

Übungsblatt 1

1. Sie haben ein Quecksilberthermometer erworben, bei dem die Skala zwischen 0°C und 100°C in 100 Teilstücke von genau gleicher Länge unterteilt ist, die von 0 bis 100 beschriftet sind. Warum dürfen Sie mit Recht an der Genauigkeit des Thermometers zweifeln?
2. Warum eignet sich der Tripelpunkt von Wasser besser als Temperaturfixpunkt als der Siedepunkt von Wasser bei einem Druck von 10^5 Pa ?
3. Nennen Sie Beispiele für extensive Größen, die durch Bildung einer Relation in intensive Größen umgewandelt werden können.
4. Welche von den folgenden Parametern sind Zustandsgrößen, welche nicht?

Temperatur, Druck, Geschwindigkeit, Arbeit, Zeit, Beschleunigung, Farbe, Wärme, Wellenlänge, Drehimpuls, kinetische Energie, Frequenz, Kontostand, Überweisungsbetrag, Rendite, Schuldenstand.

5. Zeigen Sie anhand der idealen Gasgleichung, dass der Druck als Funktion von Temperatur, Teilchenzahl und Volumen tatsächlich eine Zustandsfunktion ist. Verwenden Sie hierfür...
 - a) Die Eigenschaft der Wegunabhängigkeit
 - b) Die Tatsache, dass alle Zustandsfunktionen den Schwarzschen Satz erfüllenFormulieren Sie abschließend das Totale Differential des Drucks.
6. Warum kann ein Gas, das die ideale Gasgleichung ideal erfüllt, nicht aus Teilchen mit einem endlichen Volumen bestehen? Betrachten Sie hierfür den Grenzübergang des Volumens gegen Null.
7. Bei Veröffentlichung der Messergebnisse bezüglich der Abhängigkeit zwischen Druck und Temperatur vertrat Boyle die These, es gäbe zwischen den Gasteilchen so etwas wie Sprungfedern („the spring of the air“), die bei sinkendem Volumen steigende Abstoßungskräfte aufbauen und so das Boylesche Gesetz $PV = \text{const.}$ rechtfertigen. Diskutieren Sie das Für und Wider dieser Theorie.

Übungsblatt 2

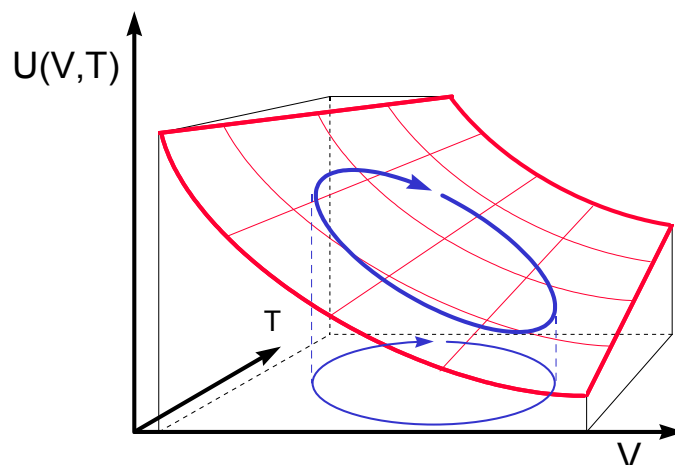
1. Warum sind bei einem idealen Gas keine Stöße zwischen den Gasteilchen möglich? Begründen Sie Ihre Antwort, indem Sie das Verhalten des Drucks bei stetig kleiner werdendem Volumen (bei konstanter Teilchenzahl und Temperatur) betrachten.
2. Warum ist das kinetische Gasmodell auf Stöße zwischen den Teilchen angewiesen?
3. Die Teilchen in gasförmigem Helium sind siebenmal leichter als die in gasförmigem Stickstoff. Welche Konsequenzen hat dies für die Schallgeschwindigkeit in Helium?
4. Warum erhitzt sich ein Meteorit beim Eintritt in die Erdatmosphäre? Betrachten Sie den Kontakt zwischen der Oberfläche des Meteoriten und der Gasteilchen in der Erdatmosphäre aus der Sicht des kinetischen Gasmodells.



Abbildung aus www.caringheartsofpeedee.com/.../01/meteorit.jpg

Übungsblatt 3

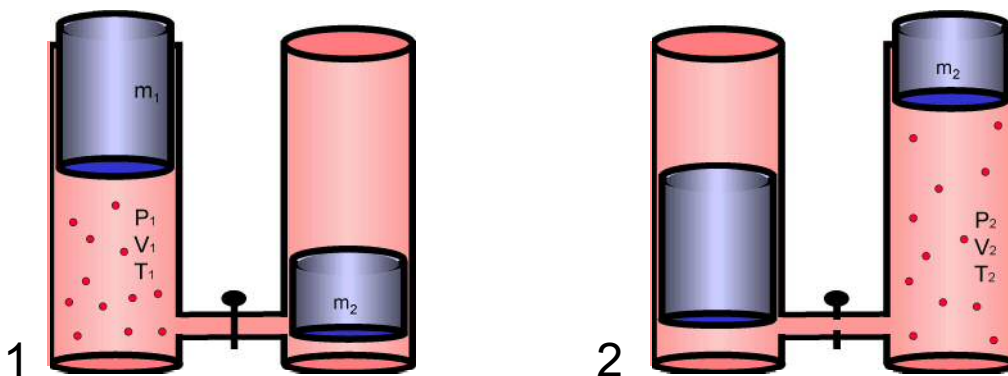
1. Sie planen den Bau einer Maschine, die durch Kompression eines Gases Arbeit aufnimmt, dabei das dazugehörige Quantum Energie speichert, und diese Arbeit wieder möglichst quantitativ abgibt. Wie müssen Sie bei der Kompression und der Expansion vorgehen? Welches Prinzip der Thermodynamik müssen Sie dabei beachten?
2. Welche Arbeit leistet ein Gas bei seiner Expansion von 1 Liter auf einen Kubikmeter unter folgenden Voraussetzungen:
 - a) Das Gas expandiert in das Vakuum des freien Weltraums ($P = 0$)
 - b) Das Gas expandiert in die Erdatmosphäre, der Druck während des gesamten Expansionsprozesses beträgt 1 bar.
 - c) Während des Expansionsprozesses verhält sich der Druck nach folgender Beziehung: $P = nRT/V$
3. Angenommen, es gäbe ein Universum, in dem der uns bekannte erste Hauptsatz nicht gilt. Stattdessen gälte die Beziehung $dU = dw + 2 dq$ (die Äquivalenz zwischen dw und dq sei allerdings nach wie vor gegeben). Spekulieren Sie über ein mögliches Verfahren der Energiegewinnung, das unter diesen Umständen denkbar wäre. Könnten Sie auf diese Art ein Perpetuum mobile betreiben?
3. Das Verbot eines Perpetuum mobile erster Art steht direkt im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die Innere Energie eine Zustandsfunktion ist und damit z.B. in einem Diagramm $U(V, T)$ eine geschlossene Fläche bildet (s. Abbildung).



Angenommen, die Innere Energie wäre keine Zustandsfunktion, und das Kreisintegral der Inneren Energie wäre nicht gleich Null. Wie könnten Sie dann versuchen, ein Perpetuum mobile erster Art zu entwerfen?

Übungsblatt 4

1. Die Bedingungen für ein Perpetuum mobile enthalten die Forderung, dass der gegebene Mechanismus zyklisch arbeiten soll, dass also die Zustände am Anfang und am Ende eines Arbeitszyklus jeweils identisch sind. Verzichtet man auf diese Forderung, so kann eine Maschine durchaus Arbeit leisten, ohne dass sie Wärme (oder eine andere Energieform) aufnimmt. Nennen Sie ein Beispiel und skizzieren Sie die Funktion einer solchen Maschine, indem Sie das oben gezeigte Diagramm entsprechend variieren.
2. Begründen Sie a) anschaulich, b) mathematisch, warum die Wärmekapazität bei konstantem Druck stets größer ist als die Wärmekapazität bei konstantem Volumen.
3. Der Absolutwert der Enthalpie H ist stets größer als der Absolutwert der Inneren Energie U . Gilt das bei einem gegebenen Vorgang auch für die jeweiligen Änderungen der Größen H und U , ist also ΔH stets größer als ΔU ? Begründen Sie Ihre Antwort.
4. Ein reales Gas wird einem Joule-Thomson-Versuch unterworfen, wobei der Druck in dem adiabatischen Expansionsprozess von 1 nach 2 auf die Hälfte absinkt:

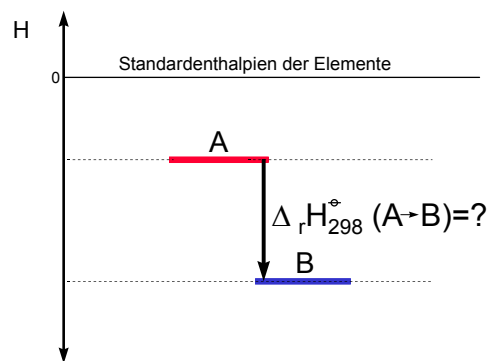


Man stellt fest, dass das Gas nach der Expansion kälter ist als vorher.

Beschreiben Sie die Innere Energie des Gases anschaulich. Aus welchen Komponenten besteht die Innere Energie? Wie haben sich diese Komponenten im Versuchsverlauf geändert? Welche zwei Zustandsparameter bleiben über den Versuchsablauf im Idealfall konstant?

Übungsblatt 5

1. Eine gegebene Reaktion $A \rightarrow B$ sei unter Normalbedingen exotherm. Warum ist dann die Umkehrreaktion $B \rightarrow A$ unter denselben Bedingungen stets endotherm? Begründen Sie unter Verweis auf die Definition der Reaktionsenthalpie.
2. Die Standardbildungsenthalpie von Kohlenmonoxid beträgt $-110,53 \text{ kJ/Mol}$, die von Kohlendioxid $-393,51 \text{ kJ/Mol}$. Bei der exothermen Umwandlung von Diamant in Graphit werden pro Mol Kohlenstoff $1,90 \text{ kJ}$ Wärme freigesetzt. Entwerfen Sie mit diesen Daten ein Energiediagramm nach dem Muster der folgenden Abbildung aus dem Skript:



Wie groß ist folglich die Standardverbrennungsenthalpie von Kohlenmonoxid? Welche Energie wird frei, wenn ein Mol Diamant zu Kohlendioxid verbrennt?

3. Angenommen, die Reaktionspartner A und B der Reaktion $A \rightarrow B$ hätten über den Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C völlig identische Verläufe der Wärmekapazitäten. Es gilt also für jede Temperatur T in diesem Bereich die Gleichung

$$C_{P,m}^A(T) = C_{P,m}^B(T)$$

Was folgt daraus für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie?

Übungsblatt 6

1. Betrachten Sie folgende Prozesse hinsichtlich der Entropieänderungen des Systems, der Umgebung und des Universums:
 - a) Das Gefrieren von Wasser im Tiefkühlfach Ihres Kühlschranks
 - b) Das Verschimmeln eines Brotes in einer verschlossenen Thermoskanne
 - c) Das Wachstum eines Baumes
 - d) Die Arbeit eines Computerprozessors
 - e) Das manuelle Aufpumpen eines Fahrradreifens
 - f) Die Bildung eines Salzkristalls in einer allmählich verdunstenden Lösung
 - g) Das Einstürzen und das Wiederaufrichten eines Kartenhauses

2. Ein Kupferwürfel mit 1 m Kantenlänge und einer Temperatur von 400 K wird mit einem zweiten, ebenso großen Kupferwürfel mit der Temperatur von 300 K in Kontakt gebracht. Innerhalb der ersten Sekunde fließen 10 J Wärme, ohne dass sich die Temperaturen der Blöcke wesentlich ändern. Danach werden die Blöcke wieder voneinander getrennt. Wie groß ist bei diesem Prozess die Entropieänderung des Universums?

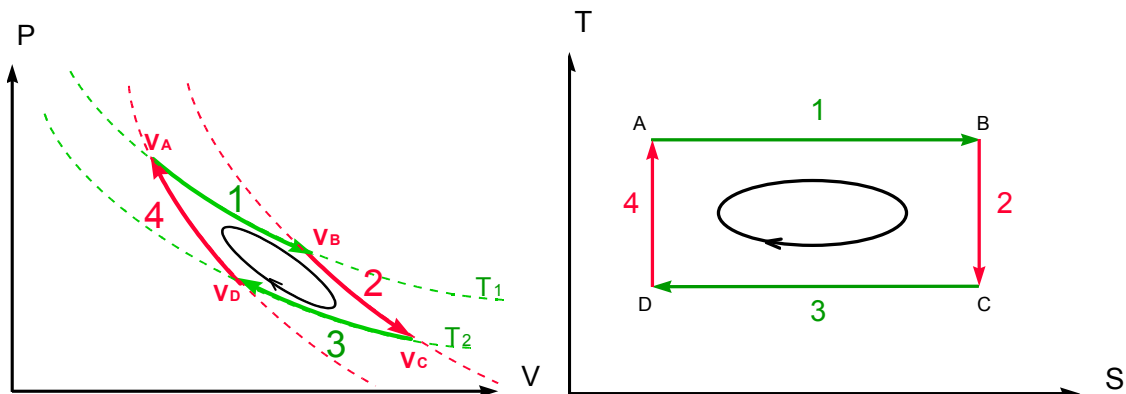
3. Warum muss eine Solarzelle bei ihrem Betrieb Wärme abgeben? Wie viel Wärme wird von einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 10% innerhalb von einer Minute nach außen abgegeben, wenn diese 20 W elektrische Leistung erzeugt?



4. Angenommen, man erfände ein Gerät, das elektrisch Entropie erzeugen könnte. Gemäß seiner technischen Daten könnte es pro Wattsekunde eingeleitetem elektrischem Strom genau ein J/K Entropie produzieren. Welcher Weg zur Energiegewinnung stünde Ihnen dann offen? Wie könnte man so ein Gerät tatsächlich bauen, wenn man von dem Manko absieht, dass es nur für Sekunden funktionieren würde?

Übungsblatt 7

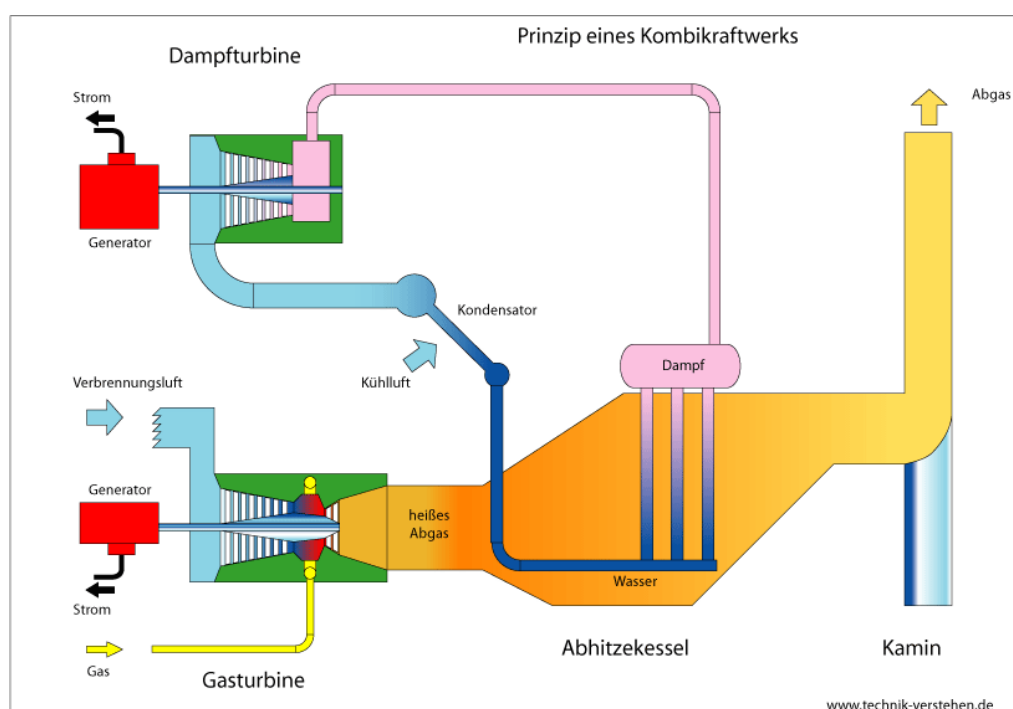
1. Welchen Wirkungsgrad kann ein Kraftwerk theoretisch erreichen, das mit komprimiertem Heißdampf bei 120°C und mit einem Kühlturm bei 20°C arbeitet? Wie erhöht sich der maximale Wirkungsgrad, wenn das Kraftwerk mit Dampf bei 130°C statt 120°C betrieben werden kann?
2. Welchen Leistungskoeffizienten kann eine Wärmepumpe theoretisch erreichen, die bei 0°C Außentemperatur einen Raum auf 20°C heizen soll? Welchen Vorteil erreichen Sie dabei gegenüber einer elektrischen Widerstandsheizung, die Strom direkt in Wärme umwandelt?
3. Am PV-Diagramm einer Carnot-Maschine (s. folgende Abbildung links) lässt sich die im Verlauf eines Zyklus geleistete Arbeit als eingeschlossene Fläche ablesen. Welche Bedeutung hat die eingeschlossene Fläche im TS-Diagramm einer Carnot-Maschine (s. folgende Abbildung rechts).



4. Angenommen, ein Erfinder würde für sich reklamieren, eine Maschine erfunden zu haben, deren Wirkungsgrad besser als der einer Carnot-Maschine wäre. Warum müsste diese Maschine gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verstoßen?
5. Angenommen, Sie möchten eine Carnot-Maschine nachbauen. Welche Schritte des Carnot-Prozesses sind wohl in der Praxis am schwersten zu verwirklichen? Welchen Ansatz könnten Sie wählen, um dem Carnot-Prinzip wenigstens so nahe wie möglich zu kommen?

Übungsblatt 8

1. Eine chemische Reaktion besitzt folgende Kenngrößen: $\Delta_r H = -22 \text{ kJ/Mol}$, $\Delta_r G = -12 \text{ kJ/Mol}$, $\Delta_r F = -14 \text{ kJ/Mol}$, $\Delta_r S = 22 \text{ kJ/(K}\cdot\text{Mol)}$. Wie groß ist:
 - a) Die bei konstantem Druck bei der Reaktion ausgetauschte Wärme?
 - b) Die maximale Gesamtarbeit, die aus der Reaktion abgeschöpft werden könnte?
 - c) Die maximale elektrische Arbeit, die man aus der Reaktion abschöpfen könnte?
 - d) Die maximale Volumenarbeit, die man aus der Reaktion abschöpfen könnte?
2. Kann ein endothermer Prozess zur Energiegewinnung herangezogen werden? Welche Ansatzpunkte würden Sie sehen, solch ein Vorhaben in die Praxis umzusetzen? Versuchen Sie, ein konkretes Beispiel zu skizzieren.
3. Wenn die in Aufgabe 2 skizzierte Reaktion endotherm ist, dann muss der umgekehrte Prozess zwangsläufig exotherm sein. Ließe sich dieser exotherme Vorgang dann auch zur Energiegewinnung nutzen? Begründen Sie Ihre Antwort.
4. Bei einem Kombikraftwerk (s. untere Skizze) wird ein Wirkungsgrad von 60% angeführt, wobei die erzeugte elektrische Arbeit mit der Verbrennungswärme des Gases ins Verhältnis gesetzt wird. Dieser übersteigt den theoretischen Wirkungsgrad eines dampfbetriebenen Kraftwerks nach Carnot. Warum ist das der Fall? Wie sollte man den Wirkungsgrad des Kombikraftwerks eigentlich sinnvollerweise berechnen?



Übungsblatt 9

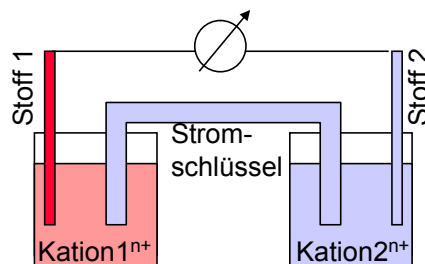
1. Gegeben sei eine Reaktion der Gleichung $A + 2 B \rightleftharpoons 2 C + 3 D$

Formulieren Sie die Gleichgewichtsbedingung unter Verwendung der chemischen Potentiale. Wie verändert sich erwartungsgemäß die Lage des Gleichgewichts...

- a) wenn das chemische Potential des Stoffes A vergrößert wird?
- b) wenn das chemische Potential des Stoffes D verkleinert wird?

Wie lautet das Massenwirkungsgesetz (Gleichgewichtskonstante) für dieses Gleichgewicht?

2. Warum benötigt man zur Messung einer Potentialdifferenz zwischen zwei Halbzellen einen Stromschlüssel? Was passiert im Stromschlüssel im Verlauf der Messung?



3. Wie groß ist die elektromotorische Kraft einer Zelle, bei der Kupfer in zweimolarer Kupfersulfatlösung (CuSO_4) gegen Nickel in einer halbmolaren Nickelsulfatlösung (NiSO_4) geschaltet wird? Beide Kationen besitzen zweifache Ladung, die Temperatur soll 310 K betragen.

(weitere Angaben: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{Mol})$, $F = 96\,485 \text{ Coulomb} / \text{Mol}$)

Starke Reduktionsmittel			(alle Werte gegen H_2 gemessen und in Volt)			Schwache Reduktionsmittel		
Li	Lithium	- 2.96	Cd	Cadmium	- 0.40			
K	Kalium	- 2.92	Co	Cobalt	- 0.28			
Ca	Calcium	- 2.76	Ni	Nickel	- 0.23			
Na	Natrium	- 2.71	Sn	Zinn	- 0.16			
Mg	Magnesium	- 2.34	Pb	Blei	- 0.12			
Al	Aluminium	- 1.33	H_2	Wasserstoff	0			
Mn	Mangan	- 1.10	Cu	Kupfer	0.34			
Zn	Zink	- 0.76	Ag	Silber	0.79			
Cr	Chrom	- 0.51	Hg	Quecksilber	0.85			
Fe	Eisen	- 0.44	Au	Gold	1.36			
			Pt	Platin	1.60			

Lösungen zum Übungsblatt 9:

Zu 1)

Die Gleichgewichtsbedingung fordert, dass $dG = 0$ sein muss. Daher müssen sich bei der stofflichen Umsetzung unter konstanter Temperatur und bei konstantem Druck alle Beiträge der chemischen Potentiale ausgleichen. Das geht nur, wenn folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\mu_A + 2 \mu_B = 2 \mu_C + 3 \mu_D$$

a) Wenn sich das chemische Potential des Stoffes A vergrößert, dann muss der Stoff A in höherem Maße angebaut werden und das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.

b) Wenn sich das chemische Potential des Stoffes D verkleinert, dann steigt die Triebkraft für die Bildung des Stoffes D. Das Gleichgewicht verschiebt sich ebenfalls nach rechts.

Das Massenwirkungsgesetz lautet $K_c = (C_c^2 * C_d^3) / (C_a * C_b^2)$

Zu 2)

Der Stromschlüssel dient zum Schließen des Stromkreises zwischen den beiden Halbzellen. Ohne den Stromschlüssel könnte man zwar theoretisch ganz kurz eine Spannung messen, der zur Messung nötige Strom würde aber sehr schnell zum Erliegen kommen. Im Verlauf der Messung wandern entsprechend der Richtung des Stromflusses die Anionen der darin enthaltenen Lösung zur einen, die Kationen zur anderen Seite. Bei länger anhaltendem Stromfluss treten mehr und mehr Fremdionen aus den beiden Halbzellen in den Stromschlüssel ein.

Zu 3)

Die gesamte Zellspannung, die so genannte elektromotorische Kraft, errechnet sich entweder nach der Gleichung

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)$$

oder nach der vereinfachten Gleichung

$$E = E^0 - (1/z) (0,059 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{C_1}{C_2} \right)$$

In beiden Fällen ergibt sich nach Einsetzen der Konstanten für R und F und unter Verwendung von $T = 310 \text{ K}$, $z = 2$ (beide Metalle Ni und Cu haben in ihrer ionischen Form eine zweifache Ladung), $C_1 = 0,5 \text{ mol/L}$ (Nickel hat das negativere Potential und ist damit der Stoff, der oxydiert wird), $C_2 = 2 \text{ mol/L}$ (Kupfer hat das positivere Potential und ist damit der Stoff, der reduziert wird) folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - (1/2) (0,059 \text{ V}) (-0,602) \\ &= 0,57 \text{ V} + 0,01776 \text{ V} \\ &= 0,58776 \text{ V} \end{aligned}$$