

Musterlösung Thermodynamik 1

Dieses Blatt muss nicht abgegeben werden!

Besprechung in der Woche vom 16.04.18 bis 20.04.18

Aufgabe 1 – Wie viel ist ein Mol?

- a) Stellen Sie sich vor, Sie haben 1 mol Würfel der Kantenlänge 1 cm und benutzen diese um die Fläche Deutschlands zu bedecken. Wie hoch wäre diese "Würfelschicht"? Welche Höhe erreicht die Schicht für den Fall, dass alle Kontinente (d.h. die gesamte Landmasse der Erde) belegt würden? *Hinweis:* Die Fläche Deutschlands beträgt etwa 357000 km^2 . Nehmen Sie an, dass $3/5$ der Erdoberfläche von Wasser bedeckt sind (Erdumfang 40000 km).

Lösung: Im SI Einheitensystem ist das Mol wie folgt definiert: "Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 12 g des Nuklids Kohlenstoff-12 enthalten sind." Die Teilchenzahl pro ein Mol ist somit gleich der Avogadro-Konstante: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Deutschland:

1. Das Volumen eines Würfels in km^3 beträgt $1 \text{ cm}^3 = 1 (10^{-2} \cdot 10^{-3} \text{ km})^3 = 10^{-15} \text{ km}^3$.
2. Das Volumen ist gegeben durch $V = A \cdot h$, wobei A die Grundfläche und h die Höhe angibt.
3. Das Gesamtvolumen der Würfel beträgt: $V_W = N_A \cdot 10^{-15} \text{ km}^3$.
4. Somit finden wir für die Würfelschicht über Deutschland:

$$h = \frac{V_W}{A_D} = \frac{N_A \cdot 10^{-15} \text{ km}^3}{A_D} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ km}.$$

Dies entspricht ungefähr dem Radius des Mondes!

Gesamte Landmasse der Erde:

1. Der Umfang einer Kugel berechnet sich aus $U = \pi D$, wobei D den Durchmesser bezeichnet.
2. Die Oberfläche einer Kugel ist gegeben durch $A = 4\pi R^2 = \pi D^2 = U^2/\pi$.
3. Da $3/5$ der Erdoberfläche von Wasser bedeckt sind, erhalten wir für die Landmasse der Erde

$$A_{LE} = \frac{2}{5} \frac{U^2}{\pi}.$$

4. Letztendlich finden wir für die Würfelschicht:

$$h = \frac{V_W}{A_{LE}} = 3 \text{ km},$$

was immer noch ungefähr der Höhe der Zugspitze entspricht!

-
- b) Wie wahrscheinlich ist es, dass Sie gerade zumindest ein Molekül eingeatmet haben, das Julius Caesar bei seinem letzten Atemzug ("Et tu, mi fili Brute") ausgeatmet hat? Wir wollen davon ausgehen, dass sich heute noch die gleichen Luftmoleküle in der Atmosphäre befinden wie im März 44 v. Chr. und dass seitdem genug Zeit vergangen ist, um die Atmosphäre komplett zu durchmischen; die Atmosphäre wollen wir mit konstanter Dichte und einer Höhe von 10 km

nähern. Ein Atemzug habe 51 Luft, die Sie als ideales Gas nähern können. Ein Mol eines idealen Gases bei Normaldruck und 20°C hat ein Volumen von 24l.

Lösung 1: Das mittlere Luftvolumen der Erde bei etwa 10 km Höhe der Atmosphäre ist näherungsweise

$$V = 4\pi r^2 h = 4\pi(6,4 \cdot 10^6 \text{ m})^2 \cdot 10^4 \text{ m} = 5,2 \cdot 10^{18} \text{ m}^3 = 5,2 \cdot 10^{21} \text{ l}.$$

In diesem Volumen ist die folgende Anzahl an Molekülen enthalten:

$$N = \frac{V}{V_{mol}} N_A = \frac{5,2 \cdot 10^{21} \text{ l}}{24 \text{ l mol}^{-1}} 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,3 \cdot 10^{44}.$$

Ein Atemzug mit $V = 51$ enthält nach analoger Rechnung $A = 1,3 \cdot 10^{23}$ Moleküle.

Die Wahrscheinlichkeit zumindest eines von A (Caesar) aus N Molekülen zu finden beträgt somit bei gleichmäßiger Durchmischung

$$p = \frac{A}{N} = 10^{-21}.$$

Da $A \ll N$, ändert sich p nur unwesentlich, wenn ein „markiertes“ Molekül eingeatmet wird. Wir können also p im folgenden als konstant annehmen. In einem Atemzug mit A Molekülen beträgt daher die Wahrscheinlichkeit kein solches einzuatmen

$$(1 - p)^A = \exp[A \ln(1 - p)] \stackrel{\text{Taylor}}{\simeq} \exp[-A p] \approx 3,5 \cdot 10^{-57},$$

also praktisch null. Jeden Ihrer Atemzüge teilen Sie mit Caesars!

Lösung 2: Die Poisson-Verteilung $P_\lambda(k)$ mit der Ereignisrate $\lambda = A^2/N$ und der Ereignisanzahl k gibt für $k = 0$ die Wahrscheinlichkeit, kein markiertes Molekül einzuatmen, also $P_\lambda(0) = \exp(-\lambda)$, welches den gleichen Wert liefert.

Aufgabe 2 – Längenausdehnung der Dakota Access Pipeline

Die in den USA umstrittene Dakota Access Pipeline ist eine 1800 km lange Ölleitung durch die US Bundesstaaten North Dakota, South Dakota, Iowa und Illinois. Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, dass es sich um eine komplett durchgängige Stahlröhre handelt, die überall die gleiche Temperatur hat. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von Stahl ist $11 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

- a) Die Abbildung unten zeigt das Klima für Bismarck, North Dakota. Entnehmen Sie der Abbildung die höchste und tiefste im Jahresverlauf auftretende Temperatur in $^\circ\text{F}$.

Lösung: Aus der Abbildung sieht man, dass die niedrigste Temperatur von $\approx 0^\circ\text{F}$ in Bismarck, ND, im Januar auftritt und die höchste mit $\approx 85^\circ\text{F}$ im Juni.

-
- b) Rechnen Sie die höchste und tiefste Temperatur in Bismarck in $^\circ\text{C}$ um.

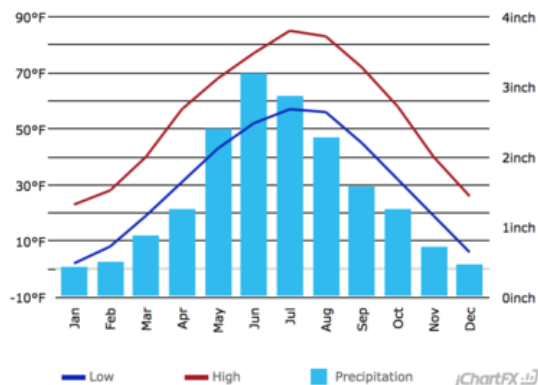
Lösung: Die Umrechnung von $^\circ\text{F}$ nach $^\circ\text{C}$ ist gegeben durch

$$T_C = \frac{5}{9} \left(\frac{T_F}{^\circ\text{F}} - 32 \right) ^\circ\text{C}.$$

Folglich,

$$\begin{aligned} T_{min} &= 0^\circ\text{F} \approx -18^\circ\text{C}, \\ T_{max} &= 85^\circ\text{F} \approx 29^\circ\text{C}, \\ \Delta T &= T_{max} - T_{min} = 47^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

- c) Gehen Sie nun davon aus, dass der maximale Temperaturunterschied in Bismarck der maximalen Temperaturänderung der gesamten Pipeline entspricht. Wie groß ist die dadurch auftretende Längenänderung?



Lösung: Die Gesamtlänge der Pipeline beträgt $L = 1800 \text{ km} = 1,8 \cdot 10^6 \text{ m}$. Mit einer Temperaturänderung von $\Delta T = 47^\circ\text{C}$ und mit $\alpha = 11 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ erwarten wir eine Längenänderung von

$$\Delta L = L \alpha \Delta T = 930 \text{ m},$$

also fast einen ganzen km!

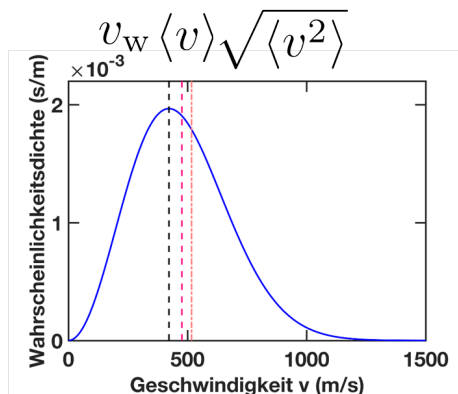
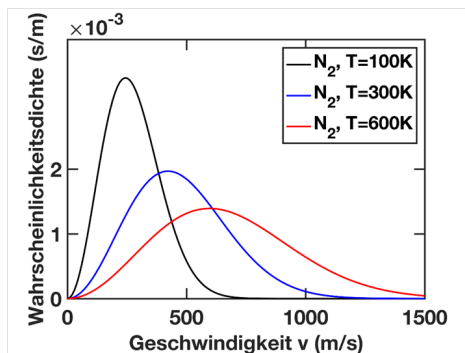
Aufgabe 3 – Maxwell-Boltzmann Verteilung

Die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Gas-molekül der Masse m bei einer Temperatur T eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ hat:

$$D(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv.$$

- a) Zeichnen (oder plotten) Sie die Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung schematisch als Funktion von v .

Lösung:



- b) Berechnen Sie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Gasmoleküls, d.h. das Maximum der Verteilung.

Lösung:

$$\begin{aligned}
 0 &\stackrel{!}{=} \frac{dD}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi(2v_W) e^{-mv_W^2/(2k_B T)} - \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v_W^2 \frac{2mv_W}{2k_B T} e^{-mv_W^2/(2k_B T)} \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 8\pi v_W e^{-mv_W^2/(2k_B T)} - \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{8\pi m v_W^3}{2k_B T} e^{-mv_W^2/(2k_B T)} \\
 &\Rightarrow v_W = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}
 \end{aligned}$$

- c) Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle $\langle v \rangle$. Der Mittelwert berechnet sich zu

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v D(v) dv.$$

Lösung:

$$\begin{aligned}
 \langle v \rangle &= \int_0^\infty v D(v) dv \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv \\
 &= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-bv^2} dv = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-bx} \frac{dx}{2v} \\
 &= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 2\pi \int_0^\infty x e^{-bx} dx = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 2\pi(-1) \frac{d}{db} \int_0^\infty e^{-bx} dx \\
 &= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 2\pi \frac{d}{db} \frac{1}{b} e^{-bx} \Big|_0^\infty = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 2\pi \frac{d}{db} \left[-\frac{1}{b}\right] \\
 &= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 2\pi \frac{1}{b^2} = \sqrt{\frac{4}{\pi b}} \\
 &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}},
 \end{aligned}$$

wobei wir $b \equiv m/(2k_B T)$ und $x \equiv v^2$ für die dritte bzw. vierte Gleichheit benutzt haben. Wie wir sehen, ist die mittlere Geschwindigkeit ungleich der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der Gasmoleküle!

- d) Berechnen Sie die Wurzel der mittleren quadratischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle, d.h.

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\int_0^\infty v^2 D(v) dv \right)^{1/2}.$$

Lösung:

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty v^2 D(v) dv \\ &= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v^4 e^{-bv^2} dv = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \left(\frac{d}{db}\right)^2 \int_0^\infty e^{-bv^2} dv \\ &\stackrel{Gauss}{=} \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \left(\frac{d}{db}\right)^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}} = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \frac{3}{2} \frac{\pi^{3/2}}{b^{5/2}} \\ &= \frac{3}{2b} = \frac{3k_B T}{m} \\ \Rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}\end{aligned}$$

Aufgabe 4 – Totales Differential

Das totale Differential einer Funktion $f(x, y, z)$ ist wie folgt definiert:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz.$$

Die hierbei verwendete Schreibweise, welche für die Thermodynamik typisch ist, bedeutet, dass die Variablen am unteren Ende der Klammer beim partiellen Ableiten konstant gehalten werden. Gegeben sei nun eine Funktion $U = U(S, V, N)$ und das dazugehörige totale Differential

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

- (a) Stellen Sie das totale Differential dU nach dS um. Von welchen Variablen hängt S ab?

Lösung:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN)$$

Nach obiger Definition gilt somit $S = S(U, V, N)$.

- (b) Gegeben sei eine zweite Funktion H für die gilt

$$H = U + pV.$$

Zeigen Sie, dass man für das totale Differential der Funktion H schreiben kann

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Lösung: Zunächst betrachten wir $df \equiv d(pV)$. Hier sollen zwei Lösungsansätze vorgestellt werden.

1. **Der moderne, geometrische Ansatz:** Wir fassen das Zeichen d als Differentialoperator (die äußere Ableitung in der Sprache der Differentialgeometrie) auf, dann können wir nämlich die Produktregel anwenden: $df = d(pV) = dpV + pdV$.

2. **Der übliche, analytische Ansatz:** Wir bilden das totale Differential von f und nehmen dabei an, dass dieses existiert:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_p dV = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right)_p dV = Vdp + pdV.$$

Nun können wir problemlos dH ausrechnen:

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN.$$

(c) Gegeben sei eine weitere Funktion F mit dem totalen Differential

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN.$$

Wie hängen F und U zusammen?

Lösung:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN = TdS - TdS - SdT - pdV + \mu dN \\ &= dU - TdS - SdT = dU - d(TS) \\ &= d(U - TS) \\ &\implies F = U - TS \end{aligned}$$
