

Übung 1. Wieso trocknet Wäsche an der Wäscheleine?

Unter Normalbedingungen ($T \approx 300\text{K}$, $p \approx 1\text{bar}$) ist Wasser flüssig. Trotzdem verdunstet Wasser aus den Weltmeeren etc. (und insbesondere auch aus unserer zum Trocknen aufgehängten Wäsche). Auf den ersten Blick widerspricht dies der Idee, dass flüssiges Wasser die tiefere (Gibbs'sche) Energie besitzt und deshalb im Gleichgewicht jeder Wasserdampf kondensieren sollte. In dieser Aufgabe wollen wir der Thermodynamik hinter diesem Phänomen auf den Grund gehen.



- (a) Betrachte ein System bestehend aus zwei Komponenten, Wasser und Luft. Beschreibe den Gleichgewichtszustand des Systems für gegebene Werte p und T . Wie gross ist der Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}(p, T)$ des Wasserdampfes in der Luft?

Hinweis: Drücke die Mischentropie als Funktion des Druckes p und der Partialdrücke der Komponenten in den jeweiligen Phasen aus. Vernachlässige Terme höherer Ordnung in $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}/p$. Betrachte alle Mischungen als ideal.

- (b) Was passiert, wenn für fixe p und T der Partialdruck des Wasserdampfes p_D den Gleichgewichtswert $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$ über-/unterschreitet? Wann lohnt es sich, Wäsche zum Trocknen an die Wäscheleine zu hängen?

Lösung.

- (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 $\alpha \in \{\text{gasförmig, flüssig}\}$ findet man

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

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 wird das Gibbs'sche Potential des Gesamtsystems,

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

Im Gleichgewicht stellen sich die Molzahlen n_r^α ($\alpha \in \{\text{fl}, \text{gas}\}$, $r \in \{\text{L}, \text{H}_2\text{O}\}$) so ein, dass das Funktional (L.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

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

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

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

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

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 (L.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 (L.4) umschreiben in

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

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

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

Bemerkung: 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 (L.4) nach (L.6) ist also gerechtfertigt.

- (b) Falls $p_{\text{D}} < p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$, 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 $p_{\text{D}} > p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}$ 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.

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

Übung 2. Mischung von Metallen

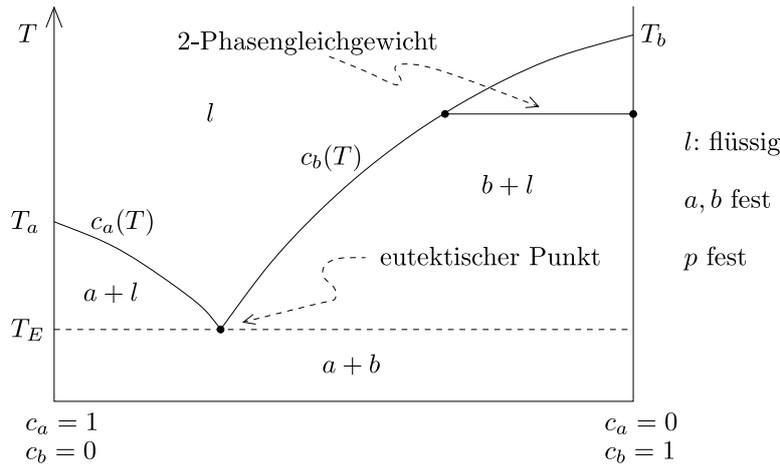
Betrachte zwei Metalle a und b mit Schmelztemperaturen T_a bzw. T_b und Übergangswärmen λ_a bzw. λ_b . Diese Metalle mischen sich völlig in der flüssigen Phase, jedoch überhaupt nicht in der festen Phase, in der sie alternierend geschichtet sind.

Berechne die Liquidus-Kurven $c_a(T)$ und $c_b(T)$ im Phasendiagramm, wobei c_i die Konzentration des i -ten Metalles ist, und leite eine Gleichung für die eutektische Temperatur T_E her. Nehme dabei an, dass die flüssige Phase eine "ideale" Lösung ist, d.h.

$$\mu_{il}(T, p, c_i) = \mu_{il}^0(T, p) + RT \log c_i, \quad i = a, b,$$

wobei μ_{il} das chemische Potential der Komponente i bezeichnet. Zudem sei λ_i unabhängig von der Temperatur.

Am eutektischen Punkt besitzt die Mischflüssigkeit l die tiefste Erstarrungstemperatur. Dies macht man sich z.B. beim Lötten zu Nutze, indem eine eutektische Legierung als Lötmedium gewählt wird.



Lösung. Im folgenden nehmen wir den Druck p als fest an. Bei festem p ist die beim Übergang aufgewendete Wärme $\Delta Q = \Delta U - \Delta A = \Delta(U + pV) = \Delta H$. Damit ist die Übergangswärme gegeben durch die Differenz der molaren Enthalpien in beiden Phasen¹

$$\lambda_i = h_{il}^0(T) - h_{is}^0(T). \quad (\text{L.8})$$

Im Gebiet $a + l$ herrscht Gleichgewicht zwischen dem Metall a in der festen Phase (in welcher es sich nicht mit b mischt) und a in der flüssigen Phase in der Konzentration $c_a(T)$

$$\mu_{as}^0(T) = \mu_{al}(T, c_a(T)) = \mu_{al}^0(T) + RT \log c_a(T). \quad (\text{L.9})$$

Division durch T und Ableiten nach T ergeben:

$$R \frac{d}{dT} \log c_a(T) \Big|_p = - \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_{al}^0(T) - \mu_{as}^0(T)}{T} \right)_p = \frac{h_{al}^0(T) - h_{as}^0(T)}{T^2} = \frac{\lambda_a}{T^2}, \quad (\text{L.10})$$

wobei wir benutzt haben, dass bei konstantem Druck p allgemein die Identität

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu}{T} \right)_p = - \frac{\mu}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{T^2} (\mu + Ts) = - \frac{h}{T^2} \quad (\text{L.11})$$

gilt. Mit $\mu = \mu_{il}^0$ resp. $\mu = \mu_{is}^0$ und Analogem für h folgt Gleichung (L.10). Integration derselben liefert

$$R \log c_a(T) \Big|_{T_a}^T = \frac{-\lambda_a}{T} \Big|_{T_a}^T, \quad (\text{L.12})$$

also mit $c_a(T_a) = 1$

$$c_a(T) = \exp \left[\frac{\lambda_a}{R} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (\text{L.13})$$

Analog leitet man die Gleichung für $c_b(T)$ her. Am eutektischen Punkt haben wir $c_a(T_E) + c_b(T_E) = 1$, also

$$e^{\frac{\lambda_a}{R} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_E} \right)} + e^{\frac{\lambda_b}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_E} \right)} = 1. \quad (\text{L.14})$$

Übung 3. Schlittschuhlaufen

Warum kann man auf Eis Schlittschuhlaufen? Bereits 1898 schlug Reynolds vor, dass eine dünne Wasserschicht zwischen Kufe und Eis für sehr geringe Reibung sorgen könnte. Doch woher kommt diese Wasserschicht, wenn sich das Eis bei Temperaturen unter 0°C befindet? Lange glaubte

¹Hier bezeichnen wir mit h_{il}^0 resp. h_{is}^0 die molare Enthalpie des Metalls i in der entsprechenden Phase (l oder s), ohne dass gemischt wird. In diesem Sinne: $h_{il}^0 = \mu_{il}^0 + Ts_i$ und $h_{il} = h_{il}^0 + RT \ln c_i$ sowie Gleiches für $l \leftrightarrow s$.

man, der zusätzliche Druck, den ein Mensch mit seinem Gewicht auf die Kufe bringt, könne eine Erklärung für das lokale Schmelzen des Eises liefern, weil durch ihn die Schmelztemperatur verkleinert wird. Wir zeigen in dieser Aufgabe, dass dieser Effekt, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

- (a) Benutze die Gleichung von Clausius-Clapeyron (2.42 im Skript) um einen allgemeinen Ausdruck für die neue Schmelztemperatur bei erhöhtem Druck herzuleiten. Was führt bei Wasser/Eis dazu, dass die Schmelztemperatur bei höherem Druck sinkt?

Bemerkung: Dies ist ein weiterer Effekt der Dichteanomalie des Wassers, welche wir in Serie 4, Aufgabe 3 bereits kennengelernt haben.

- (b) Zeige, dass die kleinere Schmelztemperatur, welche man daraus für das Eis unter einer Schlittschuhkufe berechnet, nicht für die Erklärung eines Wasserfilms ausreichen kann. Benutze dabei $\rho_{\text{Eis}} = 917 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, $\rho_{\text{Wasser}} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und vernünftige Werte für das Gewicht eines Menschen sowie für die Dimensionen der Kufe. Die spezifische Schmelzwärme für Eis beträgt $L_{\text{EW}} = 333.5 \frac{\text{J}}{\text{g}}$.

Lösung.

- (a) Die Clausius-Clapeyron Gleichung lautet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)}, \quad (\text{L.15})$$

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 Differentialgleichung für die Schmelztemperatur in Abhängigkeit dieser Parameter und des Druckunterschieds her. Aus L.15 folgt

$$\frac{dT}{T} = \frac{v_2 - v_1}{L_{12}} dp \quad (\text{L.16})$$

und nach Integration

$$\log\left(\frac{T_{\text{neu}}}{T_{\text{alt}}}\right) = \frac{v_2 - v_1}{L_{12}} (p_{\text{neu}} - p_{\text{alt}}) \Rightarrow T_{\text{neu}} = T_{\text{alt}} \exp\left(\frac{\Delta p \Delta v}{L_{12}}\right), \quad (\text{L.17})$$

wobei L_{12} und Δv als konstant angenommen wurden. 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

$$T_{\text{neu}} = T_{\text{alt}} \exp\left(\frac{\Delta p \Delta v}{L_{\text{EW}}}\right) = 273.064 \text{ K} \quad (T_{\text{alt}} = 0^\circ\text{C} = 273.155 \text{ K}), \quad (\text{L.18})$$

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.