PC Kolloquium Fragenkatalog

Daniel Ludwig & Sebastian Werner, 2004

Keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit oder Richtigkeit!

Denn oftmals widersprechen sich Script, Froitzheim selbst und Wedler/Atkins massiv...

1 Was ist innere Energie?

Gesamte Energie eines Systems — Sowohl kinetische als auch potentielle.

2 Was ist Temperatur?

Mittlere Teilchengeschwindigkeit.

3 Was sind intensive und extensive Größen?

Intensive Größen bleiben bei Teilung eines Systems in zwei Teilsysteme gleich, extensive Größen hingegen nicht. Bsp. Intensive: Druck, Temperatur, Dichte Extensive: Masse, Energie, Volumen, Entropie

4 Wie ist Entropie definiert?

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{\partial Q}{T} \leftrightarrow dU + p\,dV - T\,dS \leq 0$$

5 Wie lautet die kalorische Zustandgleichung?

differentiell:

$$dU = d(nc_vT) \qquad \text{bzw.} \qquad dU = n\,c_v\,dT \qquad \textit{ACHTUNG:}\ \text{Gilt nur bei} \quad n, c_v = const$$

integral:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c(N\,T\,v\,p)\,dT$$

6 Leiten Sie bitte die Entropie her!

6.1 über Adiabate

$$dU = \partial Q - p\,dV + |W_R \qquad (1.\ \text{HS})$$

$$\text{Weil adiabatisch:} \quad \partial Q := 0 \quad \text{ergibt sich} \quad dU_ad + p\,dV = |W_R \geq 0$$

$$\Rightarrow dU_ad + p\,dV \begin{cases} > 0 & irreversibel \\ = 0 & reversibel \\ < 0 & unmoeglich \end{cases}$$

$$\text{Da} \quad \partial Q \neq dU + p\,dV \quad \text{wegen} \quad \int_1^2 \partial Q \neq \int_2^1 \partial Q$$

suche des integrierenden Faktors $\mathcal{N}$:

$$\text{Mit} \qquad dS = \frac{\partial Q}{\mathcal{N}} \qquad \text{folgt} \qquad dS = \frac{dU + p\,dV}{\mathcal{N}}$$

Der integrierende Faktor $\mathcal{N}$ ist hierbei lediglich $f(T)$ und nicht von V, da die Herleitung unabhängig vom Volumen sei.

$$\text{Integrabilitätsbedingung:} \quad \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_V\right)\bigg|_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_T\right)\bigg|_V$$

$$\text{Bei} \quad dS = \frac{dU + p\,dV}{\mathcal{N}} = \frac{n\,c_v\,dT}{\mathcal{N}} + \frac{\frac{n\,R\,T}{V}}{\mathcal{N}}\,dV$$

$$\text{mit} \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{n\,c_v}{\mathcal{N}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{n\,R\,T}{V\,\mathcal{N}}$$

$$\text{muss analog gelten} \quad \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{n\,c_v}{\mathcal{N}}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{n\,R\,T}{\mathcal{N}\,V}\right).$$

$$\frac{c_v}{\mathcal{N}} \neq f(V) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{n\,c_v}{\mathcal{N}}\right) = 0$$

$$n, R, V \text{ unabhängig von } T \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{\mathcal{N}}\right) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{T}{\mathcal{N}} = const \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{N} = const \cdot T$$

$$\Longrightarrow \quad dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

6.2 über Carnot Prozess

$$W = -p\,dV \quad \text{ergibt mit} \quad p = \frac{n\,R\,T}{V} \quad \rightsquigarrow W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n\,R\,T}{V} dV = n\,R\,T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\text{in} \quad \frac{Q_H}{Q_K} = \frac{W_H}{W_K} = \frac{p_1\,dV_1}{p_2\,dV_2} = \frac{n\,R\,T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{-n\,R\,T \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}$$

$$\text{Unter Verwendung von:} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{und kürzen ergibt sich} \quad \frac{Q_H}{Q_K} = -\frac{T_H}{T_K}$$

$$\text{Daraus:} \quad \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_K}{T_K} = 0$$

$$\text{Verallgemeinert:} \quad \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{Für Infenitisimale Teilprozesse:} \quad \oint \frac{\partial Q_i}{T_i} = 0$$

$$\text{Da reversibler Prozess wird nach Definition von \textit{Clausius}:} \quad \frac{\partial Q_{rev}}{T} = dS$$

7 Wo befinden wir uns im p-T Diagramm?

p = 1bar, T = 293K somit ist Aggregatzustand *flüssig* der thermodynamisch stabilste. Es liegt aber auch *Wasserdampf* vor, da dessen Dampfdruck bei 293K etwa 60mbar beträgt.

8 Wie ist der Dampfdruck von Wasser am Tripelpunkt?

Am Tripelpunkt (273,16K) beträgt der Dampfdruck etwa 20mbar. (Auch wenn andere Quellen sagen: 0,00611bar)

9 Wie geht die Kurve der Phasengrenzlinie nach der kritischen Temperatur weiter?

Im überkritischen Bereich ist das Verhalten eines idealen Gases anzutreffen weshalb die Kurve linear weitergeht.

10 Wie sind c_v und c_p definiert?

$$\text{isochorer Prozess:} \quad \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_v = c_v \qquad \text{isobarer Prozess:} \quad \left.\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right|_p = c_p$$

11 Allgemeiner und Carnot Wirkungsgrad!

$$\eta = \frac{W}{Q} \qquad \eta_c = 1 - \frac{Q_K}{Q_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

12 Herleitung der Clausius-Clapeyron Gleichung!

12.1 über den Carnot Kreisprozess im Zwei-Phasen-Gebiet

1. Flüssigkeit isobar,isotherm expandieren (Verdampft!)
2. Gas adiabat expandieren
3. Gas isotherm, isobar komprimieren (Kondensiert!)
4. Flüssigkeit adiabat komprimieren

$$\eta = \frac{W}{Q_{Ph}} \quad \rightsquigarrow W = \eta \cdot Q_{Ph}$$

$$\text{mit} \quad T_K = T - dT \quad \text{und} \quad T_H = T \quad \text{in} \quad \eta_c = 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

$$\rightarrow \quad \eta = 1 - \frac{T - dT}{T} \quad \Rightarrow \quad W = \left(1 - \frac{T - dT}{T}\right) \cdot Q_P h$$

aus $W = (V_1 - V_2)\,p_1 - (V_3 - V_4)\,p_2$ folgt mit $V_1 - V_2 \approx V_3 - V_4$ $\rightsquigarrow$ $W = \underbrace{(V_1 - V_2)}_{\Delta V} \cdot dp$

$$\text{zudem mit} \quad 1 - \frac{T - dT}{T} = 1 - \frac{T}{T} + \frac{dT}{T} = \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} \cdot Q_P h = \underbrace{V_1 - V_2}_{\Delta V} \cdot dp = \Delta V \, dp$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Q_P h}{T \, \Delta V}$$

12.2 über chemisches Potential / Gibbs-Energie

$$G = H - T\,S \quad H = U + p\,V \quad \to G = U + p\,V - T\,S$$

$$dg = d\,(U + p\,V - T\,S) = dU - S\,dT - T\,dS + V\,dp + p\,dV$$

$$\text{mit} \quad dU = T\,dS - p\,dV \quad \to \quad dg = T\,dS - p\,dV - S\,dT - T\,dS + V\,dp + p\,dV$$

$$\Rightarrow dg = V\,dp - S\,dT \qquad \left[\quad \frac{\partial g}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial g}{\partial p} = V \quad \right]$$

$$\text{Auf Phasengrenzlinie gilt:} \quad dg_{fl} = dg_{gas}$$

$$\to \quad -S_f\,dT + V_f\,dp = -S_g\,dT + V_g\,dp \quad \rightsquigarrow \quad (S_g - S_f)\,dT = (V_g - V_f)\,dp$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_f}{V_g - V_f} = \frac{S}{\Delta V} = \frac{Q}{T\,\Delta V}$$

$$\text{Weitergehend für Fl nach G:} \quad \Delta V = V_g - V_f \quad V_g \gg V_f$$

$$\rightsquigarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T \cdot V_g} = \frac{Q}{T \cdot \frac{n\,R\,T}{p}} = \frac{Q\,p}{T^2\,R}$$

$$\rightsquigarrow \frac{dp}{p} = \frac{Q\,dT}{R\,T^2} \quad \frac{Q}{R} \approx const$$

$$\rightsquigarrow \quad \ln p\big|_{p_0}^{p} = -\left.\frac{Q}{R\,T}\right|_{T_0}^{T} = \ln p - \ln p_0 = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$$\Rightarrow p = \exp\left(-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

13 Herleitung Dissotiation von H_2

$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H \qquad \frac{d[H_2]}{dt} = k_{diss}[H_2] - k^2_{rekomb}[H]$$

$$\text{für } t = 0 \text{ gilt} \quad c(H) = 0 \quad c(H_2) = 1$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_{diss}[H_2] \quad \leadsto \quad d[H_2] = k_{diss}[H_2] \cdot dt \quad \leadsto \quad \frac{d[H_2]}{[H_2]} = k_{diss} \cdot dt$$

$$\int_{t=0}^{t=t} \frac{1}{[H_2]} d[H_2] = k_{diss}\, t$$

$$\ln\left(\frac{[H_2]_{t=t}}{[H_2]_{t=0}}\right) = k_{diss}\, t$$

$$[H_2]_{t=t} = [H_2]_{t=0} \cdot e^{k_{diss}\, t}$$

14 Allgemeine Herleitung der Kontinuitätsgleichung!

$$m(t) - m(t + \Delta t) = (j_{ein} - j_{aus})\, \Delta t\, \underbrace{\Delta y\, \Delta z}_{\Delta A}$$

$$\text{mit} \quad j = v\, \rho \quad \leadsto [v(x) \cdot \rho(x) - v(x + \Delta x) \cdot \rho(x + \Delta x)]\ \Delta t\, \Delta y\, \Delta z$$

$$m(t + \Delta t) \cong m(t) + \frac{\partial m}{\partial t} \Delta t$$

$$v(x + \Delta x) \cong v(x) + \frac{\partial v_x}{\partial x} \Delta x$$

$$\rho(x + \Delta x) \cong \rho(x) + \frac{\partial \rho}{\partial x} \Delta x$$

$$m(t) - \left(m(t) - \frac{\partial m}{\partial t} \Delta t\right) = \left[v(x)\, \rho(x) - \left(v(x) + \frac{\partial v_x}{\partial x} \Delta x\right) \cdot \left(\rho(x) + \frac{\partial \rho}{\partial x} \Delta x\right)\right]\ \Delta t\, \Delta y\, \Delta z$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} \Delta = \left[-v_x(x) \frac{\partial \rho}{\partial x} \Delta x - \rho(x) \frac{\partial v_x}{\partial x} \Delta x - \underbrace{\frac{\partial V_x \partial \rho}{\partial x \partial x} (\Delta x)^2}_{\approx 0}\right]\ \Delta t\, \Delta y\, \Delta z$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\left[v_x(x) \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho(x) \frac{\partial v_x}{\partial x}\right]\ \underbrace{\Delta x\, \Delta y\, \Delta z}_{=\Delta V}$$

$$\text{mit} \quad \partial m = \rho \cdot \Delta V \rightarrow \frac{\rho \cdot \Delta V}{\partial t} = -\left[v_x(x) \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho(x) \frac{\partial v_x}{\partial x}\right]\ \Delta V$$

$$\underbrace{\frac{\rho}{\partial t}}_{=0} = v_x(x)\frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho(x)\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0$$

$$\text{mit Produktregel:} \quad \frac{\partial}{\partial x}(v_x + \rho) = \frac{\partial v_x}{\partial x}\,\rho + v_x\,\frac{\partial \rho}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\,(v_x\,\rho) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial\,\rho\,v_x}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$$

15 Herleitung der Arrheniusgleichung!

$$K = \frac{k_{diss}}{k_{rekomb}} = \frac{[H]^2}{[H_2]}$$

$$\text{mit} \quad k_{diss} = \nu_{diss} \cdot e^{-\frac{E_b + E_u}{RT}} \quad \text{und} \quad k_{rekomb} = \nu_{rekomb} \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}$$

$$\rightarrow \quad K = \frac{\nu_{diss} \cdot e^{-\frac{E_b + E_u}{RT}}}{\nu_{rekomb} \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}} = \nu \cdot e^{-\frac{E_b}{RT}}$$

16 Leiten Sie die ... her!

16.1 allg. Diffusionsgleichung

$$\text{1. Fick'sches Gesetz} \quad j = \rho\,v = D\frac{\partial \rho}{\partial x}$$

$$\text{in Kontinuitätsgleichung} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} \quad \text{und} \quad D = D(x)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x}\right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial D \partial \rho}{\partial x \partial x} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = 0$$

16.2 Wärmeleitungsgleichung

$$\text{Für Wärmeleitung gilt:} \quad j = \frac{\dot{Q}}{A} = \lambda\frac{\partial T}{\partial x} = \dot{q}$$

$$\text{ersetze } \rho\text{:} \quad \rightarrow \frac{U}{V} = c \cdot T \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

17 Totales Differential der kalorischen Zustandgleichung!

$$dU = d(n\,c_v\,T) = \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{c_v,T} dn + \left.\frac{\partial U}{\partial c_v}\right|_{T,n} dc_v + \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{c_v,n} dT$$

$$\text{mit} \quad dc_v = \frac{\partial c_v}{\partial T}\,dT \quad \rightsquigarrow \quad dU = \left.\frac{\partial U}{\partial n}\right|_{c_v,T} dn + \left(\frac{\partial U}{\partial c_v}\,\frac{\partial c_v}{\partial T} + \frac{\partial U}{\partial T}\right) dT$$

$$dU = c_v\,T\,dn + \left(n\,T\,\frac{\partial c_v}{\partial T} + n\,c_v\right) dT = c_v\,T\,dn + n\left(T\,\frac{\partial c_v}{\partial T} + c_v\right) dT$$

$\Rightarrow dU \neq n\,c_v\,dT$ das gilt NUR bei $n, c_v = const$ was in der Realität nie der Fall ist!

18 Berechnung der Entropie bei idealen Gasen!

$$S(T,p) = n\,(S_0 + c_p \cdot \ln T - R \cdot \ln p) \qquad \text{(isochor)}$$

$$S(T,V) = n\,(S_0 + c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V) \qquad \text{(isobar)}$$

$$\text{aus} \quad T\,dS = dU + p\,dV \quad \text{mit} \quad p = \frac{n\,R\,T}{V} \quad \text{und} \quad dU = n\,c_v\,dT \quad (dn = 0)$$

$$\rightsquigarrow \quad T\,dS = n\,c_v\,dT + n\,R\,\frac{dV}{V}\,T$$

$$S(T,P) = n\,S_0 + n\,c_p \int \frac{dt}{t} - n\,R \int \frac{dp}{p}$$

$$S(T,V) = n\,S_0 + n\,c_V \int \frac{dt}{t} - n\,R \int \frac{dV}{V}$$

19 Wie lautet die Gibbs-Duhem Gleichung?

$$G = \sum_{i=1}^{n} \mu_i\,n_i$$

20 Was können sie mit folgendem Ausdruck anfangen?

$$\underbrace{\frac{\partial\mu}{\partial p}\,dp}_{=v} + \underbrace{\frac{\partial\mu}{\partial T}\,dT}_{=-s} = \mu$$