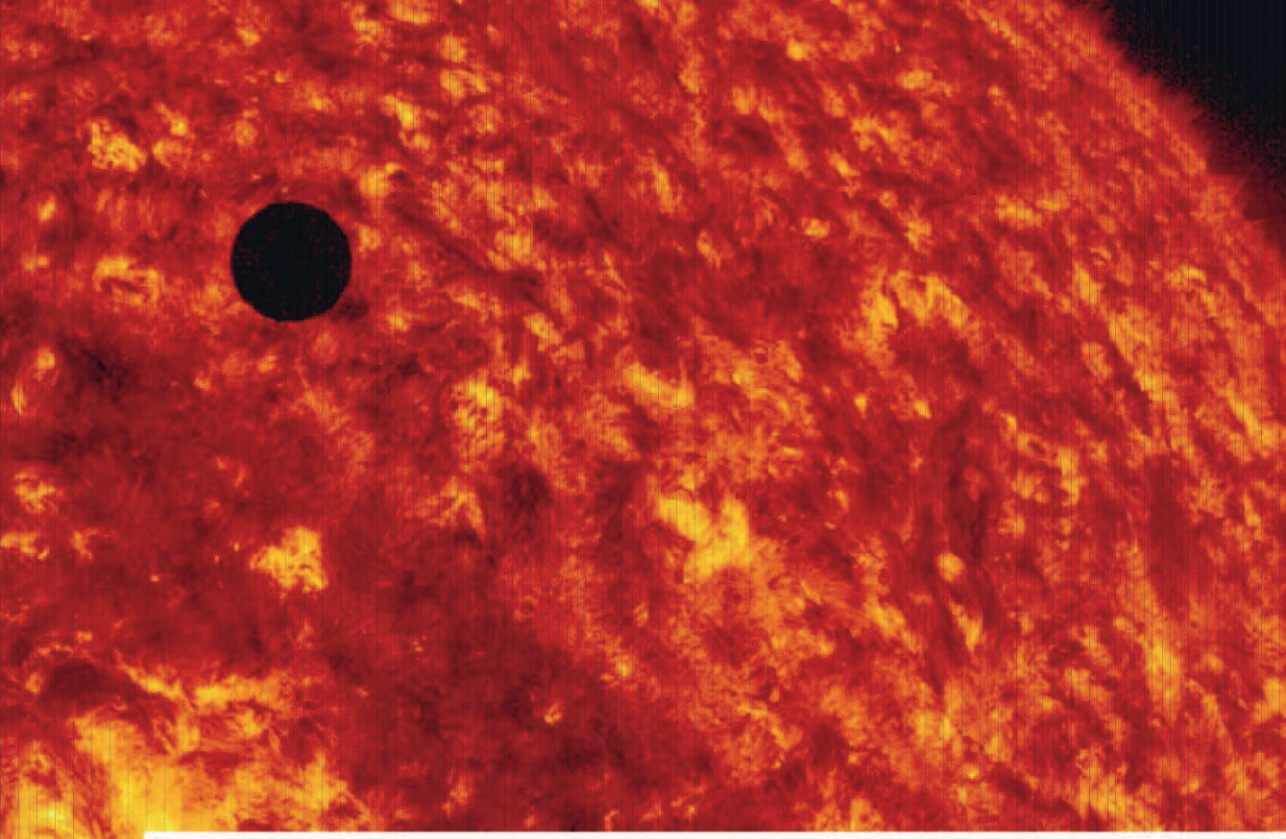


Thermodynamik und statistische Physik

Das Lösungsbuch

Daniel V. Schroeder

Pearson

Thermodynamik und statistische Physik

Lösungsbuch

Thermodynamik und statistische Physik

Das Lösungsbuch

Daniel V. Schroeder

Pearson

Die Informationen in diesem Buch werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht. Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt.

Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen. Trotzdem können Fehler nicht ausgeschlossen werden. Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Herausgeber dankbar.

Es konnten nicht alle Rechteinhaber von Abbildungen ermittelt werden. Sollte dem Verlag gegenüber der Nachweis der Rechtsinhaberschaft geführt werden, wird das branchenübliche Honorar nachträglich gezahlt.

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und der Speicherung in elektronischen Medien. Die gewerbliche Nutzung der in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig.

Authorized Translation from the English language edition, entitled INSTRUCTOR SOLUTIONS MANUAL (DOWNLOAD ONLY) FOR AN INTRODUCTION TO THERMAL PHYSICS, 1st Edition, 9780134676654 by DANIEL SCHROEDER, published by Pearson Education, Inc, publishing as Pearson, Copyright © 2000. All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc. Electronic GERMAN language edition published by PEARSON DEUTSCHLAND GMBH, Copyright © 2018

Fast alle Hardware- und Softwarebezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden, sind als eingetragene Marken geschützt.
Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht, wird das ®-Symbol in diesem Buch nicht verwendet.

Zum Titelbild. Am 5. und 6. Juni 2012 sammelte das SDO (Solar Dynamics Observatory), Bilder von einem der seltensten vorhersehbaren Sonnenereignisse: dem Sonnentransit der Venus. Dieses Ereignis findet paarweise im Abstand von acht Jahren statt, die durch 105 oder 121 Jahre voneinander getrennt sind. Der nächste wird erst im Jahr 2117 stattfinden.
Image Credit: NASA/SDO, AIA

ISBN 978-3-86326-837-4 (E-Book)

© 2018 by Pearson Deutschland GmbH
Lilienthalstraße 2, 85399 Hallbergmoos/Germany
Alle Rechte vorbehalten
www.pearson.de
A part of Pearson plc worldwide

Programmleitung: Birger Peil, bpeil@pearson.de
Übersetzung und Fachlektorat: Professor Dr. Ulrich Schollwöck, Universität München (LMU)
Digitale Arbeitsblätter: Dr. Carsten Biele, cbiele.apps@online.de
Sprachkorrektorat: Katharina Pieper, Berlin
Herstellung: Philipp Burkart, pburkart@pearson.de
Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Inhaltsverzeichnis

Vorwort		7
Kapitel 1	Energie in der Physik der Wärme	9
Kapitel 2	Der zweite Hauptsatz	45
Kapitel 3	Wechselwirkungen und Konsequenzen	71
Kapitel 4	Wärmekraftmaschinen und Kältemaschinen	95
Kapitel 5	Freie Energie und chemische Thermodynamik	119
Kapitel 6	Boltzmann-Statistik	187
Kapitel 7	Quantenstatistik	221
Kapitel 8	Systeme wechselwirkender Teilchen	307
Anhang A	Elemente der Quantenmechanik	347
Anhang B	Mathematische Ergebnisse	363

Vorwort

Dieses *Lösungsbuch* enthält Lösungen für alle 486 Aufgaben aus *Thermodynamik und statistische Physik*. Die Lösungen sind nicht nur Hinweise oder Skizzen – ich habe versucht, so viele algebraische Schritte aufzuführen, wie sie ein typischer Student aufschreiben würde. Ebenso liefere ich genug Text, um sowohl den Lösungsweg als auch die Bedeutung der Resultate zu erklären. Natürlich kann man zu fast jeder Frage oder Rechnung immer noch mehr sagen; ich bin mir sicher, dass viele Studenten und Dozenten noch weitere Einsichten zum hier Aufgeschriebenen hinzufügen können.

Etwa 75 der Aufgaben des Buches benötigen irgendeine Form von Programmierarbeit, weil die Rechnung über das hinausgeht, was man mit einem einfachen Taschenrechner machen kann. Auch wenn die Aufgaben keine bestimmte Computerumgebung annehmen: die Lösungen tun das. Ich habe in diesem Lösungsbuch drei verschiedene computerbasierte Umgebungen verwendet: das *Excel*-Kalkulationsprogramm, um Tabellen und einige Abbildungen zu erstellen; *Mathematica*, um Formeln graphisch darzustellen, numerisch zu integrieren, Wurzeln von Gleichungen zu finden, und gelegentlich, um symbolisch zu rechnen; sowie *True BASIC* für die Monte-Carlo-Simulationen in den Aufgaben 8.26 bis 8.32. Mir ist klar, dass keine Computerumgebung in jeder Hinsicht perfekt ist und dass andere aus sehr guten Gründen andere Entscheidungen treffen werden. Meine eigene Wahl wurde durch Kompromisse bei Faktoren wie persönlicher Vertrautheit, einfachem Gebrauch, Lesbarkeit von Ausdrucken, Portabilität zwischen Betriebssystemen, geringen Veränderungen im Lauf der Zeit und innerer Konsistenz dieses Lösungsbuchs bestimmt. Es würde mich interessieren, von Dozenten oder Studenten zu hören, die die schwierigeren Probleme in anderen Computerumgebungen gelöst haben.

Sofern Sie es noch nicht gemacht haben, schauen Sie sich bitte auch die Website für das Buch an, die sich (für die absehbare Zukunft) unter *http://physics.weber.edu/thermal/* findet. Sie bekommen da auch einige Hinweise für den Einstieg in *Excel*, *Mathematica* und *True BASIC* und eine Vielzahl anderer Informationen zum Buch und zur Physik der Wärme. Was vielleicht am wichtigsten ist, Sie finden dort auch eine Seite mit Korrekturen zum Buch und auch zum Lösungsbuch. Finden Sie in einem davon Fehler, die auf den Seiten im Web nicht verzeichnet sind, so lassen Sie mich es bitte wissen.

Ich bin den vielen Dozenten und Studenten äußerst dankbar, die die *Thermodynamik und statistische Physik* bereits verwendet und Kommentare und Vorschläge geschickt haben. Dieses Lösungsbuch hat von diversen Korrekturen profitiert, die von Dozenten kamen, die vorläufige Versionen der Kapitel verwendet haben. Ich bin auch Deb Badger dankbar, dass ich ihren Macintosh G4-Computer verwenden konnte. Damit konnte ich die *True BASIC*-Simulationen in vernünftiger Zeit laufen lassen.

DVS
Ogden, Utah
1. November 2000

Anmerkung zu dieser korrigierten Ausgabe: Ich habe die Gelegenheit genutzt, alle mir bekannten Fehler in der Originalversion dieses Lösungsbuchs zu verbessern. Es ist mir ein Vergnügen, mich bei B. Blakie, L. Cominsky, M. Davis, A. Gavrin, J. Lockhart und G. Wiegerinck zu bedanken; sie haben mich auf viele dieser Fehler hingewiesen. Ich habe auch einige der Abbildungen neu gezeichnet und verbessert. Das schließt alle Excel-generierten Graphen mit ein. Weitere Verbesserungen und Vorschläge sind jederzeit willkommen.

5. August 2016

Energie in der Physik der Wärme

1

Aufgabe 1.1 (Die Fahrenheit-Skala)

(a) Um Celsius in Fahrenheit umzurechnen, brauchen wir eine lineare Funktion, die 0 in 32 und 100 in 212 verwandelt. Stellen Sie sich eine Kurve dieser Funktion vor. Der y-Achsenabschnitt muss 32 betragen und die Steigung gleich $(212-32)/(100-0) = 9/5$ sein; damit lautet die Funktion

$$(T \text{ in } ^\circ\text{F}) = \frac{9}{5}(T \text{ in } ^\circ\text{C}) + 32\,.$$

Es ist nun einfache Algebra, diese Funktion zu invertieren:

$$(T \text{ in } ^\circ\text{C}) = \frac{5}{9}[(T \text{ in } ^\circ\text{F}) - 32]\,.$$

(b) Setzt man $-273{,}15\,^\circ$C in die erste Formel ein, so erhält man den Wert $-459{,}7$ für den absoluten Nullpunkt in Grad Fahrenheit.

Aufgabe 1.2 Um aus Fahrenheit in Rankine umzurechnen, addieren Sie einfach 460, was den Wert für den absoluten Nullpunkt (siehe die vorhergehende Aufgabe) wie erwünscht auf null bringt. Temperaturen in Rankine und Kelvin werden beide vom gleichen Nullpunkt aus gemessen, somit besteht die Umrechnung zwischen den beiden einfach aus dem Faktor 9/5, den wir in der letzten Aufgabe gefunden haben, ohne dass eine Konstante addiert wird. Ein Grad Kelvin ist *größer* als ein Grad Rankine, somit lautet die Umrechnung

$$(T \text{ in } ^\circ\text{R}) = \frac{9}{5}(T \text{ in K})\,,$$

was zu

$$1^\circ\text{R} = \frac{5}{9}\,\text{K}$$

äquivalent ist. Die Raumtemperatur von etwa 300 K entspricht daher etwa $\frac{9}{5}\cdot 300 = 540$ auf der Rankine-Skala.

Aufgabe 1.3 (Beispiele für Temperaturen in Kelvin)

(a) Die menschliche Körpertemperatur beträgt „offiziell“ 37 °C bzw. 310 K. (In den Vereinigten Staaten wird diese offizielle Temperatur traditionell in 98,6 °F umgewandelt – ein klassisches Beispiel dafür, wie versäumt wird, nicht signifikante Stellen zu runden.)

(b) Wasser kocht bei 100 °C, das sind dann 373 K.

(c) Ich erinnere mich an eine Nacht in Minnesota, in der die Temperatur mit $-29\,^\circ$F angegeben wurde. Das entspricht $-34\,^\circ$C bzw. 239 K.

(d) $-196\,^\circ$C entsprechen 77 K, somit ist flüssiger Stickstoff etwa viermal näher am absoluten Nullpunkt als an der Raumtemperatur.

(e) 327 °C entspricht bei drei signifikanten Stellen 600 K.

Aufgabe 1.4 „Doppelt so heiß“ würde auf der Celsius- (oder Fahrenheit-)Skala keinen Sinn machen, weil der Nullpunkt willkürlich gewählt ist. Zum Beispiel gibt es keine sinnvolle Weise, in der 2 °C doppelt so heiß wie 1 °C ist. Messen wir die Temperatur aber vom absoluten Nullpunkt aus, so macht „doppelt so heiß“ perfekt Sinn: der Schmelzpunkt von Blei ist das Doppelte der Raumtemperatur; die Oberfläche der Sonne ist zwanzigmal so heiß wie die Raumtemperatur und so weiter. Das ist ein weiterer guter Grund, Kelvin-Temperaturen zu verwenden.

Aufgabe 1.5 Mir hat man als Kind beigebracht, das Thermometer mindestens drei Minuten im Mund zu lassen. Allerdings muss das kleine Reservoir des Thermometers innerhalb von 10 bis 20 Sekunden weitgehend auf Körpertemperatur kommen; wir müssen nur deswegen drei Minuten warten, damit die Ablesung bis auf einen Bruchteil eines Grads genau ist. Der Zahlenwert der „Relaxationszeit" könnte daher alles zwischen 10 oder 20 Sekunden bis hin zu drei Minuten sein. Das hängt davon ab, wie wir die Relaxationszeit genau definieren.

Aufgabe 1.6 Wenn ich an einem kalten Morgen vom Badvorleger in die Wanne steige, um mich zu duschen, fühlt sich die Wanne für meine Füße viel kälter an als der Vorleger. Da sie aber die ganze Nacht nebeneinander waren und der Raum ziemlich gut gegen das Wetter isoliert ist, müssen sie im Wesentlichen die gleiche Temperatur haben. Der Vorleger ist in der Tat genauso kalt wie die Wanne, entzieht meinen Füßen die Wärme aber sehr viel langsamer, weil er einen vergleichsweise schlechten thermischen Kontakt und eine geringe Wärmekapazität hat. Ein anderes Beispiel liefert das Zitat am Ende von Kapitel 1.

Aufgabe 1.7 (Thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten)

(a) Das Quecksilberthermometer aus meinem Medikamentenschrank hat ein ungefähr zylindrisches Reservoir mit einem Durchmesser von etwa 4 mm und einer Länge von 5 mm. Es hat daher ein Volumen von etwa 60 mm^3. Nimmt die Temperatur um 1 °C zu, so sollte sich das Volumen dieser Menge Quecksilber um

$$\Delta V = \beta \cdot V \cdot \Delta T = (1{,}81 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1})(60\,\mathrm{mm}^3)(1\,\mathrm{K}) = 0{,}011\,\mathrm{mm}^3$$

erhöhen. Die Ausdehnung findet aber in einer engen Röhre mit einer Länge von 8,5 mm (dem Abstand von zwei Gradstrichen auf der Skala) und unbekanntem Querschnitt statt. Nehmen wir an, dass die Röhre zylindrisch ist, so müsste ihr Radius

$$r = \sqrt{\frac{\Delta V}{\pi \ell}} = \sqrt{\frac{0{,}011\,\mathrm{mm}^3}{\pi(8{,}5\,\mathrm{mm})}} = 0{,}02\,\mathrm{mm}$$

betragen und ihr Durchmesser somit nur 0,04 mm. Kein Wunder, dass es schwierig ist, die Quecksilbersäule zu sehen, auch mit der optischen Vergrößerung durch das Glas!

(b) Wenn sich das Wasser in einem See abkühlt, so wird das dichteste Wasser nach unten sinken und das Wasser mit der geringsten Dichte nach oben steigen. Unterhalb von 4 °C bedeutet das, dass das *wärmere* Wasser absinkt, wohingegen das *kühlere* Wasser aufsteigt. Das erste Wasser, das gefriert, wird also das an der Oberfläche sein; da die Dichte von Eis noch geringer ist, wird das Eis auf der Oberfläche schwimmen. Dieses Eis isoliert dann den Rest des Wassers vom kalten Wetter, sodass auch in einem langen, kalten Winter nur die kleinsten Tümpel gänzlich von oben bis unten gefrieren.

Wäre der thermische Ausdehnungskoeffizient von Wasser immer positiv, so würde sich das kälteste Wasser in einem See immer am Grund befinden und sich das Eis zuerst am Grund bilden. Wäre Eis auch dichter als (flüssiges) Wasser, würde der See von unten nach oben zufrieren. Ohne die isolierende Eisschicht obendrauf würden viele Seen ganz zufrieren und alle Fische in diesen Seen mit gefrieren. (Wäre Eis immer noch weniger dicht als Wasser, würden sich wohl Eisstücke am Grund bilden und dann nach oben driften.)

Aufgabe 1.8 (Thermische Ausdehnung von Festkörpern)

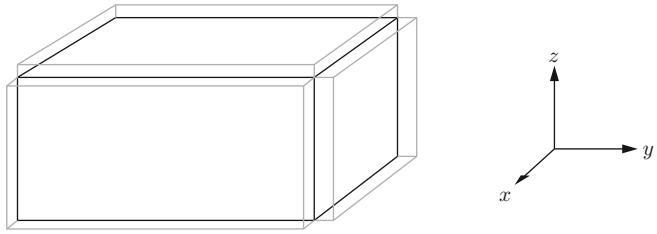
(a) Sagen wir, dass die jährlichen Extremtemperaturen −30 und +40 Grad Celsius betragen, die Gesamtschwankung also 70 K beträgt. Bei einer solchen Schwankung würde die Längenänderung einer 1 km langen Stahlbrücke

$$\Delta L = \alpha L \, \Delta T = (1{,}1 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1})(1000\,\mathrm{m})(70\,\mathrm{K}) = 0{,}77\,\mathrm{m} = 77\,\mathrm{cm}$$

betragen. Um auf der sicheren Seite zu sein, würde ich die Brücke so entwerfen, dass sie mindestens einen Meter thermische Ausdehnung verkraften kann.

(b) Die zwei Metalle in der Spirale haben unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten. Wenn die Temperatur zunimmt, dehnt sich eines mehr mehr aus als das andere, sodass sich die Spirale noch mehr zusammenzieht und sich der Zeiger dreht.

(c) Stellen Sie sich einen quaderförmigen Festkörper mit Abmessungen L_x, L_y und L_z vor. Nimmt die Temperatur zu, so dehnt sich der Festkörper in alle drei Raumrichtungen aus:



Wenn wir annehmen, dass die Ausdehnung infinitesimal ist, können wir sie uns so vorstellen, als ob wir die drei hellgrauen Schichten zum Volumen des Festkörpers hinzufügen und die in der Abbildung ausgelassenen Streifen an den Ecken vernachlässigen. Der Volumenzuwachs beträgt dann

$$\Delta V = (\Delta L_x) L_y L_z + (\Delta L_y) L_x L_z + (\Delta L_z) L_x L_y \,.$$

Drücken wir jedes ΔL durch den passenden linearen Ausdehnungskoeffizienten aus, so wird daraus

$$\begin{aligned} \Delta V &= (\alpha_x L_x \, \Delta T) L_y L_z + (\alpha_y L_y \, \Delta T) L_x L_z + (\alpha_z L_z \, \Delta T) L_x L_y \\ &= (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) V \, \Delta T \,. \end{aligned}$$

Wenn wir dies mit der Definition des (Volumen-)Ausdehnungskoeffizienten β vergleichen, so sehen wir, dass das Ergebnis dieselbe Gestalt hat, wobei $\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z$. Alternativ können wir die Definitionen von α und β in Ableitungen umschreiben:

$$\alpha = \frac{1}{L}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}\,; \qquad \beta = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\,.$$

(Technisch betrachtet, sollten das partielle Ableitungen bei festem Druck sein.) Mithilfe der Produktregel wird die Ableitung nun ganz einfach:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(L_x L_y L_z) = \frac{1}{V}\left[\frac{\mathrm{d}L_x}{\mathrm{d}T} L_y L_z + \frac{\mathrm{d}L_y}{\mathrm{d}T} L_x L_z + \frac{\mathrm{d}L_z}{\mathrm{d}T} L_x L_y\right] \\ &= \frac{1}{V}\Big[(\alpha_x L_x) L_y L_z + (\alpha_y L_y) L_x L_z + (\alpha_z L_z) L_x L_y\Big] \\ &= \frac{1}{V}\big[\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z\big] L_x L_y L_z = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \,. \end{aligned}$$

Aufgabe 1.9 Für ein Mol Luft bei Raumtemperatur und normalem Luftdruck gilt

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1\,\mathrm{mol})(8{,}31\,\mathrm{J/mol{\cdot}K})(300\,\mathrm{K})}{10^5\,\mathrm{N/m^2}} = 0{,}025\,\mathrm{m}^3 = 25\ \mathrm{Liter}\,.$$

Aufgabe 1.10 Betrachten Sie einen „durchschnittlichen" Raum, 4 mal 4 Meter im Quadrat und 3 m hoch. Die Zahl der Luftmoleküle (bei Raumtemperatur und normalem Luftdruck) beträgt dann

$$N = \frac{PV}{kT} = \frac{(10^5\,\mathrm{N/m^2})(4\,\mathrm{m})(4\,\mathrm{m})(3\,\mathrm{m})}{(1{,}38\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K})(300\,\mathrm{K})} = 1{,}2\cdot 10^{27} \approx 10^{27}\,.$$

(Das sind dann etwa 2000 Mol.)

Aufgabe 1.11 Da die Räume durch eine offene Tür verbunden sind, muss der Druck in beiden Räumen derselbe sein; ansonsten würde Luft aus dem einem Raum in den anderen strömen. Wir wissen auch, dass die Volumina beider Räume gleich sind. Schauen Sie sich das ideale Gasgesetz an: $PV = NkT$. Die linke Seite ist für beide Räume gleich, also muss Raum B, der ein niedrigeres T hat, ein *größeres* N haben und somit eine größere Luftmasse.

Aufgabe 1.12 In einem idealen Gas bei Raumtemperatur und normalem Luftdruck beträgt das Volumen pro Molekül

$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = \frac{(1{,}38\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K})(300\,\mathrm{K})}{10^5\,\mathrm{N/m^2}} = 4{,}1\cdot 10^{-26}\,\mathrm{m}^3 = 41\,\mathrm{nm}^3\,.$$

Wenn wir uns vorstellen, dass sich jedes Molekül in einem Würfel mit diesem Volumen befindet, so wäre die Breite des Würfels die Kubikwurzel aus dieser Zahl: 3,5 nm. Das ist eine gute Abschätzung für den mittleren Abstand zwischen benachbarten Molekülen. Der Durchmesser eines Moleküls wie N_2 oder H_2O beträgt andererseits nur einige Ångström, das ist etwa ein Zehntel dieses mittleren Abstands.

Aufgabe 1.13 In jedem Fall müssen wir lediglich die Gesamtzahl der Protonen plus Neutronen in einem Molekül (oder in einem Atom bei den Festkörpern) bestimmen. Da ein Mol Protonen oder Neutronen eine Masse von einem Gramm hat, ist diese Zahl dann die Masse der Probe in Gramm.

(a) Wasser ist H_2O; jedes Wasserstoffatom hat nur ein einziges Proton, wohingegen der Sauerstoff 8 Protonen und 8 Neutronen hat. Somit haben wir insgesamt 18 Nukleonen, und ein Mol Wasser hat somit eine Masse von 18 Gramm.

(b) Jedes Stickstoffatom hat 7 Protonen und 7 Neutronen, somit weist ein N_2-Molekül 28 Nukleonen auf und ein Mol solcher Moleküle hat daher eine Masse von 28 Gramm.

(c) Die Massenzahl von Blei beträgt 207 (das ist ein gewichtetes Mittel über verschiedene häufigere Isotope), somit hat ein Mol Blei eine Masse von 207 g.

(d) Ein Quarz„molekül" hat 28 Nukleonen pro Siliziumatom und 32 in den zwei Sauerstoffatomen, somit insgesamt 60, und ein Mol Quarz hat daher eine Masse von 60 g.

Aufgabe 1.14 Für ein Mol von reinem N_2 beträgt die Masse 28 g; für O_2 beträgt sie 32 g; und bei Argon lautet die Masse 40 g. Bei der in trockener Luft vorliegenden Mischung ist die Masse dann das gewichtete Mittel:

$$M = (0{,}78)(28\,\mathrm{g}) + (0{,}21)(32\,\mathrm{g}) + (0{,}01)(40\,\mathrm{g}) = 28{,}96\,\mathrm{g} \approx 29{,}0\,\mathrm{g}\,.$$

Aufgabe 1.15 Die nach oben gerichtete Auftriebskraft, die auf den Ballon wirkt, ist gleich dem Gewicht der verdrängten Luft. Nehmen wir an, dass diese Kraft in etwa im Gleichgewicht mit der Schwerkraft ist, so können wir

$$\rho_0 V g = (M + \rho V) g \qquad \text{bzw.} \qquad \rho_0 - \rho = M/V$$

schreiben. Dabei ist ρ_0 die Dichte der Umgebungsluft, V das Volumen des Ballons, M die Masse des ungefüllten Ballons und der Nutzlast und ρ die Dichte der Luft im Ballon. Nach dem idealen Gasgesetz ist die Dichte von Luft gleich

$$\rho = \frac{mn}{V} = \frac{mP}{RT}\,,$$

wobei m die Masse von einem Mol Luft ist (29 g, wie in der vorhergehenden Aufgabe gezeigt). Diese Formel gilt innerhalb wie außerhalb des Ballons, mit dem gleichen Druck, aber unterschiedlichen Temperaturen. Das Kräftegleichgewicht impliziert somit

$$\frac{mP}{RT_0} - \frac{mP}{RT} = \frac{M}{V}\,.$$

Dabei ist T die Temperatur im Ballon und T_0 die Außentemperatur. Ein wenig Algebra ergibt dann

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{M}{m}\frac{R}{PV}\,.$$

Nehmen wir eine Außentemperatur von 290 K und normalen Luftdruck an. Das Volumen des Ballons kann aus Abbildung 1.1 abgeschätzt werden: Ich vergleiche den Ballon mit der Größe der darunterstehenden Menschen und schätze, dass der Ballon im Vordergrund einen Durchmesser von etwa 15 Metern hat und somit ein Volumen von $\frac{4}{3}\pi r^3 = 1770\,\mathrm{m}^3$ aufweist. Nehmen wir weiter an, dass die Masse des ungefüllten Ballons und der Nutzlast 500 kg beträgt, so ergibt die Auswertung des letzten Ausdrucks

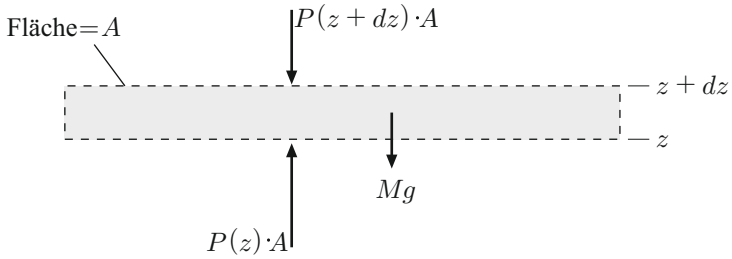
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{290\,\mathrm{K}} - \frac{500\,\mathrm{kg}}{0{,}029\,\mathrm{kg}}\frac{8{,}31\,\mathrm{J/K}}{(10^5\,\mathrm{N/m^2})(1770\,\mathrm{m}^3)} = \frac{1}{290\,\mathrm{K}} - \frac{1}{1235\,\mathrm{K}} = \frac{1}{379\,\mathrm{K}}\,.$$

Somit muss die Temperatur im Ballon etwa 379 K oder ein wenig mehr als 100 °C betragen. (Ich danke Chuck Niederriter für die Mitteilung, dass das in der Tat eine typische Betriebstemperatur ist.) Nehmen wir diese Temperatur an, so sollte die Luftmasse im Inneren des Ballons etwa

$$M_{\mathrm{Luft}} = mn = \frac{mPV}{RT} = \frac{(0{,}029\,\mathrm{kg})(10^5\,\mathrm{N/m^2})(1770\,\mathrm{m}^3)}{(8{,}31\,\mathrm{J/K})(379\,\mathrm{K})} = 1600\,\mathrm{kg}$$

betragen, das ist mehr als das Dreifache der Masse des ungefüllten Ballons und der Nutzlast!

Aufgabe 1.16 (Die exponentielle Atmosphäre)



(a) Für ein mechanisches Gleichgewicht müssen sich die senkrechten Kräfte ausgleichen:

$$P(z+\mathrm{d}z)\cdot A + Mg = P(z)\cdot A\,, \qquad \text{bzw.} \qquad P(z+\mathrm{d}z) - P(z) = -\frac{Mg}{A}$$

wobei A die Fläche der Schicht und M ihre Gesamtmasse ist. Setzen wir $M = \rho A\,\mathrm{d}z$ ein, kürzen wir die A's und teilen wir durch $\mathrm{d}z$, so erhalten wir

$$\frac{P(z+\mathrm{d}z) - P(z)}{\mathrm{d}z} = -\rho g \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\rho g\,.$$

(b) Die Gasdichte beträgt $\rho = M/V = Nm/V = Pm/kT$, wobei m die mittlere Masse eines Moleküls ist; im letzten Schritt habe ich das ideale Gasgesetz verwendet. Somit wird die Differentialgleichung zu

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\frac{mg}{kT}\,\mathrm{P}\,.$$

(c) Die Funktion $P(z)$ ist gleich ihrer Ableitung bis auf einen konstanten Faktor (nämlich $-mg/kT$). Die Funktion $A\mathrm{e}^{ax}$ hat diese Eigenschaft, wobei $a = -mg/kT$ ist und A eine beliebige Konstante, die wir als den Wert von P für $z = 0$ interpretieren (da $\mathrm{e}^0 = 1$). Somit lautet die Lösung

$$P(z) = P(0)\,\mathrm{e}^{-mgz/kT}\,.$$

Die Dichte $\rho(z)$ ist einfach m/kT mal $P(z)$, somit hat sie die gleiche exponentielle Form mit einer anderen Konstante vorangestellt. Die Konstante $(P(0)\cdot m/kT)$ muss gleich $\rho(0)$ sein, weil die Exponentialfunktion bei $z = 0$ wieder gleich 1 ist.

(d) Ich setze $z = 0$ auf Meereshöhe, sodass $P(0) = 1\,\mathrm{atm}$. Ich nehme auch $T = 280\,\mathrm{K}$ als mittlere Temperatur an den angegebenen Orten an. Die Luft besteht zu 80 % aus Stickstoff (N_2), somit beträgt die Masse eines Moleküls in etwa $0{,}028/N_A$ in Kilogramm, und damit beträgt die Größe kT/mg ungefähr $RT/(0{,}028\,\mathrm{kg})(9{,}8\,\mathrm{N/kg}) = 8500$ Meter. (Das ist die Höhe, in der der Druck auf $1/\mathrm{e}$ atm abgefallen ist.) Setze ich die gegebenen Höhen ein, so bekomme ich für München (520 m), $P = \mathrm{e}^{-0{,}06}\,\mathrm{atm} = 0{,}94\,\mathrm{atm}$; Zugspitze (2960 m), $P = 0{,}70\,\mathrm{atm}$; Kilimandscharo (5895 m), $P = 0{,}50\,\mathrm{atm}$; Mt. Everest (8850 m), $P = 0{,}35\,\mathrm{atm}$.

Aufgabe 1.17 (Die Virialentwicklung)

(a) Brechen wir die Virialentwicklung nach dem zweiten Term ab, so erhalten wir

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B(T)}{(V/n)}\right).$$

Bei gegebenen Werten von P, T und B ist das eine quadratische Gleichung für V/n. Es ist aber vernünftig anzunehmen, dass der zweite Term auf der rechten Seite klein im Vergleich zum ersten ist, sodass wir V/n hinreichend genau aus dem idealen Gasgesetz bestimmen können. Bei 100 K und 1 atm bekommen wir

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{(8{,}315\,\mathrm{J/mol\cdot K})(100\,\mathrm{K})}{1{,}013\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} = 0{,}00823\,\mathrm{m^3/mol}\,.$$

Der Korrekturterm lautet bei diesen Bedingungen

$$\frac{B(T)}{V/n} = \frac{-160\cdot 10^{-6}\,\mathrm{m^3/mol}}{0{,}00823\,\mathrm{m^3/mol}} = -0{,}019\,.$$

Mit anderen Worten ist das Volumen des Gases etwa 2 % geringer, als es das ideale Gasgesetz vorhersagen würde (anders ausgedrückt, ist der Druck bei gegebenem Volumen 2 % geringer). Wenn ich die Rechnung für die anderen Temperaturen wiederhole, so bekomme ich:

T	$B/(V/n)$
100	−0,019
200	−0,0021
300	−0,00017
400	+0,00027
500	+0,00041
600	+0,00043

Beachten Sie, dass bei hinreichend hohen Temperaturen (und normalem Luftdruck) die Korrektur des idealen Gasgesetzes weniger als ein Tausendstel beträgt.

(b) Anziehende Kräfte zwischen den Molekülen sollten den Druck eines Gases reduzieren, was auf einen negativen zweiten Virialkoeffizienten führt, wohingegen abstoßende Kräfte den Druck erhöhen sollten, was auf einen positiven zweiten Virialkoeffizienten führt. Offensichtlich können die Kräfte zwischen den Molekülen entweder anziehend oder abstoßend sein, wobei die anziehenden Kräfte bei niedrigen Temperaturen dominieren und die abstoßenden bei hohen. Macht das Sinn? Ich denke schon. Moleküle ziehen einander schwach an, wenn sie benachbart sind, sich aber nicht „berühren“. Bei niedrigen Temperaturen bewegen sie sich hinreichend langsam, sodass diese Anziehung einen signifikanten Effekt auf den Druck ausübt. Wenn die Moleküle aber unmittelbar kollidieren, stoßen sie sich stark ab. Bei hohen Temperaturen, wenn sich die Moleküle sehr schnell bewegen, sollte das der wichtigere Effekt sein.

(c) Löst man die Van-der-Waals-Gleichung nach P auf und zieht man einen Faktor nRT/V auf der rechten Seite heraus, so bekommt man

$$PV = nRT\left(\frac{1}{1 - nb/V} - \frac{an}{RTV}\right).$$

Der zweite Term auf der rechten Seite ist schon in der Gestalt eines temperaturabhängigen Koeffizienten geteilt durch V/n, somit trägt er zu $B(T)$ bei. Um den ersten Term in die richtige Form zu bringen, wenden Sie die Binomialentwicklung an (oder erkennen in ihm die Summe einer geometrischen Reihe):

$$[1-(nb/V)]^{-1} \approx 1 + (-1)(-nb/V) + \frac{1}{2}(-1)(-2)(nb/V)^2 = 1 + nb/V + (nb/V)^2 \,.$$

(Diese Entwicklung sollte bei niedriger Dichte gelten, wenn n/V hinreichend klein ist.) Somit nimmt die Van-der-Waals-Gleichung die folgende genäherte Gestalt an:

$$PV \approx nRT\left(1 + \frac{b}{V/n} + \frac{b^2}{(V/n)^2} - \frac{a/RT}{V/n}\right).$$

Aus diesem Ausdruck können wir den zweiten und dritten Virialkoeffizienten ablesen,

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}\,, \qquad C(T) = b^2\,.$$

Da a und b positiv sind, ist $B(T)$ im Hochtemperaturlimes positiv und im Niedertemperaturlimes negativ, genau wie erwünscht.

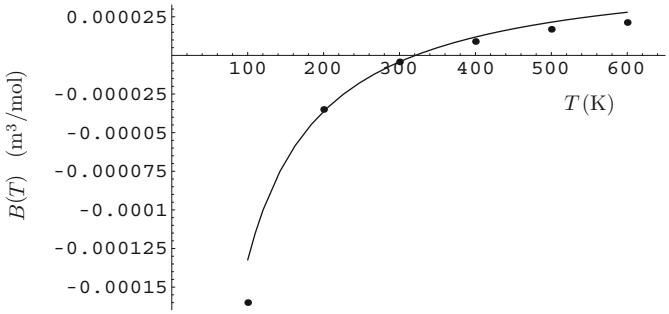
(d) Zunächst werde ich die Werte von a und b *abschätzen.* Im Hochtemperaturlimes gilt $B(T) \to b$, somit will ich $b \approx 30 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m^3/mol}$ aufgrund der Daten haben. Auf der anderen Seite will ich, dass $B(T) = 0$ bei etwa 300 K ist, somit gilt bei dieser Temperatur $0 = b - (a/RT)$ oder

$$a = bRT \approx (30 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m^3/mol})(8{,}3\,\mathrm{J/mol \cdot K})(300\,\mathrm{K}) \approx 0{,}10\,\mathrm{J \cdot m^3/mol^2}\,.$$

(Eine Interpretation dieser Zahlen findet sich im Lehrbuch auf Seite 207.) Um die Formel und die Daten darzustellen, habe ich folgende Befehle in *Mathematica* eingegeben:

```
data = ListPlot[{{100,-.00016},{200,-.000035},
                 {300,-.0000042},{400,.000009},
                 {500,.0000169},{600,.0000213}}];
vdw = Plot[.00003 - .1/(8.315*t), {t,100,600}];
Show[data,vdw,PlotRange->{{0,650},All}];
```

Die graphische Darstellung zeigte, dass meine Schätzwerte für a und b beide zu niedrig waren, daher habe ich sie iterativ angepasst, bis ich schließlich zu den Werten $a = 0{,}16\,\mathrm{J \cdot m^3/mol^2}$ und $b = 0{,}00006\,\mathrm{m^3/mol}$ kam, die die folgende Kurve ergaben:



Das ist so ziemlich der beste Fit an die Daten, den ich bekommen konnte, indem ich nur zwei Parameter anpasste, um sechs Datenpunkte anzufitten. Obwohl also die Van-der-Waals-Gleichung die richtigen qualitativen Eigenschaften hat und an Daten näherungsweise angefittet werden kann, ist sie alles andere als exakt.

Aufgabe 1.18 Bei der Anwendung von Gleichung 1.21 ist es oft einfacher, die Größe k/m mit der Avogadro-Zahl zu erweitern, sodass sie zu R/M wird, wobei M die molare Masse des Gases ist. Dann gilt für N_2 bei 300 K, dass

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8{,}31\,\text{J/K})(300\,\text{K})}{0{,}028\,\text{kg}}} = 517\,\text{m/s}\,.$$

Aufgabe 1.19 Die Masse eines Sauerstoffmoleküls ist 16-mal so groß wie die eines Wasserstoffmoleküls (32 Nukleonen gegenüber 2). Die rms-Geschwindigkeit ist proportional zur Quadratwurzel der Masse; somit würden wir erwarten, dass die mittlere Geschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle um einen Faktor $\sqrt{16} = 4$ größer ist.

Aufgabe 1.20 Die Massenzahl von Fluor ist 19, somit hat ein UF_6-Molekül, das Uran 238 enthält, eine Massenzahl von 352. Die rms-Geschwindigkeit bei Raumtemperatur beträgt für ein solches Molekül

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8{,}31\,\text{J/K})(300\,\text{K})}{0{,}352\,\text{kg}}} = 145{,}8\,\text{m/s}\,.$$

Enthält das Molekül stattdessen Uran 235, so beträgt die Massenzahl nur 349. Die rms-Geschwindigkeit ist dann um einen Faktor

$$\sqrt{\frac{352}{349}} = 1{,}0043$$

größer; das ist ein Unterschied von 0,43 %. In Zahlen ausgedrückt beträgt die rms-Geschwindigkeit des leichteren Isotops 146,4 m/s.

Aufgabe 1.21 Die Hagelkörner schlagen auf einem Fenster im Mittel in Abständen von 1/30 Sekunde auf. Während dieser Zeit muss die mittlere Kraft, die vom Fenster auf ein Hagelkorn ausgeübt wird, gleich

$$\overline{F}_x = m\frac{\Delta v_x}{\Delta t}$$

sein, wobei Δv_x die Änderung der Geschwindigkeitskomponente des Hagelkorns senkrecht zum Fenster ist. Nehmen wir elastische Stöße und eine Geschwindigkeit von 15 m/s bei 45° an, so ist diese Geschwindigkeitsänderung gleich $2v\cos 45° = 21$ m/s. Der mittlere Druck ist einfach die mittlere Kraft geteilt durch die Oberfläche:

$$\overline{P} = \frac{\overline{F}}{A} = \frac{m\,\Delta v_x}{A\,\Delta t} = \frac{(0{,}002\,\text{kg})(21\,\text{m/s})}{(0{,}5\,\text{m}^2)(0{,}033\,\text{s})} = 2{,}5\,\text{N/m}^2\,.$$

Das ist um einen Faktor von etwa 40.000 geringer als der normale Luftdruck. (Allerdings ist der instantane Druck während eines Einschlags viel größer und die Kraft jedes Hagelkorns ist lokalisiert und nicht über das ganze Fenster verteilt.)

Aufgabe 1.22 (Effusion)

(a) Wie in Gleichung 1.9 implizieren die Newton'schen Gesetze, dass jedes Molekül, das mit der Oberfläche kollidiert, einen mittleren Druck von

$$\overline{P} = -\frac{m\,\Delta v_x}{A\,\Delta t}$$

ausübt. Bei einem elastischen Stoß gilt wie in Gleichung 1.11 $\Delta v_x = -2v_x$. Bei N Molekülen ist der Gesamtdruck die Summe von N Ausdrücken dieser Gestalt, einem für jedes Molekül; die Summe über die v_x-Werte kann als das N-Fache des Mittelwerts geschrieben werden: $N\overline{v_x}$. Somit gilt

$$P = \frac{m \cdot 2N\overline{v_x}}{A\,\Delta t} \qquad \text{bzw.} \qquad N = \frac{PA\,\Delta t}{2m\overline{v_x}}\,.$$

(b) Dieses Ergebnis folgt unmittelbar aus Gleichung 1.15:

$$kT = m\overline{v_x^2} \qquad \Rightarrow \qquad (\overline{v_x^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}\,.$$

(c) Was ich in Teil (a) N genannt habe, wird nun zu $-\Delta N$, der Abnahme der Anzahl der Moleküle im Behälter. Setzt man das Ergebnis von Teil (b) für $\overline{v_x}$ ein, so bekommt man

$$-\Delta N = \frac{PA\,\Delta t}{2m}\sqrt{\frac{m}{kT}}\,.$$

Verwenden Sie nun das ideale Gasgesetz, um P zu eliminieren, teilen Sie durch Δt und bilden Sie den Limes $\Delta t \to 0$, um auf

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\frac{A}{2V}\sqrt{\frac{kT}{m}}\,\mathrm{N} = -\frac{1}{\tau}\,\mathrm{N}$$

zu kommen, wobei die letzte Gleichung die Konstante τ definiert. Diese Gleichung besagt, dass $N(t)$ eine Funktion ist, deren Ableitung gleich dem $-1/\tau$-Fachen von sich selbst ist; eine solche Funktion ist

$$N(t) = N(0)\mathrm{e}^{-t/\tau}\,.$$

(d) Um τ zu berechnen, brauchen wir zunächst die Größe $\sqrt{kT/m} = \sqrt{RT/M}$, wobei M die molare Masse des Gases ist. Nehmen wir an, dass das Gas ungefähr Raumtemperatur hat, so lautet diese Größe

$$\sqrt{\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{(8{,}3\,\mathrm{J/mol\cdot K})(300\,\mathrm{K})}{0{,}029\,\mathrm{kg/mol}}} = 293\,\mathrm{m/s} \approx 300\,\mathrm{m/s}\,.$$

Die charakteristische Zeitskala für einen 1-Liter-Behälter mit einem Loch von $1\,\mathrm{mm}^2$ beträgt dann

$$\tau = \frac{2V}{A\sqrt{RT/M}} = \frac{2(0{,}001\,\mathrm{m}^3)}{(10^{-6}\,\mathrm{m}^2)(300\,\mathrm{m/s})} = 6{,}7\,\text{Sekunden}\,.$$

(e) Um das Volumen des Reifens abzuschätzen, nehme ich an, dass er zylindrisch ist, 2 m lang und mit einem Radius von 2 cm: $V = \pi(0{,}02\,\mathrm{m})^2(2\,\mathrm{m}) = 0{,}0025\,\mathrm{m}^3$. Ist nun τ eine Stunde, so sollte die Fläche des Lochs in etwa

$$A = \frac{2V}{\tau\sqrt{RT/M}} = \frac{2(0{,}0025\,\mathrm{m}^3)}{(3600\,\mathrm{s})(300\,\mathrm{m/s})} = 5\cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}^2$$

betragen. Das bedeutet, dass der Durchmesser des Lochs ein wenig unterhalb von einem Zehntel Millimeter liegt.

(f) Nehmen Sie an, dass das Volumen der Raumkapsel $50\,\mathrm{m}^3$ beträgt und die Fensterfläche gleich $0{,}2\,\mathrm{m}^2$ ist. Die Innentemperatur soll für Menschen angenehm sein. Dann wäre die charakteristische Zeitskala für das Entweichen der Luft

$$\tau = \frac{2(50\,\mathrm{m}^3)}{(0{,}2\,\mathrm{m}^2)(300\,\mathrm{m/s})} = 1{,}7\,\mathrm{s}\,.$$

In dieser Zeit entweicht etwa 2/3 der Luft. Selbst wenn Sie in der Lage sind, das Fenster in einer halben Sekunde zu öffnen und wieder zu schließen, wird eine signifikante Menge an Luft entweichen.

Aufgabe 1.23 Helium weist drei Freiheitsgrade auf (nur die der Translation), somit gilt nach dem idealen Gasgesetz $U = 3N\cdot\frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}PV$. (Beachten Sie, dass P und V das Produkt NT bestimmen und Sie somit die Temperatur nicht kennen müssen.) Für $P = 10^5\,\mathrm{N/m}^2$ und $V = 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$ beträgt das Produkt PV 100 J, somit haben wir eine thermische Gesamtenergie von 150 J. Bei Luft (Sauerstoff und Stickstoff) gibt es aber bei Raumtemperatur fünf Freiheitsgrade (dreimal Translation, zweimal Rotation), somit beträgt die gesamte thermische Energie $\frac{5}{2}PV = 250\,\mathrm{J}$.

Aufgabe 1.24 Jedes Bleiatom weist sechs Freiheitsgrade auf: drei von der kinetischen Energie und drei von der potentiellen Energie, was Schwingungen in drei zueinander senkrechten Richtungen entspricht. Die Massenzahl von Blei ist etwa 207, somit enthält 1 Gramm Blei 1/207 mol. Also beträgt die thermische Gesamtenergie näherungsweise

$$U_{\text{thermisch}} = \frac{f}{2}nRT = \frac{6}{2}\frac{1}{207}(8{,}31\,\mathrm{J/K})(300\,\mathrm{K}) = 36\,\mathrm{J}\,.$$

Aufgabe 1.25 Translation: Wie jedes andere Gasmolekül hat ein Molekül im Wasserdampf drei Freiheitsgrade der Translation, die der Bewegung in die x-, y- und z-Richtung entsprechen. Rotation: Ein Wasserdampfmolekül hat keine Symmetrieachse, somit kann es um beliebige drei senkrechte Achsen rotieren. Vibration (Schwingung): Ein Wasserdampfmolekül hat *drei* unabhängige Schwingungsmoden, die man auf verschiedene Arten beschreiben kann. Betrachten Sie zuerst eine Dehnung der zwei O-H-Bindungen. Jedes H-Atom kann sich unabhängig nach innen und außen bewegen, zum O-Atom hin oder von ihm weg; das macht zwei Schwingungsmoden; alternativ können wir als eine Mode die simultane Bewegung beider H-Atome in Phase und als die andere Mode die simultane Bewegung außer Phase betrachten. Aber auch wenn sich die Bindungen nicht dehnen, kann sich der Winkel zwischen ihnen ändern, wenn sich das Molekül biegt und sich die beiden H-Atome aufeinander zu- oder voneinander wegbewegen. Somit gibt es insgesamt drei Schwingungsmoden, von denen jede als zwei Freiheitsgrade zählt

(dreimal kinetisch, dreimal potentiell). Fügen Sie nun die Freiheitsgrade der Translation und Rotation hinzu und wir haben insgesamt 12 Freiheitsgrade. (Bei normalen Temperaturen sind allerdings die zwei Dehnungsmoden ausgefroren, während die Biegemode nur teilweise aktiv ist.)

Aufgabe 1.26 Der Energiefluss von der Batterie zum Widerstand ist Arbeit, nicht Wärme. Auch wenn der Widerstand warm wird, gibt es keinen spontanen Energiefluss von der Batterie zum Widerstand, der durch eine Temperaturdifferenz ausgelöst wird. Die Batterie könnte gut kälter als der Widerstand sein und dennoch weiter Energie an ihn liefern. Der Energiefluss vom Widerstand ins Wasser *ist* jedoch ein spontaner Energiefluss, der daher kommt, dass der Widerstand heißer als das Wasser ist. Dieser Energiefluss wird daher als Wärme, nicht als Arbeit eingestuft.

Aufgabe 1.27 Temperaturzunahme ohne zugeführte Wärme: Der Widerstand in der vorhergehenden Aufgabe ist ein Beispiel; er wird heiß, wenn die Batterie Energie in Form von Arbeit (und nicht Wärme) liefert. Andere Beispiele wären die „Erwärmung" einer Tasse Tee in der Mikrowelle, das Komprimieren von Luft, um einen Fahrradschlauch aufzupumpen, oder einfach, wenn Sie Ihre Hände reiben. Wärmezufuhr ohne Temperaturzunahme: Ich kann mir zwei Arten von Beispielen vorstellen. Die erste ist eine Phasenänderung, zum Beispiel, wenn man einen Topf voll Wasser auf dem Ofen zum Kochen bringt. Es fließt ständig Wärme zu, aber die Temperatur des Wassers bleibt bei 100 °C (oder wie die Siedetemperatur auf Ihrer Höhe lauten mag). Die zweite Art von Beispiel liegt vor, wenn das System an der Umwelt Arbeit verrichtet, um die als Wärme zugeführte Energie zu kompensieren. Sie könnten zum Beispiel ein Gas in einem Zylinder mit einer Flamme darunter haben und den Kolben schnell genug herauskommen lassen, sodass die Temperatur des Gases sogar abnimmt.

Aufgabe 1.28 Nehmen wir an, wir hätten 200 g Wasser, anfangs bei 20 °C. Dann beträgt die Gesamtenergie, die man benötigt, um es auf 100° zu bringen, (200)(80) Kalorien oder 67.000 J. Die Mikrowellen pumpen 600 J pro Sekunde hinein, sodass die benötigte Gesamtzeit etwa (67.000 J)/(600 J/s) = 110 Sekunden, also etwa zwei Minuten, betragen sollte. (Das entspricht in etwa meiner Erfahrung.)

In diesem Vorgang ist keine Wärme involviert, weil Wärmefluss ein spontaner Energiefluss von einem heißen zu einem kalten Objekt ist. In diesem Fall gibt es kein heißeres Objekt, von dem aus Wärme ins Wasser fließt. (Wenn überhaupt, so fließt Wärme aus dem Wasser *heraus* und in die Tasse und die umgebende Luft hinein.) Der Energietransfer vom Magnetron ins Wasser wird als elektromagnetische *Arbeit* klassifiziert.

Aufgabe 1.29 Die Temperaturzunahme des Wassers um 5° benötigt Energiezufuhr: genauer gesagt 5 Kalorien pro Gramm oder 1000 Kalorien insgesamt (4200 J). Diese Energie *könnte* als Wärme ins System gelangt sein oder auch als Arbeit, zum Beispiel, indem jemand das Wasser kräftig rührt oder schüttelt. Somit lautet die Antwort, dass ich *nichts* darüber sagen kann, wie viel Wärme dem Wasser zugeführt wurde. (Wahrscheinlich betrug die Wärmemenge, die hinzugefügt wurde, nicht mehr als 1000 Kalorien, weil es keinen einfachen Weg für das Wasser gibt, Energie durch das Verrichten von Arbeit zu *verlieren*. Aber das ist nicht unmöglich und sicherlich durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik erlaubt.)

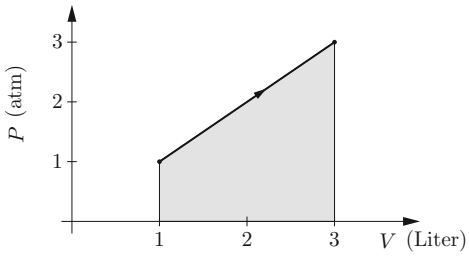
Aufgabe 1.30 Für dieses Experiment habe ich in etwa 30 Gramm Wasser in einer 0,33-Liter-Plastikflasche verwendet, die klein genug war, dass ich sie zum raschen Schütteln zwischen Daumen und Fingern halten konnte. Ich konnte sie etwa viermal pro Sekunde hin- und herschütteln, wobei das Wasser sich pro jedem halben Schüttelvorgang um etwa 30 cm bewegte, also insgesamt etwa 2,5 m pro Sekunde. Verwende ich die mittlere Geschwindigkeit des Wassers, um die kinetische Energie zu berechnen, die in Wärmeenergie verwandelt wird, sage ich pro halbem Schüttelvorgang

$$mc\,\Delta T = \frac{1}{2}mv^2 \qquad \text{bzw.} \qquad \Delta T = \frac{v^2}{2c} = \frac{1}{2(4200\,\mathrm{J/kg{\cdot}°C})}\left(\frac{0{,}3\,\mathrm{m}}{0{,}125\,\mathrm{s}}\right)^2 = 0{,}00069\,°\mathrm{C}$$

vorher. Bei 8 halben Schüttelvorgängen pro Sekunde wird die Temperaturzunahme nach einer Minute dann etwa 0,3 °C betragen. Was ich in der Realität in drei Wiederholungen des Experiments gefunden habe, war eine ziemlich konsistente Temperaturzunahme von 1,0 °C pro Minute. Meine theoretische Berechnung könnte aber etwas zu niedrig liegen, weil ich nur die mittlere Geschwindigkeit des Wassers verwendet habe und vielleicht die Maximalgeschwindigkeit hätte verwenden sollen. Zur Kontrolle habe ich auch ausprobiert, was passiert, wenn ich die Flasche einfach für ein paar Minuten in meiner Hand halte, und dies führte auf eine Temperaturzunahme von etwa 0,3 bis 0,5 °C pro Minute einfach aufgrund der Wärme meiner Finger. Um das Experiment genauer durchzuführen, wäre es vermutlich am besten, ein wenig mehr Wasser zu verwenden, Handschuhe zu tragen oder das System auf irgendeine andere Weise von der Wärme meiner Finger zu isolieren. Aber ich habe bereits gezeigt, dass kinetische Energie in thermische Energie umgewandelt werden kann, was zu einer Temperaturzunahme der erwarteten Größenordnung führt.

Aufgabe 1.31 (Expansion von Helium: ein Beispiel)

(a)



(b) Die Arbeit ist die negative Fläche unterhalb der Kurve (schattiert). Die einfachste Weise, diese Fläche zu berechnen, besteht darin, zu beobachten, dass der mittlere Druck während dieses Prozesses 2 atm ist, somit also

$$W = -\overline{P}\,\Delta V = -(2\,\mathrm{atm})(2\,\mathrm{Liter}) \approx -(2\cdot 10^5\,\mathrm{Pa})(2\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3) = -400\,\mathrm{J}\,.$$

Das Minuszeichen signalisiert, dass 400 J Arbeit vom Gas an seiner Umwelt verrichtet werden.

(c) Jedes Heliumatom hat drei Freiheitsgrade, somit beträgt die thermische Energie des Heliums zu jedem Zeitpunkt $U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}PV$. Die Energieänderung bei diesem Prozess lautet

$$\begin{aligned}\Delta U &= \frac{3}{2}\big[P_\mathrm{f}V_\mathrm{f} - P_\mathrm{i}V_\mathrm{i}\big] = \frac{3}{2}\big[(3\,\mathrm{atm})(3\,\mathrm{Liter}) - (1\,\mathrm{atm})(1\,\mathrm{Liter})\big]\\ &= 12\,\mathrm{Liter}\cdot\mathrm{atm} = 1200\,\mathrm{J}\,.\end{aligned}$$

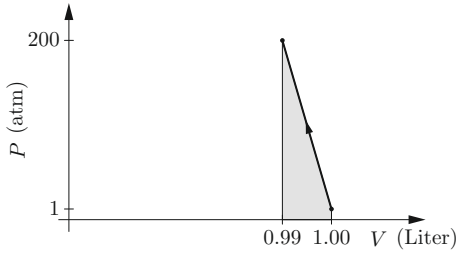
(d) Nach dem ersten Hauptsatz gilt

$$Q = \Delta U - W = 1200\,\mathrm{J} - (-400\,\mathrm{J}) = 1600\,\mathrm{J}\,.$$

Diese Wärmemenge gelangt in das Gas *hinein*.

(e) Um eine solche Zunahme des Drucks (und der Temperatur) bei der Expansion des Gases zu bekommen, müssen Sie Wärme zur Verfügung stellen, zum Beispiel, indem Sie eine Flamme unter den Zylinder halten und den Kolben langsam genug herauskommen lassen, damit der Druck wie gewünscht zunimmt.

Aufgabe 1.32 (Kompression von Wasser)



Ich habe die PV-Kurve nur deswegen als eine gerade Linie gezeichnet, weil dies die einfachste plausible Gestalt ist; vermutlich sollte sie leicht konvex sein, um zu zeigen, dass es immer schwieriger wird, das Wasser zu komprimieren, je mehr Sie es komprimieren. Jedenfalls beträgt der mittlere Druck während dieses Vorgangs *etwa* 100 atm, somit lautet die am Wasser verrichtete Arbeit

$$W \approx -\overline{P}\,\Delta V = -(100\,\mathrm{atm})(-0{,}01\ \mathrm{Liter}) = 1\ \mathrm{Liter}\cdot\mathrm{atm} = 100\,\mathrm{J}\,.$$

Das ist die gleiche Arbeit, die Sie verrichten würden, wenn Sie ein 10 kg schweres Objekt einen Meter hochheben (zum Beispiel eine schwere Tüte voller Lebensmittel, die Sie vom Fußboden auf den Tisch heben). Angesichts der enormen Drücke hätten Sie vielleicht gedacht, dass die Arbeit viel größer ist. Arbeit beinhaltet aber nicht nur Kraft, sondern auch Verschiebung, und die Verschiebung (Volumenänderung) ist hier sehr klein.

Aufgabe 1.33 Die am Gas verrichtete Arbeit ist positiv, wenn das Volumen abnimmt (Schritt C), negativ, wenn das Volumen zunimmt (Schritt A), und null, wenn das Volumen konstant bleibt (Schritt B). Die während des gesamten Kreisprozesses netto verrichtete Arbeit ist positiv, da der mittlere Druck in Schritt C höher als in Schritt A ist. Um das Vorzeichen der Energieänderung zu bestimmen, beachten Sie, dass bei einem idealen Gas $U = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}PV$ gilt; somit signalisiert jede Zunahme von P *oder* V eine Zunahme von U. Somit nimmt die Energie in den Schritten A und B zu, nimmt aber in Schritt C ab. Bei einem ganzen Umlauf darf sich die Energie nicht ändern, da sich P und V beide nicht ändern. Um das Vorzeichen von Q in jedem Schritt zu bestimmen, verwenden Sie einfach den ersten Hauptsatz: $Q = \Delta U - W$. Hier sind die Ergebnisse in tabellarischer Form:

	W	ΔU	Q
Schritt A:	$-$	$+$	$+$
Schritt B:	0	$+$	$+$
Schritt C:	$+$	$-$	$-$
Gesamtkreislauf:	$+$	0	$-$

Offensichtlich ist das Nettoergebnis des Kreisprozesses, dass Energie als Arbeit absorbiert und als Wärme emittiert wird. Weiterhin könnte die in Schritt C emittierte Wärme an einen anderen Ort als den der Wärmequelle in den Schritten A und B gehen, somit könnte diese „Maschine“ Wärme herumbewegen. Ähnliche Kreisprozesse können als Kältemaschinen agieren (siehe Kapitel 4), aber dieser spezielle Kreislauf würde keine praktische Kältemaschine ergeben, weil die Absorption der Wärme nicht immer bei einer niedrigeren Temperatur als die Emission von Wärme stattfindet.

Aufgabe 1.34 Es ist am einfachsten, zunächst die in jedem Schritt verrichtete Arbeit zu berechnen, indem wir $W = -P\,\Delta V$ verwenden. In den Schritten A und C wird keine Arbeit verrichtet, weil sich das Volumen nicht ändert; in den Schritten B und D ist der Druck konstant, also brauchen wir kein Integral hinzuschreiben. So lautet zum Beispiel die im Schritt D am Gas verrichtete Arbeit $+P_1(V_2 - V_1)$.

Da jedes Molekül fünf Freiheitsgrade hat, beträgt die thermische Energie des Gases an jedem Punkt $U = \frac{5}{2}NkT = \frac{5}{2}PV$. Somit lautet ΔU in jedem Schritt $\frac{5}{2}(P_\mathrm{f}V_\mathrm{f} - P_\mathrm{i}V_\mathrm{i})$, wobei f für final und i für initial steht. Zum Beispiel ist im Schritt D $\Delta U = -\frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1)$.

Die dem Gas in jedem Schritt zugeführte Wärme lautet einfach $Q = \Delta U - W$. Somit haben wir, wieder im Schritt D, $Q = -\frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1) - P_1(V_2 - V_1) = -\frac{7}{2}P_1(V_2 - V_1)$.

Hier ist eine Tabelle mit Werten für alle vier Schritte, die auf diese Weise berechnet wurden:

	W	ΔU	Q
Schritt A:	0	$\frac{5}{2}V_1(P_2 - P_1)$	$\frac{5}{2}V_1(P_2 - P_1)$
Schritt B:	$-P_2(V_2 - V_1)$	$\frac{5}{2}P_2(V_2 - V_1)$	$\frac{7}{2}P_2(V_2 - V_1)$
Schritt C:	0	$-\frac{5}{2}V_2(P_2 - P_1)$	$-\frac{5}{2}V_2(P_2 - P_1)$
Schritt D:	$P_1(V_2 - V_1)$	$-\frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1)$	$-\frac{7}{2}P_1(V_2 - V_1)$
Gesamtkreisprozess:	$-(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$	0	$(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$

Die Einträge in der letzten Zeile habe ich bekommen, indem ich alle Spalten aufaddiert und das Ergebnis so weit wie möglich vereinfacht habe.

Was in Wirklichkeit passiert, muss in etwa so ausschauen: In Schritt A halten wir den Kolben fest, führen aber Wärme zu (etwa mittels einer Flamme); in Schritt B lassen wir den Kolben herauskommen und führen weiter Wärme mit einer solchen Rate zu, dass der Druck konstant bleibt; in Schritt C halten wir den Kolben fest, führen aber Wärme ab, zum Beispiel, indem wir das ganze Ding in ein Eisbad stecken; und in Schritt D drücken wir den Kolben hinein, während wir weiter Wärme abführen, sodass der Druck wieder konstant bleibt.

Die am Gas während des gesamten Kreislaufs verrichtete Nettoarbeit ist negativ; mit anderen Worten ist die *vom Gas verrichtete* Arbeit positiv. Das ist wie erwartet, weil der Druck bei der Expansion des Gases höher ist als bei seiner Kompression. Beachten Sie, dass die Nettoarbeit die negative von dem rechteckigen Prozess umschlossene Fläche im Diagramm ist. Die Nettoenergieänderung des Gases ist null, so wie es sein muss: Der Zustand des Gases (wie er von seinem Druck und Volumen bestimmt wird) ist am Ende des Kreislaufs der gleiche wie zu Beginn. Somit muss die Nettowärme, die ins Gas gelangt, gleich der negativen verrichteten Arbeit sein, und so ist es auch. Insgesamt führt diese Prozedur auf eine Nettokonversion von zugeführter Wärme in abgeführte Arbeit.

Aufgabe 1.35 Eliminieren wir T in Gleichung 1.39 mit dem idealen Gasgesetz, so bekommen wir

$$V\left(\frac{PV}{Nk}\right)^{f/2} = \text{konstant}\,.$$

Potenzieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit $2/f$, so bekommen wir

$$P \cdot V^{\left(1+\frac{f}{2}\right)\cdot\frac{2}{f}} = Nk \cdot (\text{konstant})^{2/f}\,.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist einfach eine neue Konstante, wohingegen der Exponent von V gleich $\frac{2}{f} + 1 = (2+f)/f = \gamma$ ist, das ist der Adiabatenexponent. Somit gilt während der adiabatischen Expansion oder Kompression eines idealen Gases

$$P \cdot V^{\gamma} = \text{konstant}\,.$$

Aufgabe 1.36 (Aufpumpen eines Fahrradschlauchs)

(a) Aus Gleichung 1.40 (in der letzten Aufgabe hergeleitet) erhalten wir

$$P_\mathrm{f} V_\mathrm{f}^{\gamma} = P_\mathrm{i} V_\mathrm{i}^{\gamma} \qquad \text{bzw.} \qquad V_\mathrm{f} = V_\mathrm{i} \cdot \left(\frac{P_\mathrm{i}}{P_\mathrm{f}}\right)^{1/\gamma} = (1\ \text{Liter})\left(\frac{1\ \text{atm}}{7\ \text{atm}}\right)^{5/7} = 0{,}25\ \text{Liter}\,,$$

wobei i und f für initial und final stehen; ich habe $\gamma = 7/5$ für Luft gesetzt, weil sie bei normalen Temperaturen 5 Freiheitsgrade pro Molekül hat.

(b) Der Druck lautet als Funktion des Volumens $P = \text{Konstante}/V^{\gamma}$, wobei die Konstante aus den Anfangsbedingungen zu $P_\mathrm{i} V_\mathrm{i}^{\gamma}$ ausgewertet werden kann. Die verrichtete Arbeit lautet dann

$$\begin{aligned} W &= -\int P\,\mathrm{d}V = -P_\mathrm{i} V_\mathrm{i}^{\gamma} \int_{V_\mathrm{i}}^{V_\mathrm{f}} V^{-\gamma}\,\mathrm{d}V = -P_\mathrm{i} V_\mathrm{i}^{\gamma} \left(\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}\right)\Bigg|_{V_\mathrm{i}}^{V_\mathrm{f}} \\ &= \frac{P_\mathrm{i} V_\mathrm{i}^{\gamma}}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_\mathrm{f}^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_\mathrm{i}^{\gamma-1}}\right) = \frac{P_\mathrm{i} V_\mathrm{i}}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_\mathrm{i}}{V_\mathrm{f}}\right)^{\gamma-1} - 1\right] \\ &= \frac{1\ \text{Liter}\cdot\text{atm}}{2/5}\left[(4{,}0)^{2/5} - 1\right] = 1{,}86\ \text{Liter}\cdot\text{atm} = 188\,\text{J}\,. \end{aligned}$$

(c) Mit Gleichung 1.39 können wir $V_\mathrm{f} T_\mathrm{f}^{f/2} = V_\mathrm{i} T_\mathrm{i}^{f/2}$ schreiben bzw.

$$T_\mathrm{f} = T_\mathrm{i} \cdot \left(\frac{V_\mathrm{i}}{V_\mathrm{f}}\right)^{2/f} = (300\,\text{K})\left(\frac{1\ \text{Liter}}{0{,}25\ \text{Liter}}\right)^{2/5} = (300\,\text{K})(1{,}74) \approx 520\,\text{K}\,.$$

Aufgabe 1.37 Mit Gleichung 1.39 können wir $V_\mathrm{f} T_\mathrm{f}^{f/2} = V_\mathrm{i} T_\mathrm{i}^{f/2}$ schreiben, wobei i für den initialen (Anfangs-)Zustand steht und f für den finalen (End-)Zustand. Ich werde eine Anfangstemperatur von 300 K und $f = 5$ für Luft annehmen. Auflösen nach T_f gibt dann

$$T_\mathrm{f} = T_\mathrm{i} \cdot \left(\frac{V_\mathrm{i}}{V_\mathrm{f}}\right)^{2/f} = (300\,\text{K})(20)^{2/5} = (300\,\text{K})(3{,}31) \approx 1000\,\text{K}\,.$$

Das ist vermutlich heiß genug, um den Treibstoff bei der Injektion sofort zu entzünden, ohne eine Zündkerze zu verwenden.

Aufgabe 1.38 Da die Blasen alle die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten und alle beim gleichen Druck enden, sagt uns das ideale Gasgesetz, dass die Blase mit der höheren Temperatur an der Oberfläche auch das größere Volumen hat: $V = NkT/P$. Und die mit der höheren Temperatur ist zugleich die mit dem größeren Energiegehalt; wegen des Gleichverteilungssatzes gilt $U = NfkT/2$. Also lautet die Frage, welche Blase an der Oberfläche mehr Energie hat. Da beide Blasen expandieren, verlieren sie beide Energie, da sie Arbeit am umgebenden Wasser verrichten. Offensichtlich absorbiert Blase B Wärme, um diese verlorene Energie zu ersetzen, und verbleibt somit bei der Anfangstemperatur. Da Blase A keine Wärme absorbiert, nimmt ihre Energie ab. Damit endet Blase B (die Wärme absorbiert) bei der höheren Temperatur und hat somit das größere Volumen.

Aufgabe 1.39 (Kompressionsmodul und Schallgeschwindigkeit)

(a) Bei einer isothermen Kompression gilt nach dem idealen Gasgesetz

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\frac{NkT}{V} = -\frac{NkT}{V^2}\,,$$

und somit beträgt der isotherme Kompressionsmodul

$$B_{\text{isotherm}} = -V\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \frac{NkT}{V} = P\,.$$

Während einer adiabatischen Kompression genügt der Druck eines idealen Gases hingegen $PV^\gamma = C$ mit irgendeiner Konstante C. Das impliziert

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\frac{C}{V^\gamma} = -\gamma\frac{C}{V^{\gamma+1}}\,,$$

und somit

$$B_{\text{adiabatisch}} = -V\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \gamma\frac{C}{V^\gamma} = \gamma P\,.$$

Da γ immer größer als 1 ist, ist der adiabatische Kompressionsmodul immer größer als der isotherme Kompressionsmodul. Das macht Sinn, weil es schwieriger ist, ein Gas adiabatisch und nicht isotherm zu komprimieren, da seine Temperatur zunimmt.

(b) Schall breitet sich normalerweise *viel* schneller als Wärme aus, somit gibt es keine Möglichkeit, dass Wärme zwischen den komprimierten und expandierten Regionen der Schallwelle schnell genug hin- und herfließen könnte, sodass es zu irgendeinem Temperaturausgleich kommt. Wir können diese Kompressionen daher als näherungsweise adiabatisch ohne signifikanten Wärmefluss behandeln.

(c) Sei m die durchschnittliche Masse eines Gasmoleküls. Dann beträgt die Dichte ρ nach dem idealen Gasgesetz $Nm/V = mP/kT$. Die Schallgeschwindigkeit lautet daher

$$c_\mathrm{s} = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{mP/kT}} = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}\,,$$

wobei M die molare Masse des Gases ist. Dieses Ergebnis ist dasselbe wie Gleichung 1.21 für die rms-Geschwindigkeit der Gasmoleküle, außer dass die 3 hier durch γ ersetzt wird. Mit anderen Worten ist die Schallgeschwindigkeit geringer als die molekulare rms-Geschwindigkeit, und zwar um einen Faktor $\sqrt{3/\gamma}$. (Beachten Sie, dass γ immer zwischen 1 und 5/3 liegt und für ein monoatomares Gas am

größten ist.) Dieses Ergebnis macht Sinn: Die Schallwelle wird von den Molekülen getragen, und somit sollte ihre Geschwindigkeit mit der mittleren molekularen Geschwindigkeit vergleichbar sein, aber definitiv nicht schneller. Numerisch ergibt sich für Luft bei Raumtemperatur

$$c_s = \sqrt{\frac{1{,}4(8{,}31\,\mathrm{J/K})(300\,\mathrm{K})}{0{,}029\,\mathrm{kg}}} = 347\,\mathrm{m/s}\,.$$

(d) In großer Höhe ist der Luftdruck geringer als auf Meereshöhe. Aber das Ergebnis von Teil (c) zeigt, dass bei einem idealen Gas die Schallgeschwindigkeit vom Druck unabhängig ist – sie hängt nur von der Temperatur ab. (Sowohl B als auch ρ sind proportional zum Druck, aber diese Abhängigkeit fällt im Verhältnis B/ρ heraus.) Wenn die Umgebung Ihren Dudelsack verstimmt, so muss die Temperatur, aber nicht der niedrigere Luftdruck hinter dem Effekt stehen. Das Konzert, auf das ich mich beziehe, war in einem beheizten Saal, also sollte es auch keinen merklichen Effekt aufgrund der Temperatur geben. Auf jeden Fall konnte der Musiker seinen Dudelsack perfekt stimmen und die Vorstellung war grandios.

Aufgabe 1.40 (Der trockenadiabatische Temperaturgradient)

(a) Beginnen wir mit dem ersten Hauptsatz und setzen wir $Q = 0$, so folgt

$$\mathrm{d}U = Q + W = W = -P\,\mathrm{d}V\,.$$

In einem idealen Gas ist $U = \frac{f}{2}NkT$, somit

$$\frac{f}{2}Nk\,\mathrm{d}T = -P\,\mathrm{d}V\,. \tag{1.35}$$

In dieser Gleichung gibt es drei Unbekannte – T, V und P. Hier wollen wir V zugunsten von T und P eliminieren. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, besteht darin, mit dem idealen Gasgesetz zu beginnen und eine kleine Änderung auf beiden Seiten der Gleichung zu betrachten:

$$\mathrm{d}(PV) = Nk\,\mathrm{d}T\,.$$

Die linke Seite lautet aufgrund der Produktregel $P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P$, somit haben wir

$$P\,\mathrm{d}V = Nk\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P = Nk\,\mathrm{d}T - \frac{NkT}{P}\,\mathrm{d}P\,,$$

wobei ich im letzten Schritt wieder das ideale Gasgesetz verwendet habe. Damit wird Gleichung (1.35) zu

$$\frac{f}{2}Nk\,\mathrm{d}T = -Nk\,\mathrm{d}T + \frac{NkT}{P}\,\mathrm{d}P\,.$$

Kürzen wir Nk und sammeln wir Ausdrücke, so erhalten wir

$$\frac{f+2}{2}\,\mathrm{d}T = \frac{T}{P}\,\mathrm{d}P \qquad \text{oder} \qquad \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P} = \frac{2}{f+2}\frac{T}{P}\,.$$

(Sie können diese Differentialgleichung auch aus den Lösungen für T und P als Funktion von V gewinnen [Gleichungen 1.39 und 1.40.])

(b) Man kann das Ergebnis von Teil (a) wie folgt schreiben:

$$\mathrm{d}T = \frac{2}{f+2}\frac{T}{P}\,\mathrm{d}P\,;$$

das ist die Änderung der Temperatur bei einer infinitesimalen adiabatischen Druckänderung $\mathrm{d}P$. Kommt es zu dieser Änderung, weil die Luftmasse um eine Strecke $\mathrm{d}z$ aufsteigt, und sind die vertikalen Kräfte während des ganzen Vorgangs im Gleichgewicht, so besagt die Lösung von Aufgabe 1.16 (b), dass

$$\mathrm{d}P = -\frac{mg}{kT}P\,\mathrm{d}z\,,$$

wobei m die mittlere Masse eines Luftmoleküls ist. Somit beträgt die Temperaturänderung

$$\mathrm{d}T = -\frac{2}{f+2}\frac{T}{P}\frac{mg}{kT}P\,\mathrm{d}z = -\frac{2}{f+2}\frac{mg}{k}\,\mathrm{d}z\,,$$

und der Temperaturgradient lautet

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -\frac{2}{f+2}\frac{mg}{k} = -\frac{2}{f+2}\frac{Mg}{R}\,,$$

wobei M die molare Masse der Luft ist, 29 g/mol. Setzen wir $f = 5$ und $g = 9{,}8\,\mathrm{N/kg}$ ein, so ergibt sich der numerische Wert zu

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -\frac{2}{7}\frac{(0{,}029\,\mathrm{kg})(9{,}8\,\mathrm{N/kg})}{8{,}315\,\mathrm{J/mol\cdot K}} = -0{,}0098\,\mathrm{K/m} = -9{,}8\,\mathrm{K/km}\,.$$

Aufgabe 1.41 (Messung einer Wärmekapazität)

(a) Die vom Wasser aufgenommene Wärme lautet

$$m_\mathrm{w}c_\mathrm{w}(\Delta T)_\mathrm{w} = (250\,\mathrm{g})(4{,}186\,\mathrm{J/g\cdot{}^\circ C})(4\,{}^\circ\mathrm{C}) = 4186\,\mathrm{J}\,.$$

(b) Die vom Metall verlorene Wärme muss gleich 4186 J sein, der vom Wasser aufgenommenen Wärme, weil es sonst keine anderen Energieübertragungen gibt und die Energie erhalten ist.

(c) Die Wärmekapazität des Metallstücks muss daher gleich

$$C_\mathrm{m} = \frac{Q}{\Delta T_\mathrm{m}} = \frac{-4186\,\mathrm{J}}{-76\,{}^\circ\mathrm{C}} = 55\,\mathrm{J/{}^\circ C}$$

sein.

(d) Die spezifische Wärme ist die Wärmekapazität pro Einheitsmasse,

$$c_\mathrm{m} = \frac{C_\mathrm{m}}{m_\mathrm{m}} = \frac{55\,\mathrm{J/{}^\circ C}}{100\,\mathrm{g}} = 0{,}55\,\mathrm{J/g\cdot{}^\circ C}\,.$$

Aufgabe 1.42 Die vom Wasser verlorene Wärme sollte in etwa der von den Nudeln aufgenommenen Wärme entsprechen. Somit gilt

$$m_\mathrm{w} c_\mathrm{w}(T_\mathrm{w} - T_\mathrm{f}) = m_\mathrm{p} c_\mathrm{p}(T_\mathrm{f} - T_\mathrm{p})\,,$$

wobei w für Wasser steht, p für Pasta und f für die gemeinsame Endtemperatur. Lösen wir nach T_f auf, so ergibt sich

$$\begin{aligned} T_\mathrm{f} &= \frac{m_\mathrm{w} c_\mathrm{w} T_\mathrm{w} + m_\mathrm{p} c_\mathrm{p} T_\mathrm{p}}{m_\mathrm{w} c_\mathrm{w} + m_\mathrm{p} c_\mathrm{p}} \\ &= \frac{(1500\,\mathrm{g})(4{,}186\,\mathrm{J/g\cdot °C})(100\,°\mathrm{C}) + (340\,\mathrm{g})(1{,}8\,\mathrm{J/g\cdot °C})(25\,°\mathrm{C})}{(1500\,\mathrm{g})(4{,}186\,\mathrm{J/g\cdot °C}) + (340\,\mathrm{g})(1{,}8\,\mathrm{J/g\cdot °C})} = 93{,}3\,°\mathrm{C}\,. \end{aligned}$$

Wir würden also erwarten, dass die Wassertemperatur um fast 7 °C fällt, falls wir annehmen, dass sich das Gleichgewicht schneller einstellt, als der Ofen irgendeine signifikante zusätzliche Wärme liefern kann. Um zu verhindern, dass die Wassertemperatur so stark abfällt, sollte man vernünftigerweise einen größeren Wassertopf verwenden.

Aufgabe 1.43 Angenommen, wir haben 18 g Wasser, was genau ein Mol ergibt. Die Gesamtwärmekapazität beträgt $18 \cdot 4{,}186\,\mathrm{J/K}$, somit lautet die Wärmekapazität pro Molekül

$$\frac{C}{N} = \frac{18 \cdot 4{,}186\,\mathrm{J/K}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}25 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{J/K} = 9{,}07k\,.$$

Wäre die gesamte thermische Energie in quadratischen Freiheitsgraden gespeichert, würde jeder eine Wärmekapazität von $k/2$ bekommen und es gäbe 18 Freiheitsgrade pro Molekül – eine unwahrscheinlich große Zahl. In Wirklichkeit ist ein guter Teil der thermischen Energie in der Energie der intermolekularen Wechselwirkungen gespeichert und diese Energien sind keine quadratischen Funktionen des Ortes.

Aufgabe 1.44 Die Wärmekapazität eines Mols eines monoatomaren Gases (bei konstantem *Druck*) sollte gleich $\frac{5}{2}R = 20{,}8\,\mathrm{J/K}$ sein; schaue ich mir die Tabelle an, so sehe ich, dass diese Vorhersage für alle aufgeführten monoatomaren Gase, Ar, H, He und Ne, ziemlich exakt ist. Bei einem diatomaren Gas mit zwei Rotationsfreiheitsgraden, aber keinen Schwingungen, sollte C_P gleich $\frac{7}{2}R = 29{,}1\,\mathrm{J/K}$ sein; diese Vorhersage ist für CO und N_2 ganz nahe dran, aber ein klein wenig zu hoch für H_2, ein klein wenig zu niedrig für O_2 und deutlich zu niedrig für Cl_2. Das lineare polyatomare Molekül CO_2 sollte auch zwei Rotationsfreiheitsgrade haben, aber sein C_P von 37,1 J/K deutet an, dass auch ein wenig Schwingung aktiv ist, vermutlich ein „Flattern“, das die Bindungen nicht wirklich dehnt. Die anderen polyatomaren Gase sollten C_P-Werte von mindestens $\frac{8}{2}R = 33{,}3\,\mathrm{J/K}$ aufweisen, zuzüglich aller weiteren Beiträge aus Schwingungsmoden. Wasser kommt unter den aufgeführten Stoffen der Vorhersage aus reiner Rotation am nächsten, gefolgt von Ammoniak (NH_3) und dann Methan (CH_4). Die größeren Kohlenwasserstoffe, Ethan und Propan, haben offensichtlich sogar bei Raumtemperatur ziemlich viel Schwingungsenergie.

Für ein Mol eines elementaren Festkörpers sagt der Gleichverteilungssatz $C_P = 3R = 24{,}9\,\mathrm{J/K}$ vorher, unter der Annahme, dass alle Schwingungsmoden aktiv sind. Hinzu kommen Korrekturen aufgrund des kleinen Unterschieds zwischen C_P und C_V. Aluminium, Kupfer, Eisen und Blei erfüllen diese Vorhersage alle recht gut, wobei die kleinen

Abweichungen leicht im Sinne von Abbildung 1.14 verstanden werden können. Diamant und Graphit stellen signifikante Anomalien dar: Ihre Wärmekapazitäten sind viel niedriger, was andeutet, dass viele ihrer Schwingungsfreiheitsgrade bei Raumtemperatur noch ausgefroren sind. Feste chemische Verbindungen haben mehr Atome pro Mol und daher größere molare Wärmekapazitäten. Sowohl NaCl als auch $CaCl_2$ haben offensichtlich alle Freiheitsgrade aktiviert, aber die C_P-Werte der etwas komplizierteren Verbindungen sind alle ein wenig niedriger als man erwarten könnte, was anzeigt, dass mindestens einige der Bindungen zu steif sind, um bei Raumtemperatur leicht schwingen zu können. Das extremste Beispiel ist Glukose, die eine Wärmekapazität von etwa 500 J/K aufweisen würde, wenn alle Schwingungsmoden aktiv wären.

Für Flüssigkeiten können wir keine genauen Vorhersagen machen, aber beachten Sie, dass die Wärmekapazität von Quecksilber nicht viel größer ist, als wir für ein Metall vorhersagen würden; hingegen sind die molaren Wärmekapazitäten von Wasser und Ethanol deutlich größer als erwartet.

Aufgabe 1.45 (Einüben von partiellen Ableitungen)

(a) Ausgehend von $w = xy$ und $x = yz$ bekomme ich $w = y^2 z$ und auch $w = x^2/z$.

(b) Um $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}x)_y$ zu berechnen, sollte man mit einem Ausdruck für w starten, der nur von x und y abhängt – in diesem Fall $w = xy$. Wenn ich y als Konstante auffasse, bekomme ich $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}x)_y = y$. Auf der anderen Seite sollte man mit der Formel $w = x^2/z$ beginnen, um $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}x)_z$ zu berechnen; dann sieht man leicht, dass $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}x)_z = 2x/z$. Da $y \neq 2x/z$ ist, sind diese partiellen Ableitungen nicht gleich. (Stattdessen ist $y = x/z$.)

(c) Aus $w = xy$ kann man auch ersehen, dass $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}y)_x = x$. Auf der anderen Seite bekommt man aus $w = y^2 z$, dass $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}y)_z = 2yz = 2x$. Somit sind diese partiellen Ableitungen auch nicht gleich. Schließlich folgt aus $w = x^2/z$, dass $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}z)_x = -x^2/z^2$, wohingegen $w = y^2 z$ impliziert, dass $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}z)_y = y^2 = +x^2/z^2$, also wieder ungleich.

Aufgabe 1.46 (Kompressibilität und allgemeine P-V-T-Beziehungen)

(a) Bei einer thermischen Ausdehnung bei festem Druck gilt

$$\mathrm{d}V_1 = \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_P \mathrm{d}T = \beta V\,\mathrm{d}T\,,$$

wobei β der thermische Ausdehnungskoeffizient ist; $\beta = (1/V)(\mathrm{d}V/\mathrm{d}T)_P$.

(b) Bei einem Kompressionsvorgang bei fester Temperatur haben wir

$$\mathrm{d}V_2 = \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P}\right)_T \mathrm{d}P = -\kappa_T V\,\mathrm{d}P\,,$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist.

(c) Sollen diese beiden Prozesse auf eine verschwindende Nettoänderung des Volumens führen, so ist $\mathrm{d}V_2 = -\mathrm{d}V_1$ und somit

$$-\kappa_T V\,\mathrm{d}P = -\beta V\,\mathrm{d}T \qquad \text{bzw.} \qquad \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T} = -\frac{(\mathrm{d}V/\mathrm{d}T)_P}{(\mathrm{d}V/\mathrm{d}P)_T}\,,$$

wobei ich im letzten Schritt die Definitionen von β und κ_T verwendet habe.

(d) In einem idealen Gas gilt

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{NkT}{P}\right) = \frac{1}{V}\frac{Nk}{P} = \frac{1}{T}\,;$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P}\right)_T = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}P}\left(\frac{NkT}{P}\right) = -\frac{1}{V}\left(-\frac{NkT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}\,;$$
$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{NkT}{V}\right) = \frac{Nk}{V} = \frac{P}{T}\,.$$

Somit ist in der Tat $(\mathrm{d}P/\mathrm{d}T)_V = \beta/\kappa_T$.

(e) Behandeln wir die Temperaturänderung als näherungsweise infinitesimal, ist die nötige Druckänderung bei Wasser

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_V \mathrm{d}T = \frac{\beta}{\kappa_T}\,\mathrm{d}T = \frac{2{,}57\cdot 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}}{4{,}52\cdot 10^{-10}\,\mathrm{Pa}^{-1}}(10\,\mathrm{K}) = 5{,}69\cdot 10^{6}\,\mathrm{Pa} = 56\,\mathrm{atm}\,.$$

In ähnlicher Weise gilt für Quecksilber

$$\mathrm{d}P = \frac{\beta}{\kappa_T}\,\mathrm{d}T = \frac{1{,}81\cdot 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}}{4{,}04\cdot 10^{-11}\,\mathrm{Pa}^{-1}}(10\,\mathrm{K}) = 4{,}48\cdot 10^{7}\,\mathrm{Pa} = 440\,\mathrm{atm}\,.$$

Um C_V zu messen, müssten wir das Volumen festhalten, während wir die Temperatur um mindestens ein paar Grad erhöhen. Wie eben gezeigt, braucht man dazu ziemlich hohe Drücke, für die wir aufwendige Apparaturen benötigen würden (teuer und für einen Amateur wie mich gefährlich). Ich würde somit viel lieber bei normalem Luftdruck bleiben und einfach C_P messen.

Aufgabe 1.47 Die Wärmemenge, die ich aus dem Tee entfernen möchte, beträgt

$$Q = (200\,\mathrm{g})(1\,\mathrm{cal/g\cdot{}^\circ C})(35\,{}^\circ\mathrm{C}) = 7000\,\mathrm{cal}\,.$$

Diese Wärme gelangt in das Eis, heizt es auf 0 °C, bringt es zum Schmelzen und erwärmt das geschmolzene Wasser auf 65 °C. Beträgt die Eismasse m, dann gilt

$$Q = m(0{,}5\,\mathrm{cal/g\cdot{}^\circ C})(15\,{}^\circ\mathrm{C}) + m(80\,\mathrm{cal/g}) + m(1\,\mathrm{cal/g\cdot{}^\circ C})(65\,{}^\circ\mathrm{C})\,.$$

Löst man nach m auf, so kommt $m = 46\,\mathrm{g}$ heraus.

Aufgabe 1.48 Betrachten Sie ein $1\,\mathrm{m}^2$ großes Stück von schneebedecktem Boden, der von einem $1\,\mathrm{m}^3$ Eis bedeckt wird (eine gleiche Menge Luft ist da hineingemischt, aber wir können sie vernachlässigen). Das sind fast 1000 kg, wenn das Eis also schon bei 0 °C ist, würden 80 Millionen Kalorien oder 335 MJ benötigt, es zu schmelzen. Die direkte Sonneneinstrahlung auf dieses Stück Boden beträgt 1000 J/s, aber nur 10 %, also 100 J/s, werden absorbiert. Ein voller Tag Sonnenschein im späten Frühjahr würde vielleicht 8 Stunden oder etwa 30.000 Sekunden direkten Sonnenlichts entsprechen. Somit absorbiert der Schnee pro Tag etwa 3 MJ Sonnenenergie. Das bedeutet, dass es mehr als 100 Tage, oder 14 Wochen, dauern sollte, bis der Schnee schmilzt! Vermutlich nimmt der Schnee weitere Energie aus anderen Quellen wie der Luft und nahegelegenen Felsen oder Bäumen auf.

Aufgabe 1.49 Vernachlässigt man das Endvolumen des Wassers, so ist die von der kollabierenden Atmosphäre verrichtete Arbeit gerade PV, wobei V das Volumen der ursprünglichen 1,5 Mol Gas ist. Aber laut dem idealen Gasgesetz gilt

$$W = PV = nRT = (1{,}5\,\text{mol})(8{,}31\,\text{J/mol·K})(298\,\text{K}) = 3717\,\text{J} \approx 4\,\text{kJ}\,.$$

Somit kommen von den insgesamt 286 kJ produzierter Wärme nur etwa 4 kJ von der von der Atmosphäre verrichteten Arbeit. Die anderen 282 kJ müssen aus der inneren Energie des Systems kommen, vor allem aus chemischer Energie in den molekularen Bindungen.

Aufgabe 1.50 (Verbrennung von Methan)

(a) Laut der Tabelle aus Seite 443, Zeile 8, beträgt die Enthalpieänderung bei der *Bildung* von einem Mol Methan aus elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff −74,81 kJ; die Änderung der Enthalpie für die umgekehrte Reaktion ist somit +74,81 kJ.

(b) Aus der gleichen Tabelle bekommen wir, dass ΔH für die Bildung von einem Mol CO_2 −393,51 kJ ist (Zeile 14), wohingegen ΔH für die Bildung von zwei Mol H_2O-Dampf gleich $2 \cdot (-241{,}82\,\text{kJ}) = -483{,}64\,\text{kJ}$ ist (Seite 444).

(c) Stellen Sie sich vor, dass Sie das Mol Methan zunächst in elementaren Kohlenstoff und Wasserstoff verwandeln, dann diese Elemente sowie etwas Sauerstoff nehmen und sie in CO_2 und H_2O verwandeln. Die Gesamtänderung der Enthalpie in all diesen Schritten beträgt

$$\Delta H = +74{,}81\,\text{kJ} + (-393{,}51\,\text{kJ}) + (-483{,}64\,\text{kJ}) = -802{,}34\,\text{kJ}\,.$$

Die tatsächliche Reaktion findet nicht in dieser Abfolge statt, aber das Endergebnis ist dasselbe, somit muss die Nettoänderung der Enthalpie dieselbe sein: eine Abnahme von 802 kJ.

(d) Bei einem Prozess bei konstantem Druck, bei dem keine andere Arbeit verrichtet wird, ist die abgegebene Wärme exakt gleich der Abnahme der Enthalpie, in diesem Falle 802 kJ.

(e) Bei einem Prozess bei konstantem Druck gilt $\Delta U = \Delta H - P\,\Delta V$. Diese Reaktion startet mit 3 Mol Gas und endet mit 3 Mol Gas, somit ist ΔV (nach dem idealen Gasgesetz) ziemlich genau null. Damit ist ΔU gleich ΔH, nämlich −802 kJ. Wenn das H_2O aber als Flüssigkeit endet, sind die Dinge ein wenig interessanter. Dann ist das ΔH, um H_2O aus seinen elementaren Bestandteilen zu bilden, stattdessen $2 \cdot (-285{,}83\,\text{kJ}) = -571{,}66\,\text{kJ}$ (Seite 444), und die Rechnung in Teil (c) gibt ein Netto-ΔH von −890,36 kJ. Aber das Volumen des Systems nimmt substantiell ab, weil es mit drei Mol Gas beginnt und mit nur einem endet (wohingegen das Volumen der Flüssigkeit vernachlässigbar ist):

$$\Delta V = \frac{RT}{P}\Delta n = -\frac{2RT}{P}\,.$$

Die Änderung der Systemenergie lautet daher

$$\begin{aligned}\Delta U = \Delta H - P\,\Delta V = \Delta H + 2RT &= (-890{,}36\,\text{kJ}) + 2(8{,}315\,\text{J/K})(298\,\text{K})\\ &= -890{,}36\,\text{kJ} + 4{,}96\,\text{kJ} = -885{,}40\,\text{kJ}\,.\end{aligned}$$

Die abgegebene Wärme ist ein wenig *mehr* als die vom System verlorene Energie; der Unterschied kommt von der von der Atmosphäre verrichteten Arbeit, wenn sie das System auf ein kleineres Volumen komprimiert.

(f) Ein Mol Methan hat eine Masse von nur 16 g, aber zwei Mol O_2 haben eine Gesamtmasse von 64 g, was insgesamt 80 g = 0,080 kg für die Masse des Brennstoffs gibt, der die hier angegebene Reaktion erzeugt. Bestünde die Sonne zur Gänze aus solchem Brennstoff im richtigen Verhältnis, so würde sie

$$\frac{2 \cdot 10^{30}}{0{,}080} = 2{,}5 \cdot 10^{31}$$

Mol Methan enthalten, die insgesamt in etwa

$$2{,}5 \cdot 10^{31} \cdot 800.000\,\mathrm{J} = 2 \cdot 10^{37}\,\mathrm{J}$$

mittels der hier betrachteten Reaktion abgeben könnten. Bei einer Rate von etwa $4 \cdot 10^{26}$ Watt würde dieser Brennstoff nur

$$\frac{2 \cdot 10^{37}\,\mathrm{J}}{4 \cdot 10^{26}\,\mathrm{J/s}} = 5 \cdot 10^{10}\,\text{Sekunden}$$

oder etwa 1600 Jahre ausreichen. Andere chemische Brennstoffe ergeben vielleicht jeweils eine etwas größere Lebensdauer, aber kein chemischer Brennstoff könnte die Sonne für mehr als ein paar Tausend Jahre am Laufen halten.

Aufgabe 1.51 Stellen Sie sich die Verbrennung der Glukose in zwei Schritten vor: Zuerst verwandeln wir die Glukose in elementare Substanzen in ihren stabilsten Zuständen (Graphit, H_2 und O_2); dann verbinden wir diese Elemente mit dem zusätzlichen Sauerstoff, um Kohlendioxid und Wasser zu bilden. Die Enthalpieänderung im ersten Schritt ist gerade die negative Bildungsenthalpie eines Mols Glukose; somit kann sie direkt aus der Tabelle auf Seite 443 abgelesen werden: $\Delta H_1 = +1273\,\mathrm{kJ}$. Für den zweiten Schritt addieren wir die Bildungsenthalpie von sechs Mol CO_2 zur Bildungsenthalpie von sechs Mol H_2O:

$$\Delta H_2 = 6(-393{,}5\,\mathrm{kJ}) + 6(-285{,}8\,\mathrm{kJ}) = -4076\,\mathrm{kJ}\,.$$

Die Nettoänderung der Enthalpie für die tatsächliche Reaktion ist gerade die Summe der Änderungen während der zwei hypothetischen Schritte, nämlich −2803 kJ. Der Absolutwert dieser Zahl, +2803 kJ, wird als die „Verbrennungsenthalpie“ von Glukose bezeichnet. (Die Aufgaben 5.6 und 5.7 behandeln die Frage, wie viel von dieser Energie als Arbeit anstelle von Wärme entzogen werden kann.)

Aufgabe 1.52 Im Moment kostet in Deutschland ein Liter Benzin so um die 1,50 Euro, eine Gallone würde also etwa 5,70 Euro kosten. Daher beträgt der Preis pro kcal

$$\frac{570\ \text{Cent}}{31{,}000\,\mathrm{kcal}} = 0{,}018\ \text{Cent/kcal}\,.$$

Mit anderen Worten bekommen Sie ein wenig mehr als 50 Kilokalorien pro Cent. Die billigsten Cornflakes kosten pro 500 g in etwa 1 Euro. Also beträgt der Preis pro Unze etwa 6 Cent, somit beträgt der Preis pro Kilokalorie

$$\frac{6\ \text{Cent}}{100\,\mathrm{kcal}} = 0{,}06\ \text{Cent/kcal}\,.$$

Sie bekommen also nur etwa 18 Kilokalorien für einen Cent. Somit ist der Preis von Cornflakes pro Kalorie etwa dreimal höher als der Preis von Benzin. Dennoch empfehle ich nicht, Benzin anstelle von Lebensmitteln zu nehmen, damit man spart.

Aufgabe 1.53 Auf Seite 444 sehen wir, dass die Bildungsenthalpie eines Mols atomaren Wasserstoffs 217,97 kJ beträgt. Um diese Enthalpieänderung in eine *Energie*änderung zu verwandeln, müssen wir den $P\,\Delta V$-Term abziehen:

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - P\Delta V = \Delta H - (\Delta n)RT \\ &= 217{,}97\,\mathrm{kJ} - \tfrac{1}{2}(8{,}31\,\mathrm{J/K})(298\,\mathrm{K}) = 217{,}97\,\mathrm{kJ} - 1{,}24\,\mathrm{kJ} = 216{,}73\,\mathrm{kJ}\,.\end{aligned}$$

(Die 1,24-kJ-Differenz zwischen ΔU und ΔH ist die Arbeit, die Sie verrichten müssen, um Platz für das bei der Dissoziierung erzeugte halbe Mol Gas zu machen.) Um nun die Energie zu bekommen, die man braucht, um ein einzelnes Molekül zu zerlegen, teilen wir durch die Anzahl der Moleküle:

$$\epsilon_{\mathrm{diss.}} = \frac{\Delta U}{N_{\mathrm{H_2}}} = \frac{216{,}7\,\mathrm{kJ}}{\frac{1}{2}\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}} = 7{,}20\cdot 10^{-19}\,\mathrm{J} = 4{,}49\,\mathrm{eV}\,.$$

Aufgabe 1.54 (Besteigung der Soiernspitze)

(a) Damit die Bergsteigerin ihr Gewicht auf den Gipfel bringen kann, muss sie mechanische Arbeit verrichten, die der Zunahme ihrer gravitationellen potentiellen Energie entspricht:

$$W = mgh = (60\,\mathrm{kg})(9{,}8\,\mathrm{N/kg})(1500\,\mathrm{m}) = 880\,\mathrm{kJ} = 210\,\mathrm{kcal}\,.$$

Aber sie hat nur einen Wirkungsgrad von 25 %, sie muss also viermal so viel „Treibstoff verbrennen“, das heißt 840 kcal. Das entspricht etwa 8,5 Schalen Cornflakes (ohne Milch). (Beachten Sie, dass ich in dieser Aufgabe die kleinen Unterschiede zwischen Energie und Enthalpie vernachlässige, weil wir nur eine grobe Abschätzung wollen.)

(b) Von den insgesamt 840 kcal werden 75 % bzw. 630 kcal in Wärmeenergie verwandelt. Wird diese Energie gleichmäßig über den 60-kg-Körper der Bergsteigerin verteilt, so bekommt jedes Kilogramm 10,5 kcal. Nehmen wir an, dass ihr Körper vor allem aus Wasser besteht (damit wir seine Wärmekapazität angeben können), so würde diese Energie ausreichen, um ihre Körpertemperatur um 10,5 °C zu erhöhen. Es wäre fatal, wäre dies das korrekte Ergebnis!

(c) Die Verdampfung von einem Kilogramm Wasser verbraucht 580 kcal (bei 25 °C); wir haben 630 kcal Energie, die wir loswerden wollen, also können wir

$$\frac{630\,\mathrm{kcal}}{580\,\mathrm{kcal/kg}} = 1{,}1\,\mathrm{kg}$$

verdampfen. Daher sollte die Bergsteigerin 1,1 Liter Wasser ersetzen. (Allerdings erzeugt die Metabolisierung von 8,5 Schalen Cornflakes etwa 140 Gramm Wasser als Nebenprodukt. Somit muss sie nur knapp einen Liter Wasser trinken. Ich würde auf Nummer sicher gehen und auf so eine Tour mindestens 2 Liter mitnehmen.)

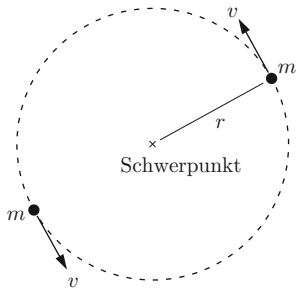
Aufgabe 1.55 (Gravitativ gebundene Systeme)

(a) Die kinetische und potentielle Energie des Systems lauten

$$U_\mathrm{k} = 2 \cdot \frac{1}{2} m v^2 = m v^2 \; ; \qquad U_\mathrm{p} = -\frac{G m^2}{2r} \; .$$

Um zu zeigen, wie diese miteinander verbunden sind, wenden Sie das zweite Newton'sche Gesetz auf die Bewegung eines der Teilchens an:

$$F = ma \qquad \Rightarrow \qquad \frac{G m^2}{(2r)^2} = m \frac{v^2}{r} \; .$$



Multiplizieren Sie beide Seiten dieser Gleichung mit $2r$, so ist die linke Seite die Größe der potentiellen Energie. Somit gilt

$$U_\mathrm{p} = -2 m v^2 = -2 U_\mathrm{k} \; .$$

(b) Die Gesamtenergie eines solchen Systems beträgt

$$U_\mathrm{gesamt} = U_\mathrm{k} + U_\mathrm{p} = U_\mathrm{k} - 2 U_\mathrm{k} = -U_\mathrm{k} \; .$$

Eine Erhöhung der Gesamtenergie *verringert* somit die kinetische Energie. Mit anderen Worten: Wenn ich eine Einheit Gesamtenergie hinzufüge, so nimmt die potentielle Energie um zwei Einheiten zu (wird weniger negativ), wohingegen die kinetische Energie um eine Einheit abnimmt.

(c) Die gesamte kinetische Energie des Sterns ist $N \cdot \frac{3}{2} kT$, somit ist die gesamte (kinetische + potentielle) Energie

$$U_\mathrm{gesamt} = -U_\mathrm{k} = -\frac{3}{2} N k T \; ,$$

und die Wärmekapazität lautet

$$C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = -\frac{3}{2} N k \; .$$

Die Wärmekapazität ist natürlich negativ. (Da der Stern im leeren Raum existiert und nicht wirklich ein wohldefiniertes Volumen hat, sollte man diese Größe nicht C_V oder C_P nennen.)

(d) Die gesamte potentielle Energie des Sterns sollte eine Funktion von G, M und R sein. Die SI-Einheiten dieser Größen lauten

$$[G] = \frac{\mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^2}{\mathrm{kg}^2}\,; \qquad [M] = \mathrm{kg}\,; \qquad [R] = \mathrm{m}\,.$$

Beachten Sie, dass N, m und kg unabhängige Einheiten sind: Keine von ihnen kann durch die anderen ausgedrückt werden. Nehmen wir sie als unsere drei Grundeinheiten, so brauchen wir eine Kombination von G, M und R, die die Einheit $\mathrm{J} = \mathrm{N} \cdot \mathrm{m}$ hat. Um diese Kombination zu bekommen, brauchen wir exakt einen Faktor G (der einzige Weg, um N zu bekommen). Dann brauchen wir zwei Faktoren M (um kg^2 in G wegzubekommen) und müssen schließlich durch einen Faktor R teilen (um einen Faktor m wegzukürzen). Bis auf eine dimensionslose Konstante muss die potentielle Energie daher gleich GM^2/R sein. Sie muss auch negativ sein, da die Gravitation anziehend ist.

(e) Verwenden wir $\frac{3}{2}NkT$ für die kinetische Energie und das Ergebnis von Teil (d) für die potentielle Energie, so wird die Beziehung $U_\mathrm{k} = -\frac{1}{2}U_\mathrm{p}$ zu

$$\frac{3}{2}NkT \approx -\frac{1}{2}\left(-\frac{GM^2}{r}\right) = \frac{GM^2}{2R}\,.$$

Löst man nach T auf, so bekommt man

$$T \approx \frac{GM^2}{3NkR} = \frac{GM}{3kR} \cdot \frac{M}{N}\,.$$

Der Faktor M/N ist die Masse pro Teilchen, die näherungsweise eine halbe Protonmasse ist (da die Elektronen viel leichter als die Protonen sind). Numerisch ergibt sich

$$T \approx \frac{(6{,}7 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^2/\mathrm{kg}^2)(2 \cdot 10^{30}\,\mathrm{kg}) \cdot \frac{1}{2}(1{,}67 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg})}{3(1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K})(7 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m})} \approx 4 \cdot 10^6\,\mathrm{K}\,.$$

Das ist *viel* höher als die „Oberflächen"temperatur der Sonne von nur 6000 K (siehe Abschnitt 7.4). Sorgfältige Berechnungen zeigen aber, dass die Kerntemperatur der Sonne 15 Millionen Kelvin beträgt, somit ist dieser geschätze Mittelwert ein wenig zu niedrig.

Aufgabe 1.56 Die thermische Leitfähigkeit von Luft beträgt $0{,}026\,\mathrm{W/m \cdot K}$, somit wird die Rate der Wärmeleitung durch diese Luftschicht

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{(0{,}026\,\mathrm{W/m{\cdot}K})(1\,\mathrm{m}^2)(20\,\mathrm{K})}{0{,}001\,\mathrm{m}} = 520\,\mathrm{W}$$

betragen, etwa zehnmal kleiner als die Rate des Wärmeverlusts durch eine 3,2 mm dicke Glasscheibe unter denselben Bedingungen (wie im Text berechnet).

Aufgabe 1.57 (R-Werte und Wärmeverlust durch ein Fenster)

(a) Für eine Glasscheibe gilt

$$R = \frac{\Delta x}{k_t} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}}{0{,}8\,\mathrm{W/m \cdot K}} = 0{,}0040\,\frac{K \cdot m^2}{W}\,.$$

Für eine 1-mm-Schicht Luft haben wir

$$R = \frac{10^{-3}\,\mathrm{m}}{0{,}026\,\mathrm{W/m \cdot K}} = 0{,}038\,\frac{\mathrm{K \cdot m^2}}{\mathrm{W}}\,,$$

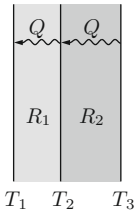
fast zehnmal so viel.

(b) Mit R ausgedrückt lautet die Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{Q}{\Delta t} = -A\frac{\Delta T}{R}\,.$$

Für die unten dargestellte Situation mit zwei Schichten wird sich T_2, die Temperatur dazwischen, auf einen konstanten Wert einstellen, bei dem die Rate des Wärmeflusses in beiden Schichten dieselbe ist. Da die beiden Schichten die gleiche Fläche haben, gilt

$$\frac{T_2 - T_1}{R_1} = \frac{T_3 - T_2}{R_2}\,.$$



Auflösen nach T_2 ergibt $T_2 = (T_3R_1 + T_1R_2)/(R_1 + R_2)$. Das „Gesamt"-$R$ sollte hingegen durch

$$\frac{Q}{\Delta t} = -A\frac{T_3 - T_1}{R_{\mathrm{gesamt}}}$$

definiert sein. Aber $Q/\Delta t$ und A sind hier gleich dem Wert für jede einzelne Schicht, somit gilt

$$\frac{T_3 - T_1}{R_{\mathrm{gesamt}}} = \frac{T_3 - T_2}{R_2}\,.$$

Setzen wir den vorhergehenden Ausdruck für T_2 ein und rechnen wir ein wenig, so wird die rechte Seite zu $(T_3 - T_1)/(R_1 + R_2)$ und R_{gesamt} ist einfach $R_1 + R_2$.

Aufgabe 1.58 Wenn ich die R-Werte einer Glasscheibe und zweier Luftschichten von 1 mm Dicke aufaddiere, so bekomme ich ein Gesamt-R von 0,081 in SI-Einheiten. Die Rate des Wärmeverlusts durch ein 1-m^2-Fenster beträgt bei einer Temperaturdifferenz von 20 K zwischen drinnen und draußen in etwa

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{(1\,\mathrm{m}^2)(20\,\mathrm{K})}{0{,}081\,\mathrm{K \cdot m^2/W}} = 250\,\mathrm{W}\,,$$

etwa zwanzigmal weniger als die naive Abschätzung im Buch, die die Luftschichten vernachlässigte.