mol Iod I_2 (s) zurückgewinnen will, muss man z.B. bei $U = 20 \text{ V}$ und $I = 1 \text{ A}$ 3 Stunden, 40 Minuten und 15 Sekunden lang elektrolysieren.

- Zeichne das Energiediagramm für die Reaktion von Zink und Iod zu Zinkiodid.
- Welche Richtung ist exotherm und welche ist endotherm?
- In welcher Form wird die Energie abgegeben bzw. aufgenommen?
- Berechne die molare Reaktionsenthalpie für die Bildung von Zinkiodid aus den Elementen. Die elektrische Arbeit ist $W_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t$.
- Gibt man 1 Mol Zink Zn (s) und 1 Mol Iod I_2 (s) in einen Liter Wasser, so erhält man eine 1-molare Lösung von Zinkiodid ZnI_2 (aq) in Wasser. Als spezifische Wärmekapazität kann $c = 4,18 \text{ J/K}\cdot\text{g}$ angenommen werden. Um wie viel Grad erwärmt sich die Lösung, wenn ein wärmeisoliertes Gefäß genommen wird?

Aufgabe 4: Offene, geschlossene und abgeschlossene Systeme

Skizziere den Aufbau der folgenden Anlagen und gib sinnvolle Teilsysteme an. Sind diese Teilsysteme offen, geschlossen oder abgeschlossen? Welche Stoffe und Energieformen werden mit der Umgebung ausgetauscht?

- Blutkreislauf eines Menschen
- dieselelektrische Lokomotive
- Kernkraftwerk

Aufgabe 5: Innere und äußere Energie

Beschreibe innere und äußere Energieformen in den folgenden Systemen:

- Fußball während eines Länderspiels
- Gase, die aus einer Rakete gestoßen werden
- Blut, das durch enge Adern gepumpt wird

Aufgabe 6: Zustandsdiagramm

Was versteht man unter der Anomalie des Wassers? Wie macht sie sich im Zustandsdiagramm bemerkbar?

Aufgabe 7: Innere Energie und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Erläutere den 1. Hauptsatz der Thermodynamik an den folgenden Beispielen. Gib jeweils an, ob und in welche Richtung sich die innere Energie ändert und in welcher Form Arbeit und Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden.

- | | | |
|------------------------------------|-----------------|----------------------|
| a) Flaschenzug | d) Jojo | g) Batterie |
| b) Getriebe | e) Elektromotor | h) Dampfmaschine |
| c) Hydrauliksystem an einem Bagger | f) Dynamo | i) Verbrennungsmotor |

Aufgabe 8: das mechanische Wärmeäquivalent

Lesen Sie Abschnitt 3.1.5. zum Leben des Robert von Mayer. Um welche bekannte Größe handelt es sich bei seinem „mechanischen Wärmeäquivalent“? Hinweis: Denken Sie an die warmen Wellen im indischen Ozean und rechnen Sie die Einheit kpm auf die nach Mayers Konkurrenten Joule benannte Energieeinheit um. 1 Kilopond kp = 9,81 N ist die Gewichtskraft eines Kilogramms.

Aufgabe 9: Zustandsgleichung idealer Gase

Vervollständige die folgende Tabelle:

Teilchenzahl n in Mol	Temperatur T in Kelvin	Druck p in p	Volumen V in m ³
1	273,15	101 300	0,0224
2	273,15	101 300	
1	546,30	101 300	
1	273,15	202 600	
2	273,15	202 600	

Aufgabe 10: Zustandsgleichung idealer Gase

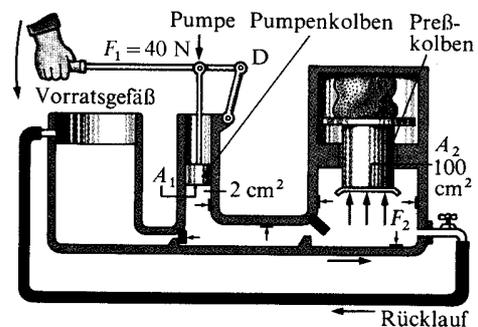
- Wie viel Kelvin sind 35 °C? Wie viel °C sind 298 K?
- Wie viele Teilchen enthält ein Kolben mit 3 Litern Luft bei 25 °C und 1 bar ?
- An den Kolben aus b) wird eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, die einen Unterdruck von 0,1 bar erzeugen kann. Wie viele Teilchen bleiben im Kolben zurück?
- Der evakuierte Kolben aus c) wird im Wasserbad auf 100 °C erwärmt. Wie groß wird dann der Druck im Kolben?
- Die Wasserstrahlpumpe wird noch mal an den 100°C heißen Kolben aus d) angeschlossen. Wie viele Teilchen bleiben noch im Kolben ?
- Der Kolben wird auf 0°C abgekühlt. Wie groß ist der Druck jetzt?

Aufgabe 11: Zustandsdiagramm idealer Gase

Vergleiche die beiden Zustandsdiagramme auf den Seiten 2 und 3 des Skripts. Markiere auf Seite 2 den Ausschnitt des Diagramms von Seite 3. Vergleiche die Achsenbeschriftungen. Durch welche geometrischen Operationen kann man das Diagramm von Seite 3 in d das Diagramm von Seite 2 einbetten?

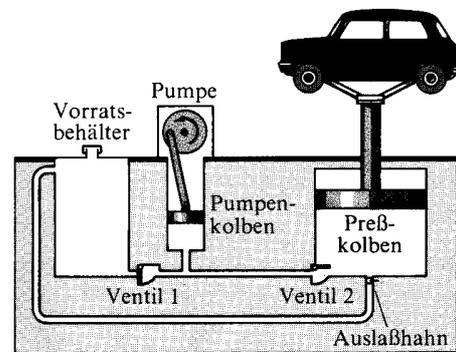
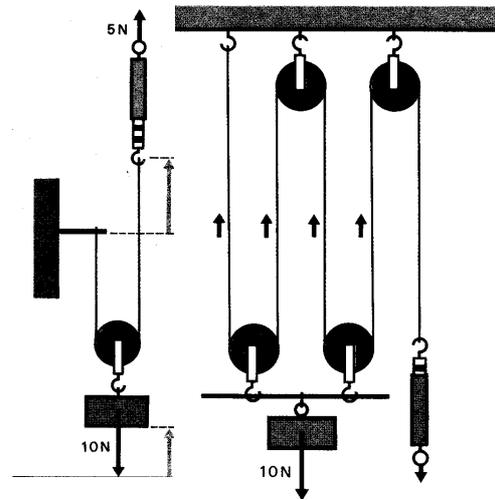
Aufgabe 12: Kraft und Druck

- Wie viel Pascal sind 30 bar? Wie viel mbar sind 50 p ?
- Auf ein 5 cm² großes Stück der Innenwand eines Autoreifens wirkt eine Kraft von 90 N. Wie groß ist der Druck?
- In einer Wasserleitung herrscht ein Druck von 4,3 bar. Welche Kraft braucht man, um einen Hahn mit 1,4 cm² Querschnittsfläche zuzuhalten? Welche Kraft wäre an einem Hydranten mit 25 cm² Querschnitt nötig?
- In der Abbildung rechts ist eine hydraulische Presse dargestellt. Welche Kraft übt der Presskolben auf das Werkstück aus? Um welchen Faktor wird die am Pumpenkolben aufzuwendende Kraft dabei verstärkt?



Aufgabe 13: Wärme und Arbeit

- Berechne die Arbeit, die verrichtet werden muss, um einen Körper der Masse $m = 10 \text{ kg}$ gegen die Erdanziehungskraft $F = m \cdot g$ mit der „Schwerebeschleunigung“ $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ von der Höhe $s_1 = 0 \text{ m}$ auf die Höhe $s_2 = 10 \text{ m}$ zu heben.
- Auf einer Bergwanderung isst ein 50 kg schwerer Junge eine Schokolade mit einem Nährwert von 100 kJ . Wie viel Höhenmeter kann er nach dem 1. Hauptsatz mit diesem Energievorrat bewältigen? Warum reicht die Schokolade in Wirklichkeit nicht so lange?
- Berechne die zurückzulegenden Wege, die aufzuwendenden Kräfte und die Arbeit an den nebenstehenden Flaschenzügen, wenn das Gewicht um 10 cm angehoben werden soll.
- Eine Luftpumpe hat einen Hub von 50 cm und einen Querschnitt von 3 cm^2 . Welche Arbeit muss man bei einem Kolbenhub verrichten, wenn der Reifendruck 2 bar beträgt?
- In der nebenstehend abgebildeten Hebebühne hat der Pumpenkolben einen Hub von 10 cm und eine Querschnittsfläche von 2 cm^2 . Der Presskolben hat eine Querschnittsfläche von 1000 cm^2 . Ein 2000 kg schweres Auto soll 1 m hoch gehoben werden. Berechne die dafür aufzuwendende Arbeit, den Innendruck der Hydraulikflüssigkeit und die Zahl der benötigten Pumpenhübe.
- Berechne die Arbeit, die verrichtet werden muss, um eine Feder gegen die Federkraft $F(s) = c \cdot s$ mit der Federkonstanten $c = 1 \text{ N/cm}$ von der entspannten Lage $s_1 = 0 \text{ cm}$ auf die Auslenkung $s_2 = 4 \text{ cm}$ zu dehnen.
- Berechne die Arbeit, die verrichtet werden muss, um ein Gummiband gegen die Gummikraft $F(s) = k \cdot \sqrt{s}$ mit der Gummikonstanten $k = 1 \text{ N/cm}$ von der entspannten Lage $s_1 = 0 \text{ cm}$ auf die Auslenkung $s_2 = 4 \text{ cm}$ zu dehnen.



Aufgabe 14: Volumenarbeit bei einer chemischen Reaktion

- Formuliere die Reaktionsgleichung für die Reaktion von 1 mmol Magnesium mit 2 mmol gelöstem Chlorwasserstoff (Salzsäure).
- Die Reaktion findet in einem Zylinder mit beweglichem Kolben statt, der eine Querschnittsfläche von $A = 4 \text{ cm}^2$ besitzt. Durch das entstehende Wasserstoffgas wird der Kolben gegen den Luftdruck von $p = 100\,000 \text{ N/m}^2$ um die Strecke Δs herausgedrückt. Berechne das Volumen ΔV des gebildeten Wasserstoffgases bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Strecke Δs .
- Wie groß ist die geleistete Arbeit am Kolben?
- Die molare Reaktionsenergie ist $\Delta U = -469,5 \text{ kJ/mol}$. Wie viel Prozent der zur Verfügung stehenden Energie wird bei dieser Anordnung in Arbeit umgewandelt?
- Wo fließt die verloren gegangene Wärme hin?
- Wie lässt sich der Anteil an gewonnener Arbeit erhöhen?

Aufgabe 15: Volumenarbeit bei der Fahrradpumpe

Eine 48 cm lange Fahrradpumpe mit $A = 5 \text{ cm}^2$ Querschnittsfläche soll dazu dienen, einen Reifen mit $p = 3 \text{ bar}$ bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ noch weiter aufzupumpen.

- Wie viele Gasteilchen saugt die Pumpe bei 1 bar aus der Umgebungsluft an?
- Wie weit muss man den Kolben hereindrücken, um in der Pumpe einen Druck von 3 bar zu erreichen?
- Berechne die Arbeit, die man benötigt, um die bei 1 bar angesaugte Umgebungsluft auf 3 bar zu verdichten. Verwende die Zustandsgleichung für ideale Gase.
- In welche Energieformen wird die geleistete Arbeit dabei umgewandelt?
- Berechne die Arbeit, die man benötigt, um die auf 3 bar verdichtete Luft gegen den konstanten Innendruck von ebenfalls 3 bar in den Schlauch zu schieben.
- Stelle den Verdichtungs- und Pumpvorgang in einem p - V -Diagramm dar.

Aufgabe 16: Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Hexan durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 21,5 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Aufgabe 17: Berechnung von molaren Standardreaktionsenthalpien

Berechne ΔH^0 für die folgenden Reaktionen aus den Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte. Benenne die Reaktionen und beschreibe eine Situation in Natur oder Technik, in der sich der exotherme bzw. endotherme Charakter der Reaktion bemerkbar macht.

- | | |
|--|--|
| a) $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + 9,5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 7 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$ | d) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}(\text{g})$ |
| b) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | e) $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq})$ |
| c) $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | f) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |

Aufgabe 18: Berechnung der Standardbildungsenthalpie für Chloridionen

Löst man einen Liter Chlorwasserstoffgas in einem Liter Wasser, so erwärmt sich dieser um $\Delta T = 0,8 \text{ K}$. Die Standardbildungsenthalpien von Chlorwasserstoffgas ist $\Delta H_f^0(\text{HCl}) = -92 \text{ kJ/mol}$. Verwende die Reaktionsgleichung in der Form $\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ und berechne $\Delta H_f^0(\text{Cl}^-\text{aq})$.

Aufgabe 19: Umrechnung von ΔH auf Nicht-Standardbedingungen:

Bei der Verbrennung von Hexan gemäß $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + 9,5 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ werden $\Delta H^0 = -4173 \text{ kJ/mol}$ an den Wärmetauscher abgegeben, wenn 1 Mol Hexan verbrannt wird und die Abgase CO_2 und H_2O anschließend wieder auf 298 K abgekühlt werden. Realistisch ist aber eine Abgastemperatur von 1000 K.

Berechne die Wärmemenge, die beim Abkühlen der 1000 K heißen Abgase auf 300 K pro mol Formelumsatz an die Luft abgegeben werden. Vergleiche mit der Volumenarbeit aus Aufgabe 15 a). Wie lässt sich der Unterschied erklären?

Die **molaren** Wärmekapazitäten der Gase sind $C_p(\text{CO}_2) = 29,1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ und $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 33,2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. Beachte aber, dass Wasser bei 373 K kondensiert, dabei eine Kondensationswärme von $Q_K = 44 \text{ kJ/mol}$ abgibt und im flüssigen Zustand mit der **spezifischen** Wärmekapazität $c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ berücksichtigt werden muss.

Aufgabe 20: Das Joulesche Gesetz

- Wie lautet das Joulesche Gesetz?
- Leiten Sie das Joulesche Gesetz aus der Formel für die elektrische Arbeit her. Verwenden Sie dabei das ohmsche Gesetz $U = R \cdot I$.
- Um welche Größe handelt es sich bei dem Proportionalitätsfaktor des Jouleschen Gesetzes?

Aufgabe 21: Der Schauversuch von Joule

Welche äußeren und inneren Energieformen sind bei dem Schauversuch von Joule beteiligt?

Aufgabe 22: Der Joule-Thomson-Effekt

Begründen Sie mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik, warum ein **ideales** Gas

- abkühlt, wenn es sich gegen den Umgebungsdruck ausdehnt, z.B., wenn Druckgas an der Luft aus einem Ventil strömt.
- nicht abkühlt, wenn es sich im Vakuum ausdehnt, z.B. wenn Druckgas im Weltraum aus einem Ventil strömt.
- Welche inneren Energieformen werden ineinander umgewandelt, wenn sich ein reales Gas bei Ausdehnung im Vakuum abkühlt?

Aufgabe 23: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Ein perpetuum mobile 2. Art ist eine Maschine, die nach einmaliger Energiezufuhr ewig läuft, weil sie imstande ist, die abgegebene Reibungswärme zu speichern und wieder in Arbeit umzuwandeln. Erkläre anhand des 2. Hauptsatzes, warum es eine solche Maschine nicht geben kann. Untersuche die folgenden Konstruktionen auf ihre Funktion und

begründe mit Hilfe des 1. und 2. Hauptsatzes der Thermodynamik sowie des 1. Newtonschen Axiomes (actio = reactio bzw. Kraft = Gegenkraft)

- N-Maschine: Ein reibungsfrei gelagerter Elektromotor treibt über eine Welle einen ebenfalls reibungsfrei gelagerten Generator an, der über elektrische Leitungen wiederum den Motor versorgt.
- Lichtmühle: In einer Glaskugel hängt an einem Faden ein Stern mit mehreren Metallplättchen, die sich ständig drehen. Die eine Seite jedes Plättchens ist schwarz und die andere Seite weiß oder silberfarben.
- Magnetlok: ein magnetisches Fahrzeug trägt an einer Halterung einen starken Magneten vor sich her. Der Magnet zieht das Fahrzeug an und wird dabei gleichfalls fortbewegt (vgl. Jim Knopf und die wilde 13 oder Münchhausen)
- schwebender Kreisel: Im schwerelosen Vakuum des Weltraums dreht sich ein Kreisel um sich selbst.

Aufgabe 24: Die thermodynamische Definition der Entropie

Vergleichen Sie Q_{rev} und Q_{irrev} bei der isothermen Kompression und Expansion eines idealen Gases. In welchem Fall ist Q_{rev} die maximale ausgetauschte Wärme und in welchem Fall ist sie die minimal ausgetauschte Wärme?

Aufgabe 25: Berechnung von molaren Standardreaktionsentropien

Berechne die Reaktionsentropien für die Reaktionen aus Aufgabe 17 aus Tabellenwerten und deute die Ergebnisse im Hinblick auf die Entropieänderung als Maß für die Ausbreitung von Wärme und Teilchen bzw. als Maß für die Triebkraft der Reaktion.

Aufgabe 26: Mischungsentropie

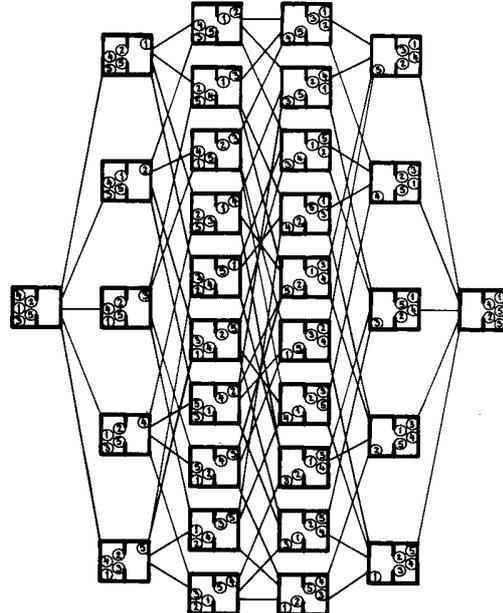
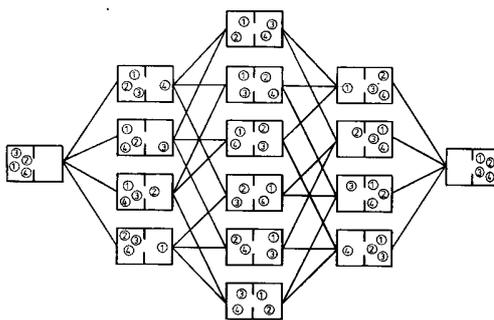
Berechne die Entropie, die beim Mischen zweier Flüssigkeiten oder Gase mit den Volumina V_1 und V_2 entsteht.

Aufgabe 27: Theorien zur Ausbreitung von Licht und Wärme

- Lange Zeit war man der Auffassung, dass das Universum von einem unsichtbaren und masselosen Stoff durchdrungen ist, der für die Ausbreitung des Lichtes zuständig ist: der „Äther“. Warum hat man diese Vorstellung spätestens seit Einsteins spezieller Relativitätstheorie im „annus mirabilis“ 1905 aufgegeben?
- Ebenso ging man davon aus, dass ein anderer Stoff für die Ausbreitung von Wärme zuständig sei: der „Wärmestoff“. Wie erklärt man sich die Ausbreitung von Wärme heute?

Aufgabe 28: Die statistische Definition der Entropie

4 bzw. 5 Teilchen verteilen sich zufällig auf zwei Raumbölfte (siehe Abbildung) Welche ist die vorherrschende Verteilung? Wie groß ist jeweils die Zahl Ω_G der Realisierungsmöglichkeiten? Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit $P(G) = \Omega_G/\Omega$ der vorherrschenden Verteilung?



Aufgabe 29: Die statistische Definition der Entropie

100 Teilchen eines Gases befinden sich in einem Volumenelement, das in zwei Hälften unterteilt ist. Wie viel Möglichkeiten gibt es, in der linken Hälfte

- genau 1 Teilchen
- genau 2 Teilchen
- genau 3 Teilchen
- genau die Hälfte der Teilchen unterzubringen?

Hinweis: Man kann die Teilchen auswählen, indem man 1; 2; 3 bzw. 50 mal ohne Zurücklegen aus einer Urne mit 100 Teilchen zieht.

Aufgabe 30: Abschätzung von Entropiebilanzen

Schätze anhand der Aggregatzustände der Edukte und Produkte, ob die Entropie bei den Reaktionen von Aufgabe 17 ab- oder zunimmt und vergleiche mit den rechnerischen Ergebnissen aus Aufgabe 25.

Aufgabe 31: Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Berechne für die folgenden Reaktionen die molare freie Reaktionsenthalpie ΔG bei 25°C und bei 1000°C. Warum ist der Wert für 1000°C weniger zuverlässig als der bei 25°C? Gib an, ob, und wenn ja, bei welchen Temperaturen die Reaktionen spontan ablaufen können.

- a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ d) $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 b) $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ e) $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$
 c) $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ f) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g})$

Aufgabe 32: Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung

- a) Berechne die Siedetemperatur von Wasser aus den thermodynamischen Daten.
 b) Bei der Herstellung von „gebranntem“ Kalk (Calciumoxid) wird natürlicher Kalk (Calciumcarbonat) erhitzt, so dass Kohlenstoffdioxid entweicht. Berechne die minimale Betriebstemperatur eines Kalkbrennofens.
 c) In der Nacht zum 26. April 1986 deaktivierten die Ingenieure im Block 4 des KKW Tschernobyl die Notabschaltautomatik, um einen Test über das Verhalten des Druckröhrenreaktors bei kleinen Leistungen durchzuführen. Beim langsamen Herunterfahren des Reaktors kam es zu einer unkontrollierten Kettenreaktion mit extremer Wärmeentwicklung. Der Wasserdampf aus den geplatzten Druckröhren zersetzte sich an den geschmolzenen Brennstäben und das dabei gebildete Knallgas stieg an die Decke des Sicherheitsbehälters. In dieser „kühleren“ Zone fand die Rückreaktion statt, bei der der Deckel und ein Teil des Reaktorgebäudes weggesprengt und ca. 30 % des spaltbaren Materials herausgeschleudert wurden. Von der Belegschaft überlebte niemand und in der dicht besiedelten Umgebung (Kiew) wurden ca. 1 Mio Menschen radioaktiv schwer belastet. Welche Temperaturen wurden an den geschmolzenen Brennstäben erreicht?

Aufgabe 33: Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstante

Berechne die Gleichgewichtskonstante bei der angegebenen Temperatur und bestimme die Ausbeute, wenn die Edukte im durch die Reaktionsgleichung vorgegebenen (stöchiometrischen) Verhältnis eingesetzt werden.

- a) $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ bei 30°C b) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ bei 750°C c) $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ bei 40°C

Aufgabe 34: Wirkungsgrad des Stirling Motors

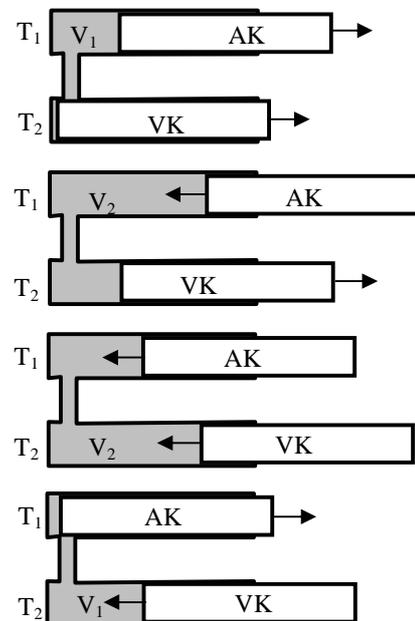
Der bereits im Jahre 1816 von R. Stirling entwickelte **Heißluftmotor** besteht aus zwei über ein Schwungrad miteinander gekoppelten Kolben in zwei durch einen **Überstromkanal** verbundenen Zylindern. In dem von einer Wärmequelle auf T_1 erwärmten **heißen Zylinder** befindet sich der **Arbeitskolben** und in dem auf T_2 abgekühlten **kalten Zylinder** der **Verdrängungskolben**. In den Zylindern befindet sich das **Arbeitsgas**, z.B. Luft, das im Gegensatz zum Verbrennungsmotor niemals ersetzt wird. Es handelt sich also um einen echten Kreisprozess in einem **geschlossenen System**. Der Stirling-Motor konnte sich trotz des deutlich höheren Wirkungsgrades von 60% – 70% nicht gegen die Dampfmaschine (10 % – 20 %) durchsetzen, da die **Abdichtung** des geschlossenen Systems mit Doppelkolben in der Praxis nie ganz gelingt. In der offenen Dampfmaschine sind Dichtungen von geringerer Bedeutung, da das Arbeitsgas (der Dampf) ständig nachgeliefert wird. Die vier Arbeitsschritte des Stirling-Motors sind:

1. **Isotherme Expansion** des Gases im heißen Zylinder: Die Arbeit

$$-W_1 = n \cdot R \cdot T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ wird abgegeben und die Wärme } Q_1 = -W_1$$

dafür aufgenommen. Der Arbeitskolben wird dabei durch das Gas aus dem heißen Zylinder gedrückt. Anschließend wird der Verdrängungskolben durch das Schwungrad ebenfalls aus dem kalten Zylinder gezogen, gibt dabei den Überstromkanal frei und zieht das Gas in den kalten Zylinder.

2. **Isochore Abkühlung** des Gases im kalten Zylinder: $Q_2 = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$.



3. **Isotherme Kompression** des Gases im kalten Zylinder durch den zurücklaufenden Arbeitskolben: Die Arbeit $W_3 = n \cdot R \cdot T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$ wird aufgenommen und dafür die Wärme $Q_3 = -W_3$ abgegeben. Anschließend wird der Arbeitskolben durch das Schwungrad wieder aus dem warmen Zylinder gezogen, gibt seinerseits den Überstromkanal frei und zieht das Gas zurück in den warmen Zylinder.

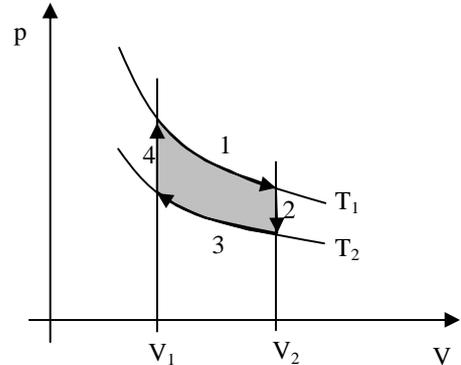
4. **Isochore Erwärmung** des Gases im heißen Zylinder: $Q_4 = -Q_2 = n \cdot C_V \cdot (T_1 - T_2)$.

a) Berechne die mit der Umgebung ausgetauschten Wärmen $Q_1 - Q_4$ und die geleisteten Arbeit $W_1 - W_4$ in Abhängigkeit von T_1, T_2, V_1 und V_2 .

b) Zeige, dass der Wirkungsgrad des Stirling-Motors $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln(V_2/V_1)}}$ beträgt.

c) Zeige, dass die Wirkungsgrad des Stirling Motors immer kleiner ist als der Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ des Carnot-Prozesses.

d) Berechne η für einen Stirling-Motor mit dem Verdichtungsverhältnis $\frac{V_2}{V_1} = 5:1$ und Arbeitsgas Luft ($C_V = 2,5 R$), dessen heißer Kolben mit einem Gasbrenner auf 800°C erwärmt wird und dessen kalter Zylinder mit Leitungswasser auf 20°C gekühlt wird. Vergleiche mit dem Wirkungsgrad eines entsprechenden Carnot-Prozesses



Aufgabe 35: Wirkungsgrad des Ottomotors

Der im Jahr 1864 von dem Österreicher Siegfried Marcos entwickelte und 1885 von Gottlieb Daimler, Carl Benz und Henry Ford (1903) in Massenproduktion hergestellte Viertakt-Ottomotor durchläuft die folgenden Takte:

- Arbeitstakt:** Das Benzin-Luft-Gemisch wird gezündet und dadurch auf ca. 2000°C und 30 bar gebracht, wodurch der Kolben nach außen geschoben wird.
- Auspufftakt:** Die Abgase werden unter geringem Arbeitsaufwand heraus gedrückt und auf ca. 800°C abgekühlt.
- Ansaugtakt:** Benzin-Luft-Gemische aus dem Vergaser wird angesaugt. Auch hier wird kaum Arbeit benötigt, da der Druck im Zylinder nur wenig unter dem Umgebungsdruck liegt.
- Verdichtungstakt:** Das Benzin-Luft-Gemisch wird auf ca. 10 bar verdichtet.

Der Vergleichsprozess für den Viertakt-Ottomotor durchläuft die folgenden Schritte:

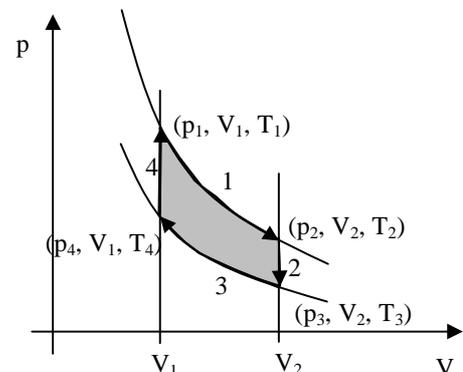
- Adiabatische Expansion** der Abgase im Zylinder von (p_1, V_1, T_1) nach (p_2, V_2, T_2) (Arbeitstakt)
- Isochore Abkühlung** der Abgase beim Ausstoß von (p_2, V_2, T_2) nach (p_3, V_2, T_3) (Arbeitstakt)
- Adiabatische Kompression** des Zündgemisches von (p_3, V_2, T_3) nach (p_4, V_1, T_4) (Verdichtungstakt)
- Isochore Erwärmung** des explodierenden Zündgemisches von (p_4, V_1, T_4) nach (p_1, V_1, T_1) (Arbeitstakt)

Ansaug- und Auspufftakt werden im Vergleichsprozess nicht berücksichtigt, da sie kaum Arbeit benötigen

a) Berechne die mit der Umgebung ausgetauschten Wärmen $Q_1 - Q_4$ und die geleisteten Arbeit $W_1 - W_4$ in Abhängigkeit von $T_1 - T_4$ sowie V_1 und V_2 .

b) Zeige, dass der Wirkungsgrad des Otto-Motors $\eta = 1 - \frac{T_3}{T_4} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ beträgt.

c) Vergleiche mit dem Wirkungsgrad eines entsprechenden Carnot-Prozesses



Aufgabe 36: Kühlschrank und Wärmepumpe

Erläutere den Aufbau und die Wirkung eines Kühlschranks und einer Wärmepumpe.

3.3. Lösungen zu den Aufgaben zur chemischen Thermodynamik

Aufgabe 1: Energieformen

- Wärmeenergie, elektrische Energie, Strahlungsenergie, chemische Energie, mechanische Energie
- Reibung und Dampfmaschine
- Treibstoffexplosion, Zerschneiden eines Holzstückes
- Batterie und Elektrolyse
- alles ausser elektrischer Energie
- mechanische Energie \rightarrow Wärme \rightarrow chemische Energie \rightarrow Wärme
- alle

Aufgabe 2: Wärmekapazität

- Man misst die Wärme Q , die in Form von elektrischer Energie $Q = W = U \cdot I \cdot t$ zugeführt werden muss, um $m = 1$ g Stoff um $\Delta T = 1$ K zu erwärmen.

Beispiel: Bestimmung der Wärmekapazität von Wasser: Man erwärmt $m = 200$ g Wasser, indem man an die Heizspirale eine Spannung von $U = 20$ V anlegt, wobei ein Strom von 1 A fließt. Nach $t = 60$ s hat sich das Wasser um $\Delta T = 1,4$ K erwärmt.

$$\Rightarrow c = \frac{\Delta U_V}{m \cdot \Delta T} = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{U \cdot I \cdot t}{m \cdot \Delta T} = \frac{20 \text{ V} \cdot 1 \text{ A} \cdot 60 \text{ s}}{200 \text{ g} \cdot 1,4 \text{ K}} = \frac{1200 \text{ J}}{200 \text{ g} \cdot 1,4 \text{ K}} = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}.$$

- $Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 66,88$ kJ
- $m \cdot c \cdot \Delta T = U \cdot I \cdot t \Rightarrow t = \frac{m \cdot c \cdot \Delta T}{U \cdot I} = 152 \text{ s} \approx$ zweieinhalb Minuten
- $\Delta T = W/mc = 0,17$ K
- $W = m \cdot c \cdot \Delta T = 30\,000 \text{ g} \cdot 4,2 \text{ J/g} \cdot \text{K} \cdot 1,5 \text{ K} = 189$ kJ entsprechen 63 g Kartoffeln oder 8,2 g Schokolade
- $\Delta T(\text{Luft}) = W/mc = 7\,000\,000 \text{ J}/100\,000 \text{ g} \cdot 1 \text{ J/g} \cdot \text{K} = 70$ K
 $m(\text{Wasser}) = W/c \cdot \Delta T = 7\,000\,000 \text{ J}/4,2 \text{ J/g} \cdot \text{K} \cdot 70 \text{ K} = 23,8$ kg entsprechen 23,8 Liter

Aufgabe 3: Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

- siehe Skript
- siehe Skript
- siehe Skript
- $\Delta H_f = U \cdot I \cdot t = -264,3$ kJ/mol
- $\Delta T = Q/m \cdot c = 63,2$ K

Aufgabe 4: Offene, geschlossene und abgeschlossene Systeme

- Lunge (offen), Herz (offen), Blutkreislauf (geschlossen)
- Dieselmotor (offen), Generator (geschlossen), Elektromotor (geschlossen)
- Reaktor (geschlossen), Primär- und Sekundärkreislauf (geschlossen), Turbine (geschlossen), Generator (geschlossen)

Aufgabe 5: Zustandsdiagramm

Eis hat eine geringere Dichte als Wasser: Die Festkörperfläche ist im Zustandsdiagramm nicht links (bei kleineren Volumina) sondern rechts (bei größeren Volumina) von der Schmelz/Erstarrungsfläche (Festkörper/Flüssigkeit) angeordnet. Die Schmelz/Erstarrungsfläche ist also gar nicht zu sehen, weil sie hinter der Festkörperfläche liegt!

Aufgabe 6: Innere und äußere Energie

- Beim Zusammenprall mit dem Schuh des Spielers wird dem Ball innere und äußere kinetische Energie zugeführt: Er fliegt weg (Geordnete Teilchenbewegung = äußere kinetische Energie) und er wird verformt sowie erwärmt (ungeordnete Teilchenbewegung = innere kinetische Energie). Die äußere kinetische Energie wird zwischendurch in potentielle Gravitationsenergie und schließlich vollständig in innere kinetische Energie (ungeordnete Teilchenbewegung) des Rasens, der Luft und des Balles umgewandelt: Er fliegt hoch, kommt wieder zurück und bleibt nach ein paar Sprüngen auf dem Rasen liegen. Luft, Rasen und Ball haben sich geringfügig erwärmt.
- Die Gase haben eine äußere kinetische Energie, da sie entgegengesetzt zur Flugrichtung in eine gemeinsame Richtung strömen (geordnete Teilchenbewegung) und eine innere kinetische Energie, da sie heiß sind (ungeordnete Teilchenbewegung)

- c) Das Blut hat eine äußere kinetische Energie, die durch die starke Reibung ständig in innere kinetische Energie umgewandelt wird. Das Blut erwärmt sich und wird langsamer. Das Herz muss ständig mechanische Arbeit zuführen während gleichzeitig die Haut Abwärme abführen muss.

Aufgabe 7: Innere Energie und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- a) Flaschenzug: idealerweise wird nur mechanische Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht, wobei kleine Kraft-grosser Weg in grosse Kraft-kleiner Weg umgewandelt wird. $\Delta U = 0$
 b) Getriebe: siehe a)
 c) Hydrauliksystem: siehe a)
 d) Jojo: idealerweise wird nur mechanische Energie mit der Umgebung ausgetauscht, wobei Lageenergie in Bewegungsenergie des Schwungrades umgewandelt wird und umgekehrt. $\Delta U = 0$.
 e) Elektromotor: Elektrische Energie wird in mechanische Energie umgewandelt, $\Delta U = 0$.
 f) Dynamo: Mechanische Energie wird in elektrische Energie umgewandelt, $\Delta U = 0$.
 g) Batterie: Chemische Energie U wird in elektrische Energie umgewandelt, $\Delta U < 0 \Rightarrow$ die Batterie muss wieder aufgeladen werden
 h) Dampfmaschine: Wärmeenergie des Dampfes wird in mechanische Energie umgewandelt, $\Delta U < 0 \Rightarrow$ die Dampfmaschine muss beheizt werden.
 i) Verbrennungsmotor: Chemische Energie des Treibstoffes wird in mechanische Energie umgewandelt, $\Delta U < 0 \Rightarrow$ der Motor benötigt Treibstoff.

Aufgabe 8: das mechanische Wärmeäquivalent

$427 \text{ kp}\cdot\text{m} = 9,81 \text{ N/kp}\cdot 427 \text{ kp}\cdot\text{m} = 4188 \text{ Nm} = 4188 \text{ J}$ ist die Wärmemenge, die man benötigt, um 1000 g Wasser um $\Delta T = 1 \text{ K}$ zu erwärmen. Es handelt sich also um die Wärmekapazität des Wasser. Die Wärme kann tatsächlich rein mechanisch durch **Rühren** zugeführt werden!

Aufgabe 9: Zustandsgleichung idealer Gase

Teilchenzahl n in Mol	Temperatur T in Kelvin	Druck p in p	Volumen V in m ³
1	273,15	101 300	0,0224
2	273,15	101 300	0,0448
1	546,30	101 300	0,0448
1	273,15	202 600	0,0112
2	273,15	202 600	0,0224

Aufgabe 10: Zustandsgleichung idealer Gase

- a) $35 \text{ }^\circ\text{C} = 308 \text{ K}$ und $298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
 b) $n = 3 \text{ l} / 22,4 \text{ l/mol} = 0,13 \text{ mol}$
 c) Druckminderung um den Faktor 0,1 \Rightarrow Volumenzunahme des gesamten Gases um Faktor 10 \Rightarrow Rückgang der Teilchenzahl im Kolben auf $0,1 \cdot 0,13 \text{ mol} = 0,013 \text{ mol}$.
 d) Temperaturerhöhung um den Faktor $373 \text{ K} / 298 \text{ K} = 1,25 \Rightarrow$ Druckerhöhung um den gleichen Faktor auf 0,125 bar.
 e) Druckminderung um den Faktor 0,1 bar/0,125 bar = 0,8 \Rightarrow Volumenzunahme des gesamten Gases um Faktor 12,5 \Rightarrow Rückgang der Teilchenzahl im Kolben auf $0,8 \cdot 0,13 \text{ mol} = 0,104 \text{ mol}$.
 f) Abkühlung um den Faktor $373 \text{ K} / 273 \text{ K} = 0,73 \Rightarrow$ Druckminderung auf $0,73 \cdot 0,1 \text{ bar} = 0,073 \text{ bar}$.

Aufgabe 11: Zustandsdiagramm idealer Gase

p- und v-Achse sind vertauscht. Man spiegelt das Diagramm von Seite 3 erst an der p-V-Ebene und dreht dann um 90° um die T-Achse. Es sollte dann in den hinteren Teil des Diagramms von Seite 2 passen.

Aufgabe 12: Kraft und Druck

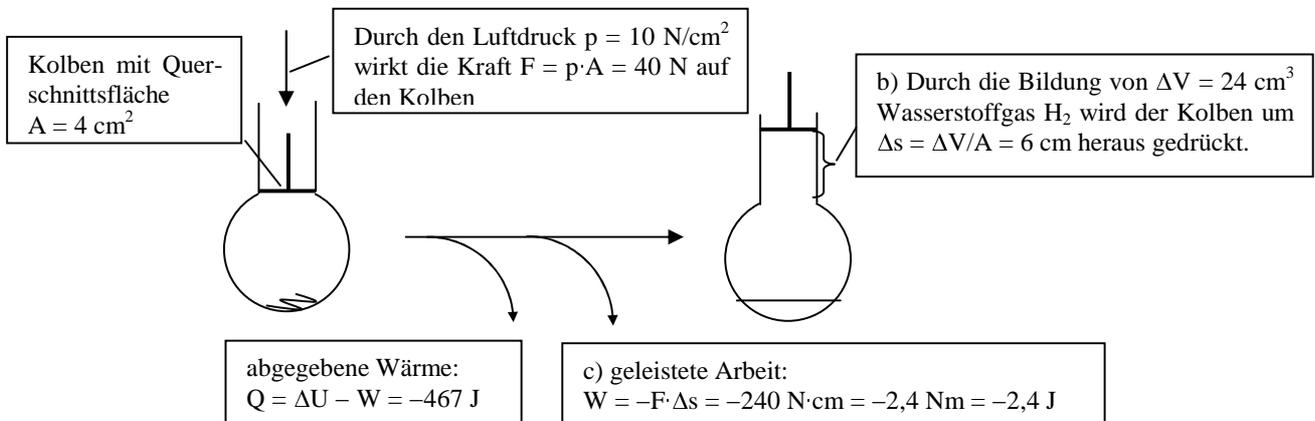
- a) $30 \text{ bar} = 3\,000\,000 \text{ Pascal}$ und $50 \text{ p} = 0,5 \text{ mbar}$
 b) $p = F/A = 18 \text{ N/cm}^2 = 180\,000 \text{ N/m}^2 = 180\,000 \text{ p}$
 c) $F = p \cdot A = 430\,000 \text{ p} \cdot 0,00014 \text{ m}^2 = 60,2 \text{ N}$ am Wasserhahn und $F = 1,075 \text{ kN}$ am Hydranten
 d) $F = p \cdot A = 2 \text{ kN} \Rightarrow$ Verstärkung um den Faktor 50 ohne den Hebel

Aufgabe 13: Wärme und Arbeit

- a) $W = F \cdot \Delta s = m \cdot g \cdot \Delta s = 981 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 981 \text{ J}$
- b) $W_{\text{Hub}} = m \cdot g \cdot h \Rightarrow 100 \text{ kJ} = 50 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot h \Rightarrow h = 203 \text{ m}$, falls der Junge dabei keine Wärme abgibt (!)
- c) Links: $W = F \cdot \Delta s = 1 \text{ Nm}$, Federweg 20 cm. Rechts: $W = 1 \text{ Nm}$, Federkraft $F = 2,5 \text{ N}$ und Federweg = 40 cm.
- d) $W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 30 \text{ Nm}$
- e) $W_{\text{Hub}} = m \cdot g \cdot h = 1,96 \text{ kJ}$, $p = F/A = 19,6 \text{ kN}/0,1 \text{ m}^2 = 196 \text{ kp}$, $\Delta V = G \cdot h = 0,1 \text{ m}^3 = 100\,000 \text{ cm}^3 \Rightarrow 5\,000$ Pumpenhübe
- f) $W = \int_{s_1}^{s_2} F(s) ds = \int_{s_1}^{s_2} c \cdot s \cdot ds = \left[\frac{1}{2} c s^2 \right]_{s_1}^{s_2} = 8 \text{ N} \cdot \text{cm} = 0,08 \text{ N} \cdot \text{m} = 0,08 \text{ J}$
- g) $W = \int_{s_1}^{s_2} F(s) ds = \int_{s_1}^{s_2} k \cdot s^{\frac{1}{2}} \cdot ds = \left[\frac{2}{3} c s^{\frac{3}{2}} \right]_{s_1}^{s_2} = 5,33 \text{ N} \cdot \text{cm} = 0,05 \text{ N} \cdot \text{m} = 0,05 \text{ J}$

Aufgabe 14: Volumenarbeit bei einer chemischen Reaktion

- a) $1 \text{ mmol Mg (s)} + 2 \text{ mmol HCl (aq)} \rightarrow 1 \text{ mmol MgCl}_2 \text{ (aq)} + 1 \text{ mmol H}_2 \text{ (g)}$ mit $\Delta U = -469,5 \text{ J}$



- d) $2,4 \text{ J}$ sind $0,5 \%$ von $469,5 \text{ J}$
- e) Die Wärme wird wegen der hohen Wärmekapazität des Wassers vor allem von der Salzlösung im Kolben, aber in geringerem Anteil auch von der Luft im Kolben aufgenommen.
- f) Luft dehnt sich bei Wärmeaufnahme aus und leistet dabei Volumenarbeit, Wasser hingegen nicht. Im Kolben sollte also möglichst wenig Flüssigkeit sein und er sollte nach außen hin isoliert sein. Dann wird sich die Luft im Kolben infolge der Erwärmung stärker ausdehnen und der Kolben wird weiter hinausgeschoben.

Aufgabe 15: Isotherme Kompression bei der Fahrradpumpe

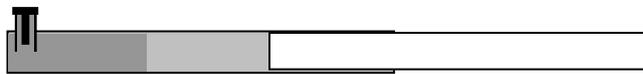
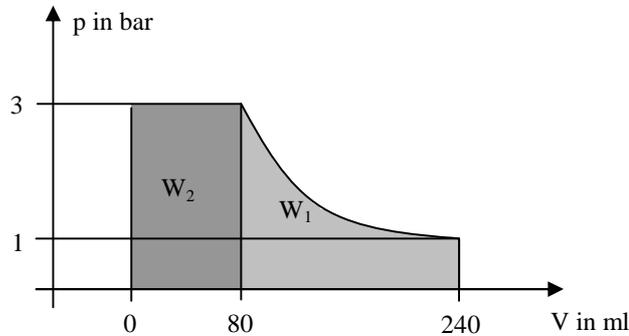
- a) $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{100\,000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 0,48 \text{ m} \cdot 0,0005 \text{ m}^2}{8,31 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}} = 0,01 \text{ mol} = 10 \text{ mmol}$.
- b) Bei konstanter Temperatur ist $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = 24 \text{ Nm}$, also $V(p) = \frac{24 \text{ Nm}}{p}$ bzw. $V(3 \text{ bar}) = \frac{24 \text{ Nm}}{300\,000 \text{ Nm}^{-2}} = 0,00008 \text{ m}^3$. in Worten: Wenn der Druck verdreifacht werden soll, muss das Volumen um den gleichen Faktor vermindert werden, d.h. auf $\frac{1}{3} \cdot 0,00024 \text{ m}^3 = 0,00008 \text{ m}^3$. Der Kolben muss also 32 cm weit hinein gedrückt werden.
- c) Bei konstanter Temperatur ist $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = 24 \text{ Nm}$, also $p(V) = \frac{24 \text{ Nm}}{V} \Rightarrow W_1 = \int_{0,00024 \text{ m}^3}^{0,00008 \text{ m}^3} p(V) dV$
 $= \int_{0,00024 \text{ m}^3}^{0,00008 \text{ m}^3} \frac{24 \text{ Nm}}{V} dV = [24 \text{ Nm} \cdot \ln(V)]_{0,00024 \text{ m}^3}^{0,00008 \text{ m}^3} = 24 \text{ Nm} \cdot \ln\left(\frac{0,00008}{0,00024}\right) = -24 \text{ Nm} \cdot \ln(3) \approx -26,4 \text{ Nm}$.
- d) Die Arbeit wird vollständig in Wärme umgewandelt und erhöht die innere Energie bzw. Temperatur der Luft im Zylinder und in der Umgebung. Lässt man den Kolben los, expandiert die Luft im Zylinder, bis der Innendruck

wieder im Gleichgewicht mit dem Außendruck ist. Dabei wird gegen den geringeren Außendruck aber weniger Arbeit verrichtet, als bei der vorherigen Kompression, so dass auf jeden Fall ein Teil der investierten mechanischen Arbeit 26,4 Nm in Form von Wärme verloren geht.

e) Bei konstantem Druck ist $W_2 = \int_{0,00008 \text{ m}^3}^{0 \text{ m}^3} p(V)dV = p \cdot \Delta V = 300\,000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (-0,00008 \text{ m}^3) = -24 \text{ Nm}$. Auf den

letzten 16 cm muss also noch einmal fast die gleiche Arbeit aufgewendet werden wie auf den ersten 32 cm.

f) p-V-Diagramm:



Aufgabe 16: Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + 9,5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 7 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Rightarrow W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 101\,300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (1,066 \text{ m}^3 - 0,234 \text{ m}^3) = 84,3 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta T = 21,5 \text{ K} \Rightarrow Q = -449,4 \text{ kJ/10g} \Rightarrow$ mit $\Delta H = -3865 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta U = 3949,3 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 2,1 \%$
- In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Kurbelwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

Aufgabe 17: Berechnung von molaren Standardreaktionsenthalpien

- Verbrennung von Hexan im Ottomotor; $\Delta H^0 = -3865 \text{ kJ/mol}$
- Aushärten von Kalkmörtel; $\Delta H^0 = -96 \text{ kJ/mol}$
- Neutralisation; $\Delta H^0 = \Delta H^0(\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}) = -56 \text{ kJ/mol}$
- Bildung von Stickstoffmonoxid im heißen Ottomotor; $\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{NO}) = 91 \text{ kJ/mol}$
- Lösen von Kochsalz in warmem Wasser; $\Delta H^0 = 4 \text{ kJ/mol}$
- Wasser kochen; $\Delta H^0 = 44 \text{ kJ/mol}$

Aufgabe 18: Berechnung der Standardbildungsenthalpie für Chloridionen

- Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie mit Hilfe der Wärmekapazität: Ein Liter HCl-Gas = $\frac{1}{22,4}$ mol HCl entwickelt beim Lösen in $m = 1000 \text{ g}$ Wasser die Wärmemenge $Q = c \cdot m \cdot \Delta T = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K} \cdot 1000 \text{ g} \cdot 0,8 \text{ K} = 3,344 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H^0 = 22,4 \cdot (-3,344) \text{ kJ} = -75 \text{ kJ/mol}$.
- Berechnung der molaren Standardbildungsenthalpie durch Einsetzen in die Energiebilanz:
 $\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{H}^+ \text{ aq}) + \Delta H_f^0(\text{Cl}^- \text{ aq}) - \Delta H_f^0(\text{HCl})$
 $-75 \text{ kJ/mol} = 0 + \Delta H_f^0(\text{Cl}^- \text{ aq}) - (-92 \text{ kJ/mol})$
 $\Rightarrow \Delta H_f^0(\text{Cl}^- \text{ aq}) = -75 \text{ kJ/mol} - 92 \text{ kJ/mol} = -167 \text{ kJ/mol}$

Aufgabe 19: Umrechnung von ΔH auf Nicht-Standardbedingungen:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2: Q &= n \cdot C_p \cdot \Delta T \\ &= 29,1 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 6 \text{ mol} \cdot 700 \text{ K} \\ &= 121,8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}: Q &= n \cdot C_p \cdot \Delta T_1 + n \cdot Q_K + m \cdot c \cdot \Delta T_2 \\ &= (33,1 \text{ J/K/mol} \cdot 627 \text{ K} + 44 \text{ 000 J/mol} + 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K} \cdot 18 \text{ g/mol} \cdot 73 \text{ K}) \cdot 7 \text{ mol} \\ &= 491,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Insgesamt bleiben also $121,8 \text{ kJ/mol} + 491,7 \text{ kJ/mol} = 613,5 \text{ kJ/mol}$ ungenutzt. Die in Nr. 15 a) berechnete Volumenarbeit $W_{\text{vol}} = 84,4 \text{ kJ/mol}$ ist viel kleiner, weil sie den Überdruck im Kolben bzw. den Gegendruck der Kurbelwelle nicht berücksichtigt. In der Formel $W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V$ ist $p = 1 \text{ bar}$ viel zu klein angesetzt.

Aufgabe 20: Das Joulesche Gesetz

- $E_{\text{elektr}} \sim R \cdot I^2$, wobei R der Widerstand und I die elektrische Stromstärke bedeuten.
- $E_{\text{elektr}} = U \cdot I \cdot t = R \cdot I^2 \cdot t$.
- Der Proportionalitätsfaktor ist einfach die Dauer t des Stromflusses in Sekunden!

Aufgabe 21: Der Schauversuch von Joule

Die Äußere potentielle Gravitationsenergie des Gewichtes wird in äußere kinetische Energie des Rührers und diese wiederum in innere kinetische Energie des Wassers umgewandelt.

Aufgabe 22: Der Joule-Thomson-Effekt

Bei der Ausdehnung eines Gases gilt der 1. Hauptsatz in der Form $\Delta U = Q + W = Q - p \cdot \Delta V$ mit $\Delta V > 0$.

- Wegen $p > 0$ muss das Gas Volumenarbeit bei der Verdrängung der Außenluft leisten. Zum Ausgleich der Energiebilanz muss entweder das Gas selbst abkühlen ($\Delta U < 0$) oder Wärme von der Luft aufnehmen ($Q > 0$), wobei dann aber die Luft abkühlt. In Wirklichkeit findet beides statt: die geleistete Volumenarbeit wird durch Abkühlung von Umgebungsluft **und** Gas ausgeglichen. Zum einer etwas genaueren Erklärung kommt man mit dem Teilchenmodell: Die Gasteilchen geben bei den Kollisionen mit den Luftteilchen inneren kinetische Energie an diese ab: das **Gas kühlt sich ab, die Luft erwärmt sich**. Durch die bei der Expansion entstehende Luftverwirbelung (**Konvektion**) wird die Wärme aber schnell **abgeführt** und man nimmt nach kürzester Zeit nur noch die Abkühlung wahr. Die Erwärmung der Luft ist geringer, wenn ein Teil der kinetischen Energie des Gases z.B. in **äußere potentielle Gravitationsenergie** der Teilchen eines angehobenen **Gewichts** oder in innere potentielle elektrische Energie (**infolge der Überwindung der Bindungskräfte**) der Teilchen einer **Feder** oder in **äußere kinetische Energie** der Teilchen eines **Motors** umgewandelt wird
- Wegen $p = 0$ ist auch $W = 0$. Energie kann höchstens in Form von IR-Strahlung abgegeben werden, daher ist annähernd $Q = \Delta U \approx 0$.
- Die innere kinetische Energie der Teilchen wird bei der Überwindung der zwischenmolekularen Kräfte in potentielle elektrische Energie umgewandelt: Beim Auseinanderziehen der Teilchen werden sie abgebremst.

Aufgabe 23: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Die N-Maschine läuft nicht ewig, da durch den Stromfluss Abwärme entsteht.
- Die Lichtmühle ist kein abgeschlossenes System, da ihr Lichtenergie zugeführt wird.
- Die Magnetlok bewegt sich nicht von Fleck, da die Magnetkraft nur die Halterung zusammendrückt und nach außen keine Kräfte wirken (Actio = reactio)
- Der schwebende Kreisel dreht sich ewig, da keine Energieumwandlung stattfindet!

Aufgabe 24: Die thermodynamische Definition der Entropie

Bei der isothermen Kompression ist $|W_{\text{rev}}| = |Q_{\text{rev}}|$ die minimal aufzuwendende Arbeit bzw. die minimale ausgetauschte Wärme. Bei der isothermen Expansion ist $|W_{\text{rev}}| = |Q_{\text{rev}}|$ die maximal leistbare Arbeit bzw. die maximale ausgetauschte Wärme.

Aufgabe 25: Mischungsentropie

Phase 1 breiten sich von V_1 auf $V_1 + V_2$ aus. Phase 2 breitet sich von V_2 auf $V_1 + V_2$ aus. Es wird keine Arbeit verrichtet, es entsteht keine Wärme und die innere Energie bleibt gleich. Die Mischungsentropie ist also die Summe

der beiden Verdünnungsentropien:
$$\Delta S = n_1 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Aufgabe 26: Berechnung von molaren Standardreaktionsentropien

- Verbrennung von Hexan im Ottomotor; $\Delta S^0 = 543 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- Aushärten von Kalkmörtel: $\Delta S^0 = 23 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- Neutralisation: $\Delta S^0 = \Delta S^0(\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}) = 81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- Bildung von Stickstoffmonoxid im heißen Ottomotor: $\Delta S^0 = 25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- Lösen von Kochsalz in warmem Wasser: $\Delta S^0 = 44 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- Wasser kochen: $\Delta S^0 = 119 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Aufgabe 27: Theorien zur Ausbreitung von Licht und Wärme

- Schon mit der Theorie der elektromagnetischen Wellen durch **James Clerk Maxwell** im Jahre 1864 wurde der Äther überflüssig. Die von Einstein postulierte und später immer wieder experimentell bestätigte Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in beliebigen **Inertialsystemen** (Erde, Sonne, fahrender Zug, Raumschiff, ...) machte die Äthertheorie der lichttragenden Teilchen endgültig unglaubwürdig, da diese Teilchen in jedem System die gleiche Relativgeschwindigkeit haben müssten.
- Wärme ist die Bewegungsenergie kleiner geladener Teilchen, die sowohl durch direkten **Zusammenprall**, als auch durch **elektromagnetische Strahlung** infolge der Ladungsbewegung (**IR-Strahlung**) auf andere Teilchen übertragen werden kann.

Aufgabe 28: Die statistische Definition der Entropie

- Beispiel 1:** 4 Teilchen können sich auf 2 Volumenelemente verteilen. Die vorherrschende Verteilung ist offensichtlich die **Gleichverteilung** (2,2) mit $\Omega = 2^4 = 16$ und $\Omega_G = \frac{4!}{2!2!} = 6 \Rightarrow P_G = \frac{\Omega_G}{\Omega} = \frac{6}{16} = 0,375 = 37,5 \%$ und $P_{Ug} = 1 - P_G = 0,625 = 62,5 \%$. Das System ist nicht besonders stabil, da die Abweichungen eine **größere** Wahrscheinlichkeit haben als die vorherrschende Verteilung. $S = k \cdot \ln \Omega_G = 2,47 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
- Beispiel 2:** 5 Teilchen können sich auf 2 Volumenelemente verteilen. Die vorherrschenden Verteilungen sind wieder die gleichmäßigsten Verteilungen (2,3 oder 3,2) mit $\Omega = 2^5 = 32$ und $\Omega_G = \frac{5!}{3!2!} + \frac{5!}{2!3!} = 20 \Rightarrow P_G = \frac{\Omega_G}{\Omega} = \frac{20}{32} = 0,625 = 62,5 \%$ und $P_{Ug} = 1 - P(2,3 \text{ oder } 3,2) = 0,375 = 37,5 \%$. Das System ist stabiler als Beispiel 1, da die Abweichungen eine **kleinere** Wahrscheinlichkeit haben als die vorherrschende Verteilung. $S = k \cdot \ln \Omega_G = 4,13 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Aufgabe 29: Die statistische Definition der Entropie

$\Omega_{1 \text{ Teilchen}} = 100$, $\Omega_{2 \text{ Teilchen}} = 100 \cdot 99$, $\Omega_{3 \text{ Teilchen}} = 100 \cdot 99 \cdot 98$ und $\Omega_{50 \text{ Teilchen}} = 100 \cdot 99 \cdot 98 \cdot \dots \cdot 51$.

Aufgabe 30: Abschätzung von Entropiebilanzen

Die Zahl der ungeordnet gasförmig oder gelöst vorliegenden Teilchen

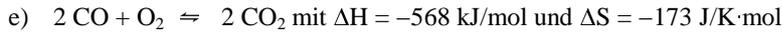
- nimmt zu $\Rightarrow \Delta S > 0$
- nimmt ab $\Rightarrow \Delta S < 0$
- nimmt ab $\Rightarrow \Delta S < 0$
- bleibt gleich $\Rightarrow \Delta S \approx 0$
- nimmt zu $\Rightarrow \Delta S > 0$
- nimmt zu $\Rightarrow \Delta S > 0$

Aufgabe 31: Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung

- $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ mit $\Delta H = +54 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +167 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
 $\Delta G = 4,2 \text{ kJ/mol}$ für $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$
 $\Delta G = -158,6 \text{ kJ/mol}$ für $T = 1000^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}$
 $\Rightarrow \Delta G < 0$, falls $T > 323,4 \text{ K} = 50,2^\circ\text{C}$
- $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ mit $\Delta H = -55 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -176 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
 $\Delta G = -2,6 \text{ kJ/mol}$ für $T = 298 \text{ K}$
 $\Delta G = 169,0 \text{ kJ/mol}$ für $T = 1273 \text{ K}$
 $\Delta G < 0$, falls $T < 312,5 \text{ K} = 39,5^\circ\text{C}$
- $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ mit $\Delta H = 66 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -122 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
 $\Delta G = 102,4 \text{ kJ/mol}$ für $T = 298 \text{ K}$
 $\Delta G = 221,3 \text{ kJ/mol}$ für $T = 1273 \text{ K}$
 $\Delta G < 0$ für $T < -541 \text{ K}$, also nie!
- $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ mit $\Delta H = -2049 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = 103 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 $\Delta G = -2079,7 \text{ kJ/mol}$ für $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta G = -2180,0 \text{ kJ/mol für } T = 1273 \text{ K}$$

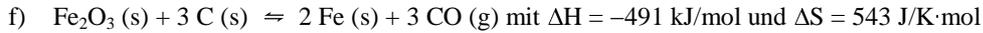
$$\Delta G < 0 \text{ für } T > -19893,2 \text{ K, also immer!}$$



$$\Delta G = -516,4 \text{ kJ für } T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G = -347,8 \text{ kJ für } T = 1273 \text{ K}$$

$$\Delta G < 0, \text{ falls } T < 3283 \text{ K} = 3010,1 \text{ °C}$$

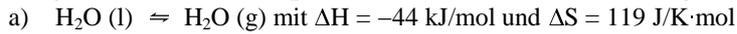


$$\Delta G = -652,8 \text{ kJ für } T = 298 \text{ K}$$

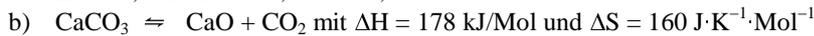
$$\Delta G = -1182,3 \text{ kJ für } T = 1273 \text{ K}$$

$$\Delta G < 0, \text{ falls } T > -904 \text{ K, also immer!}$$

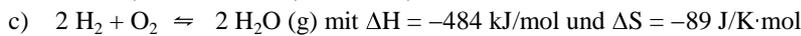
Aufgabe 32: Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung



$$\Delta G < 0, \text{ falls } T > 369,7 \text{ K} = 96,6 \text{ °C}$$

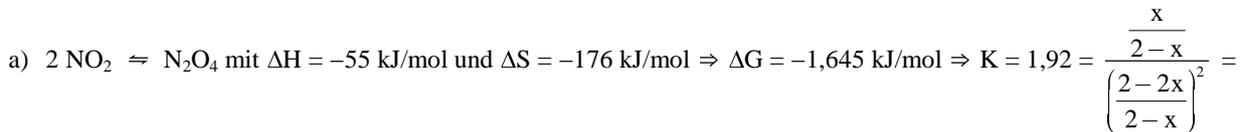


$$\Delta G < 0, \text{ falls } T > 1112,5 \text{ K} = 839,35 \text{ °C}$$



$$\Delta G < 0, \text{ falls } T < 5438 \text{ K} = 5165 \text{ °C}$$

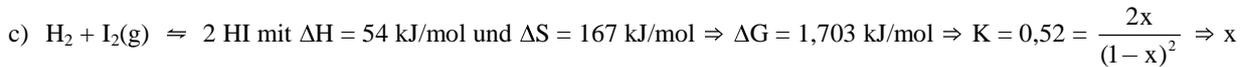
Aufgabe 33: Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstante



$$\frac{x(2-x)}{(2-2x)^2} \Rightarrow x \approx 0,66 \Rightarrow \text{Ausbeute } 66 \%$$



$$\frac{2x}{\left(\frac{2-2x}{3-x}\right)^2 \frac{1-x}{3-x}} = \frac{2x(3-x)^2}{(2-2x)^2(1-x)} \Rightarrow x \approx 0,25 \Rightarrow \text{Ausbeute } 25 \%$$



$$\approx 0,176 \Rightarrow \text{Ausbeute } 17,6 \%$$

Aufgabe 34: Wirkungsgrad des Stirling Motors



Isochore Abkühlung $Q_2 = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$ und $W_2 = 0$

Isotherme Kompression $Q_3 = -W_3 = n \cdot R \cdot T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$

Isochore Erwärmung $Q_4 = n \cdot C_V \cdot (T_1 - T_2)$ und $W_4 = 0$

b) Wirkungsgrad $\eta = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{|W_1 + W_3|}{Q_1 + Q_4} = \frac{n \cdot R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}{n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + n \cdot C_V \cdot (T_1 - T_2)} =$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln(V_2/V_1)}}$$

c) $\frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln(V_2/V_1)}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \alpha} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, da $\alpha > 0$

- d) $\eta = 0,34$ für den Stirling-Motor und $\eta = 0,73$ für den Carnot-Prozess

Aufgabe 35: Wirkungsgrad des Otto Motors

- a) **Adiabatische Expansion** $Q_1 = 0$ und $-W_1 = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$

Isochore Abkühlung $Q_2 = n \cdot C_V \cdot (T_3 - T_2)$ und $W_2 = 0$

Adiabatische Kompression $Q_3 = 0$ und $-W_3 = n \cdot C_V \cdot (T_4 - T_3)$

Isochore Erwärmung $Q_4 = n \cdot C_V \cdot (T_1 - T_4)$ und $W_4 = 0$

- b) Auf den Adiabaten gilt wie im Carnot-Prozess $\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_V}}$. Der Wirkungsgrad ist daher $\eta =$

$$\frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{|W_1 + W_3|}{Q_4} = \frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4}{T_1 - T_4} = 1 + \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_4} = 1 + \frac{T_3 - T_3 \cdot \frac{T_1}{T_4}}{T_1 - T_4} = 1 +$$

$$\frac{T_3(T_4 - T_1)}{T_4(T_1 - T_4)} = 1 - \frac{T_3}{T_4} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

- c) Wie beim Carnot-Prozess kommt es nur auf das Temperaturgefälle auf den Adiabaten an. Die isochoren Zustandsänderungen haben keinen Einfluss auf den Wirkungsgrad!

Aufgabe 36: Kühlschranks und Wärmepumpe

Kühlschrank und Wärmepumpe funktionieren nach dem gleichen Prinzip als umgekehrte Wärmekraftmaschine: Ein Kühlmittel wird im zu kühlenden Bereich (Erde oder Innenraum des Kühlschranks) expandiert und nimmt dabei Wärme auf. In der Praxis wird ein wesentlicher Teil der Wärme bei der Verdampfung des Kühlmittels aufgenommen, dessen Siedetemperatur dann knapp unter der Temperatur des Kühlraums liegen sollte. Das Kühlmittel wird zum zu erwärmenden Bereich (Haus oder Rückwand des Kühlschranks) gepumpt und dort mittels mechanischer Arbeit (Wärmepumpen und Kühlschränke verbrauchen viel Strom!) komprimiert, wobei es kondensiert und dabei viel Wärme abgibt. Die Wirkung der **Kondensationswärme** ist auch der Grund für die Gefährlichkeit von **Wasserdampf**, der viel schlimmere **Brandblasen** erzeugt als kochendes Wasser