

8. Übungsblatt: Entropie

29. Entropieänderung (Tutorial)

Das Volumen eines idealen Gases ($n = 5.50$ mol) verdreifacht sich vom Anfangszustand A zum Endzustand B. Dabei wird der Druck ein Drittel des ursprünglichen sein während die Temperatur gleichbleibt. Entropieänderungen beim Übergang von Zustand 1 in Zustand 2 ergeben sich allgemein aus

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

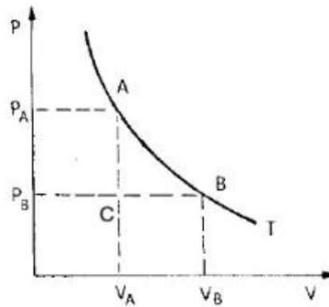
$$\rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Bestimmen Sie die Entropieänderung ΔS_{AB} bei

(a) quasi-statischer isothermer Expansion von A nach B

(b) der Zustandsänderung $A \xrightarrow{\text{isochor}} C$ und $C \xrightarrow{\text{isobar}} B$

Anm.: $R = 8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_p - C_V = nR$



a) $pV = nRT$

$$V = \frac{nR}{p} \cdot T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \cdot 1$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

$$- \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} \cdot dp =$$

$$= -nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp = -nR \left(\ln(p_2) - \ln(p_1) \right) =$$

$$= -nR \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{1/3 p_0}{p_0} \right) =$$

$$= -nR \cdot \ln \left(\frac{1}{3} \right) = -nR \left(\ln(1) - \ln(3) \right) =$$

$$= n \cdot R \cdot \ln(3) =$$

$$\begin{aligned}
 &= n \cdot R \cdot \ln(3) = \\
 &= 5.50 \text{ mol} \cdot 8.31667 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \ln(3) = \\
 &= 50.239084 \frac{\text{J}}{\text{K}} = \boxed{50.2 \frac{\text{J}}{\text{K}}}
 \end{aligned}$$

$$b) \Delta S_{AB} = \Delta S_{AC} + \Delta S_{CB}$$

$$\Delta S_{AC} = C_V \ln\left(\frac{T_C}{T_A}\right)$$

$$\Delta S_{CB} = C_P \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right)$$

$$\Delta S_{AB} = C_V \ln\left(\frac{T_C}{T_A}\right) + C_P \cdot \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right)$$

$$= C_V \cdot \ln\left(\frac{T_C}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right) + C_V \cdot \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right)$$

$$= C_V \ln\left(\frac{\cancel{T_C}}{T_A} \cdot \frac{T_B}{\cancel{T_C}}\right) + nR \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right)$$

$$T_B = T_A \rightarrow 0 + nR \ln\left(\frac{\cancel{P_B} \cdot V_B}{nR} \cdot \frac{nR}{\cancel{P_C} V_C}\right) =$$

$$= n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{3V_A}{V_A}\right) = n \cdot R \cdot \ln(3)$$

30. Entropieänderung eines realen Gases

Nehmen Sie nun an, dass sich exakt 5.5 mol Wasserdampf wie ein „reales Gas“ verhalten (die van der Waals Koeffizienten lauten $a = 5.536 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ und $b = 0.03049 \text{ L mol}^{-1}$).

(a) Leiten Sie eine Gleichung für die Entropieänderung eines realen Gases bei reversibler Expansion her (beachten Sie, dass sich $C_V(T)$ mit der Temperatur ändern kann). Gehen Sie von der van der Waals Gleichung aus:

$$\left[p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right] (V - nb) = nRT$$

(b) Bestimmen Sie mit dieser Gleichung die Entropieänderung des Wasserdampfes das isobar von 4.00 L auf 12.00 L expandiert während sich seine Temperatur verdreifacht, wobei $C_{V,m} = 54.819 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, im betrachteten Temperaturbereich nun als konstant angenähert werden kann.

$$a) \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2}{V^2} \cdot a$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V - nb} dV = \int_{V_1 - nb}^{V_2 - nb} \frac{nR}{x} \cdot dx =$$

$$x = V - nb$$

$$\frac{dx}{dV} = 1 \Rightarrow dx = 1 \cdot dV$$

$$= n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} \cdot dT + n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} \cdot dT + n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right)$$

b) $V_1 = 4 \text{ L} \xrightarrow{\text{isobar}} V_2 = 12 \text{ L}$

$$T_B = 3 \cdot T_A$$

$$C_{V,m} = 54.819 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta S = n \cdot C_{V,m} \cdot \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right)$$

$$= 5.50 \text{ mol} \cdot 54.819 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln(3) +$$

$$+ 5.50 \text{ mol} \cdot 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot$$

$$\cdot \ln \left(\frac{12 \text{ L} - 5.50 \text{ mol} \cdot 0.03049 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{4 \text{ L} - 5.50 \text{ mol} \cdot 0.03049 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} \right) =$$

$$= 382.790576 \frac{\text{J}}{\text{K}} = \boxed{383 \frac{\text{J}}{\text{K}}}$$

31. Adiabatische Expansion

Ein ideales Gas ($n = 5.50 \text{ mol}$) mit einer Wärmekapazität $C_{v,m} = 28.28 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ expandiert reversibel und adiabatisch wobei die Temperatur von 400 K auf 300 K sinkt (die Wärmekapazität sei in diesem Temperaturbereich konstant). Bestimmen Sie

(a) die Änderung der inneren Energie und der Enthalpie

(b) die Entropieänderung des Prozesses

Anm.: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, $H = U + pV$

a) $\Delta U = ?$ $\Delta H = ?$

$$\Delta U = W + Q \quad \left| \begin{array}{l} Q = 0 \\ W = C_V \cdot \Delta T \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{ideales Gas} \\ C_V = \text{const} \\ \text{adiab.} \end{array}$$

$$= C_V \cdot \Delta T$$

$$= n \cdot C_{V,m} \cdot \Delta T = 5.50 \text{ mol} \cdot 28.28 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (-100 \text{ K})$$

$$= -15554 \text{ J} = \boxed{-15.6 \text{ kJ}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T =$$

$$= n (C_{V,m} + R) \Delta T =$$

$$= 5.50 \text{ mol} \left(28.28 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \cdot (-100 \text{ K})$$

$$= -20126.9585 \text{ J} = \boxed{-20.1 \text{ kJ}}$$

b) $\Delta S = \frac{\overset{=0}{\Delta Q_{\text{rev}}}}{T} = 0$