



Thermodynamik

Serie 7 - Musterlösung

HS 2020
Prof. P. Jetzer

M. Haney, S. Tiwari, M. Ebersold
<https://www.physik.uzh.ch/de/lehre/PHY341/>

Ausgeteilt am: 03.11.20
Abzugeben bis: 10.11.20

1. Wieso wird Wäsche an der Wäscheleine trocken?

- a) Unter Normalbedingungen kommt Wasser mehrheitlich in der flüssigen Phase und Luft mehrheitlich in der gasförmigen Phase vor. Jedoch ist jede Komponente in kleinen Mengen auch in der anderen Phase vorhanden. Dies führt zu einer endlichen Mischentropie. Für die Gibbs'sche Energie in der Phase α (= gasförmig, flüssig) findet man

$$\begin{aligned} G^\alpha(T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha, n_{\text{L}}^\alpha) &= G_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha(T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha) + G_{\text{L}}^\alpha(T, p, n_{\text{L}}^\alpha) - T\Delta S_{\text{H}_2\text{O},\text{L}}^\alpha \\ &= G_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha(T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha) + G_{\text{L}}^\alpha(T, p, n_{\text{L}}^\alpha) \\ &\quad - RT \left[n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha \log\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha}{n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha}\right) + n_{\text{L}}^\alpha \log\left(\frac{n_{\text{L}}^\alpha}{n_{\text{L}}^\alpha}\right) \right] \\ &= n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha \left[g_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha(T, p) - RT \log\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha}{n_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha}\right) \right] \\ &\quad + n_{\text{L}}^\alpha \left[g_{\text{L}}^\alpha(T, p) - RT \log\left(\frac{n_{\text{L}}^\alpha}{n_{\text{L}}^\alpha}\right) \right], \end{aligned} \quad (1)$$

wobei $g_r^\alpha(T, p)$ die Gibbs'sche Energie pro Mol für die reine Phase α der Komponente r bezeichnet und $\Delta S_{\text{H}_2\text{O},\text{L}}^\alpha$ den Entropieanstieg aufgrund des Mischens der beiden Komponenten berücksichtigt. Um die Gleichgewichtsbedingungen zu formulieren, betrachten wir das Gibbs'sche Potential des Gesamtsystems,

$$G(T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}, n_{\text{L}}; n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}, n_{\text{L}}^{\text{fl}}) = G^{\text{fl}}(T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}, n_{\text{L}}^{\text{fl}}) + G^{\text{gas}}(T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}, n_{\text{L}}^{\text{gas}}). \quad (2)$$

Im Gleichgewicht stellen sich die Molzahlen n_r^α ($\alpha = \text{fl}, \text{gas}, r = \text{L}, \text{H}_2\text{O}$) so ein, dass das Funktional (2) minimiert wird. Dabei bleibt die Gesamtanzahl jeder Komponente erhalten, $n_r = n_r^{\text{fl}} + n_r^{\text{gas}} = \text{const.}$ Mit der Definition $\mu_r^\alpha = \partial_{n_r^\alpha} G^\alpha(T, p, n_r^\alpha, n_{r^c}^\alpha)$ des chemischen Potentials (hier pro Mol) der Komponente r in der Phase α folgt sofort

$$\frac{\partial G}{\partial n_r^{\text{fl}}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Longrightarrow \quad \mu_r^{\text{fl}}(T, p, n_r^{\text{fl}}, n_{r^c}^{\text{fl}}) = \mu_r^{\text{gas}}(T, p, n_r^{\text{gas}}, n_{r^c}^{\text{gas}}), \quad (3)$$

mit $r = \text{H}_2\text{O}; \text{L}, r^c = \text{L}; \text{H}_2\text{O}$. Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale einer Komponente in den beiden Phasen identisch. Mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2)

kann man die Gleichgewichtsbedingungen schreiben als

$$0 = \Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} = g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}(T, p) - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}(T, p) - RT \log\left(\frac{n^{\text{gas}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}}\right) + RT \log\left(\frac{n^{\text{fl}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}}\right), \quad (4)$$

$$0 = \Delta\mu_{\text{L}} = g_{\text{L}}^{\text{gas}}(T, p) - g_{\text{L}}^{\text{fl}}(T, p) - RT \log\left(\frac{n^{\text{gas}}}{n_{\text{L}}^{\text{gas}}}\right) + RT \log\left(\frac{n^{\text{fl}}}{n_{\text{L}}^{\text{fl}}}\right). \quad (5)$$

Daraus lässt sich leicht der Partialdruck des Wasserdampfes in der (gasförmigen) Luft bestimmen. In der flüssigen Phase gilt $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} \gg n_{\text{L}}^{\text{fl}}$ und wir können daher im Ausdruck (4) den letzten Term vernachlässigen (benutze $\log(1+x) \approx x$ mit $x = n_{\text{L}}^{\text{fl}}/n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$). Unter der Annahme, dass beide Komponenten in guter Näherung durch die Ideale Gasgleichung beschrieben werden, kann man Gleichung (4) umschreiben in

$$0 = g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}(T, p) - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}(T, p) - RT \log\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}}\right). \quad (6)$$

Auflösen nach $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$ führt zu

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}(T, p) = p \exp\left(-\frac{g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}(T, p) - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}(T, p)}{RT}\right). \quad (7)$$

Unter Normalbedingungen gilt tatsächlich $[g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}(T, p) - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}(T, p)]/RT > 1$ und somit $0 < p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}/p = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}/n^{\text{gas}} \ll 1$. Unsere Näherung von Gleichung (4) nach (6) ist also gerechtfertigt.

- b) Wie in Abb. 1 dargestellt, ist unter Normalbedingungen die Gibbs'sche Energie pro Mol in der flüssigen Phase (Wasser) kleiner als in der gasförmigen Phase (Wasserdampf), d.h. Wasser ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand. In Kontakt mit einem anderen Gas kann die Differenz Δg aber durch Mischentropie kompensiert werden, womit ein Anteil Wasser in die Gasphase übergeht. Dies ist jedoch nur möglich, wenn überhaupt eine (metastabile) Gasphase existiert, also innerhalb der Spinodalen.

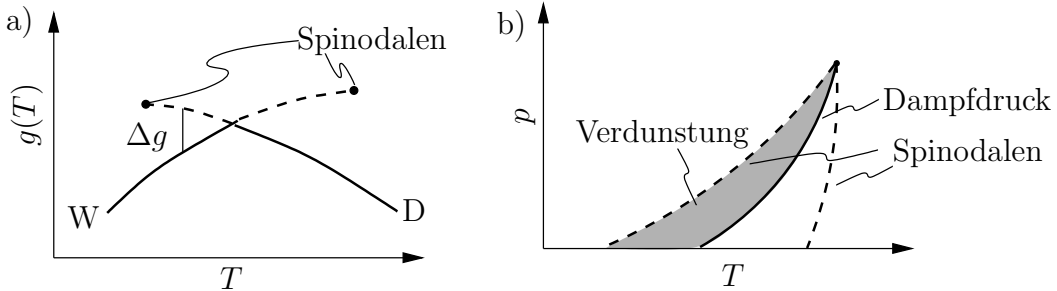


Abbildung 1: a) Schnitt durch die Gibbs'schen Flächen von Wasser (W) und Wasserdampf (D) bei konstantem Druck. Im für die Verdunstung relevanten Bereich ist die Gibbs'sche Energie pro Mol in Wasser kleiner, für die Verdunstung muss der Fehlbetrag durch Mischentropie wettgemacht werden. b) p - T -Diagramm von Wasser/Dampf (ohne Eis). Verdunstung ist nur möglich, wo Dampf als metastabiler Zustand existiert, das heisst innerhalb der Dampf-Spinodalen.

- c) Falls $p_D < p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$, ist $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} < 0$ und zusätzliches Wasser verdunstet, d.h. die Kleider werden trocknen. Durch Heizen und Entfernen von Wasserdampf kann dieser Effekt verstärkt werden (\rightarrow Tumbler). Für $p_D > p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$ ist die Luft übersättigt, das heisst Wasserdampf beginnt wieder zu kondensieren da $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} > 0$ und der kondensierte Zustand ist energetisch günstiger. Es gibt Nebel, Wolken und schliesslich Regen.

Der Gleichgewichtswert $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$ entspricht in der Meteorologie "100% Luftfeuchtigkeit" und $p_D/p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$ ist die relative Luftfeuchtigkeit.

2. Schlittschuhlaufen

- a) Die Clausius-Clapeyron Gleichung lautet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)}, \quad (8)$$

wobei die Kurve $p(T)$ die Grenze des Phasenübergangs im $p - T$ Diagramm beschreibt. In unserem Beispiel ist L_{12} die spezifische Schmelzwärme, welche man aufbringen muss, um den Übergang von Phase 1 zu Phase 2 zu ermöglichen. Das heisst hier: $L_{12} = L_{\text{EW}}$. Des Weiteren sind v_1, v_2 die spezifischen Volumina der jeweiligen Phasen.

Wir leiten daraus eine Diferentialgleichung für die Schmelztemperatur in Abhängigkeit dieser Parameter und des Druckunterschieds her. Aus 8 folgt

$$\frac{dT}{T} = \frac{v_2 - v_1}{L_{12}} dp \quad (9)$$

und nach Integration

$$\log\left(\frac{T_{\text{neu}}}{T_{\text{alt}}}\right) = \frac{v_2 - v_1}{L_{12}}(p_{\text{alt}} - p_{\text{neu}}) \Rightarrow T_{\text{neu}} = T_{\text{alt}} \exp\left(\frac{\Delta p \Delta v}{L_{12}}\right). \quad (10)$$

Hier stehen T_{alt} und T_{neu} für die Schmelztemperaturen ohne resp. mit erhöhtem Druck.

Das Spezielle bei Wasser/Eis ist nun, dass $\Delta v = v_W - v_E$ negativ ist. D.h. Wasser nimmt weniger Volumen ein als Eis – eine Tatsache, die wir tagtäglich erfahren, wenn wir die Eiswürfel in unserem Vodka-Orange schwimmen sehen. Da nun $L_{\text{EW}} > 0$, wird für eine Druckerhöhung $\Delta p > 0$ die neue Schmelztemperatur niedriger sein als die vorherige. Bei den meisten anderen Stoffen ist die Dichte in der festen Phase höher als in der flüssigen, weshalb die Schmelztemperatur durch erhöhten Druck grösser wird.

- b) Nimmt man ein Gewicht von 75 kg und eine Kufe mit 30 cm Länge und 2 mm Breite, so erhält man eine neue lokale Schmelztemperatur unter dem Schlittschuh von

$$T_{\text{neu}} = T_{\text{alt}} \exp\left(\frac{\Delta p \Delta v}{L_{\text{EW}}}\right) = 273.064 \text{ K} \quad (T_{\text{alt}} = 0^\circ\text{C} = 273.155 \text{ K}), \quad (11)$$

wobei wir $\Delta p = \frac{m_{\text{Mensch}}g}{\text{Auflagefläche der Kufe}}$ und $\Delta v = \frac{1}{\rho_{\text{Wasser}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Eis}}}$ benutzten. Die Schmelztemperatur verändert sich also nur um ca. 0.09 K. So kann dieser Effekt zum Beispiel für eine Eistemperatur von -1°C die Wasserschicht zwischen Kufe und Eis nicht erklären.

Das Eis würde unter dem erhöhten Druck nicht schmelzen.

Bemerkung 1: Eistemperaturen sind in der Realität weit unter -1°C . So liegt zum Beispiel die optimale Eistemperatur für Eishockey bei -9°C , diejenige für Eiskunstlauf bei -5.5°C (ein etwas wärmeres Eis ermöglicht eine weichere Landung nach hohen Sprüngen).

Bemerkung 2: Dass eine solche Wasserschicht für die geringe Gleitreibung von Schlittschuhen auf Eis verantwortlich ist, wurde in Experimenten nachgewiesen. Sie kann mit der durch Reibung erzeugten Wärme erklärt werden, welche für einen mehrere Mikrometer dicken Wasserfilm ausreicht.