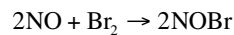


Physics und Systemwissenschaft

End of Semester Exam, February 2007

Erstes Semester Wirtschaftsingenieur, WI06a-b

1. Nitrosylbromid (NOBr) wird als gasförmiger Hilfsstoff in der chemischen Industrie eingesetzt. Normalerweise wird es durch die Reaktion der beiden Gase NO und Br₂ hergestellt, einer Reaktion, die vollständig abläuft und der Reaktionsgleichung



folgt. Die Bildungsrate von Nitrosylbromid ist proportional zum Produkt der quadrierten Konzentration von NO und der Konzentration von Br₂. Dies entspricht einer Reaktion 3. Ordnung.

- Schreiben Sie die Ratengleichung für die Konzentration von NOBr auf. (Relatives Gewicht: 0.25)
 - Wie gross ist Bildungsrate von Nitrosylbromid zur Zeit $t = 0$, wenn Sie annehmen, dass zu dieser Zeit je 0.1 mol/L NO und Br₂ vorhanden sind und die Ratenkonstante $1.2 \cdot 10^4 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ beträgt? Dieser Wert der Ratenkonstante wird bei hohen Temperaturen (rund 250° C) erreicht. (Relatives Gewicht: 0.25)
 - Skizzieren Sie die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen aller drei Stoffe auf einer nicht skalierten Zeitachse. Nehmen Sie als Anfangszustand wieder an, dass je 0.1 mol/L NO und Br₂ und kein NOBr vorhanden sind. Es soll deutlich werden, wie gross die relativen Änderungsraten der Konzentrationen und wie hoch die Konzentrationen aller Stoffe am Schluss der Reaktion sind. (Relatives Gewicht: 0.5)
2. Der folgende Text ist ein Abstract aus einer medizinischen wissenschaftlichen Arbeit. Es geht um den Druck-Volumen Zusammenhang im menschlichen Auge.
- PURPOSE. To measure the rigidity coefficient of a large number of subjects at clinically encountered intraocular pressures (IOPs) and to examine the possible correlation of ocular rigidity with other factors, such as the age of the patients.
- METHODS. The pressure–volume relationship and the ocular rigidity coefficient (K) were determined in 79 eyes undergoing

cataract surgery, by injecting 200 μl of saline solution (in steps of 4.5 μl), while continually monitoring the IOP with a transducer, up to the limit of 60 mm Hg. Data within an IOP range of 10 to 35 mm Hg were used to calculate the rigidity coefficient.

RESULTS. The mean ocular rigidity coefficient was 0.0126 mm Hg/ μl .

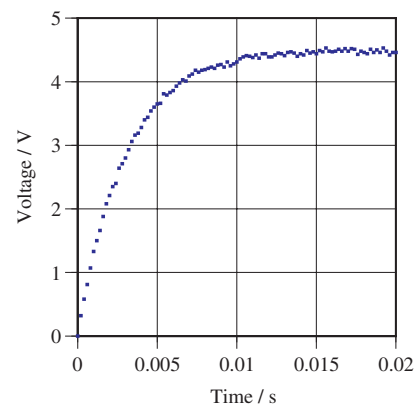
(Ioannis G. Pallikaris, George D. Kymionis, Harilaos S. Ginis, George A. Kounis, and Miltiadis K. Tsilimbaris: Ocular Rigidity in Living Human Eyes. *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, **46**:409-414, 2005.)

Der ocular rigidity Koeffizient K ist so definiert:

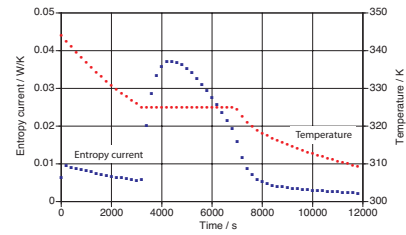
$$\log_{10} \left(\frac{p}{p_o} \right) = K \Delta V$$

$p_o = 10$ mmHg, ΔV in μl .

- a. Der ocular rigidity coefficient hat die *falsche* Einheit. Was sollte die richtige sein?
 - b. Berechnen Sie den Augeninnendruck für Werte von ΔV zwischen 0 μl und 50 μl in Schritten von 10 μl . Skizzieren Sie das Resultat in einem Druck-Volumen Diagramm.
 - c. Wie gross sind die elastance und die hydraulische Kapazität des menschlichen Auges bei einem Druck von 25 mm-Hg. Geben Sie die Werte in standard SI Einheiten.
3. Ein Kondensator wird in einem einfachen Stromkreis über ein Widerstandselement mit Hilfe einer realen Batterie geladen. Die Spannung über dem Kondensator ist als Funktion der Zeit gemessen worden (siehe Diagramm). Mit Hilfe eines dynamischen Modells sollen Parameter des Systems bestimmt werden. Widerstandswert, Kapazität, innerer Widerstand der Batterie und Leerlaufspannung der Batterie sind alle unbekannt.
- a. Skizzieren Sie ein systemdynamisches Modell.
 - b. Formulieren Sie alle Gleichungen Ihres Modells.
 - c. Die Leerlaufspannung der Batterie lässt sich (ohne dynamisches Modell) direkt aus den Daten bestimmen. Warum (Beweis)? Bestimmen Sie diesen Wert.
 - d. Bestimmen Sie die Zeitkonstante des Stromkreises.
 - e. Sie brauchen weitere Versuche für eine eindeutige Parameterbestimmung. Beschreiben Sie mögliche Messmethoden für eine genügende Anzahl weiterer Parameter und zeigen Sie, wie Sie daraus alle Parameter bestimmen.
- Sie haben die Originalelemente und weitere ähnliche Elemente zum Experimentieren. Volt- und Amperemeter und Spannungsquellen stehen zur Verfügung.



4. Eine heisse Substanz befindet sich in einem Reagenzglas und kühlt im Laufe der Zeit ab (das Glas befindet sich in einem Wasserbad, das auch abkühlt). Die Temperatur der Substanz und der Entropiestrom aus der Substanz an die Umgebung werden als Funktionen der Zeit gemessen (separates Blatt).
- Bestimmen Sie die Entropie der Substanz als Funktion der Zeit (gehen Sie von einem Anfangswert der Entropie der Substanz von 200 J/K aus).
 - Bestimmen Sie aus den Daten das Temperatur-Entropie Diagramm der Substanz.
 - Interpretieren Sie, was Sie sehen. Welche wichtigen Materialeigenschaften der Substanz kann man aus den Daten herleiten? Wie?



5. Zwei Wassermengen von je 0.50 kg sind durch ein Peltier-Element getrennt (nach aussen sind die Wassermengen wärmeisoliert). Das Peltier-Element wird elektrisch angetrieben und pumpt Entropie vom kälteren in das wärmere Wasser. Das Element funktioniert so, dass eine kalte und eine heisse Seite produziert werden.

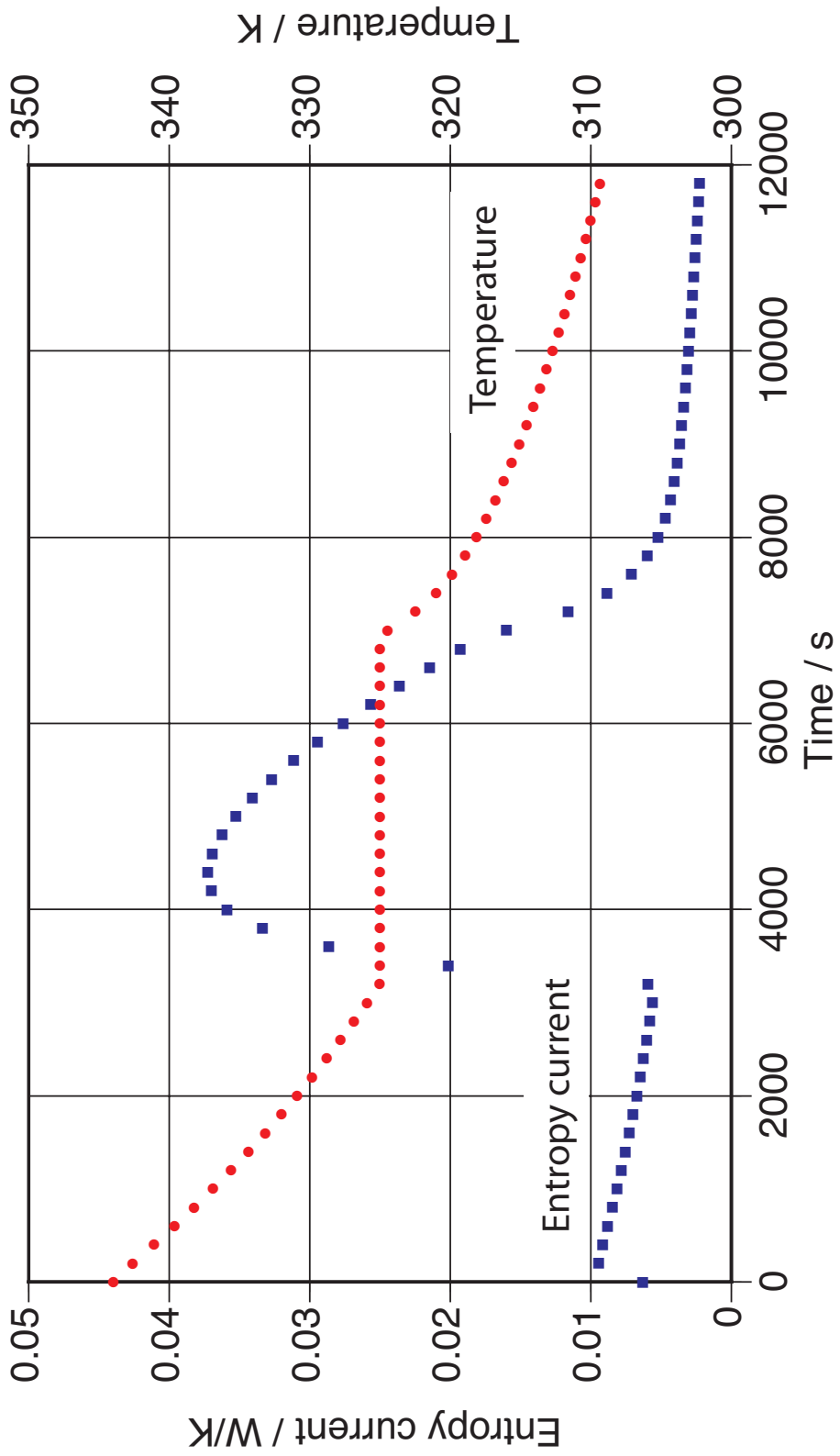
Wir betrachten einen bestimmten Moment. Werte für Temperaturen, den elektrischen Strom und Widerstand sind in der Tabelle gegeben.

Table 1: Daten zu Wasser und Peltier-Element

	Kalt	Heiss
Temperatur Wasser	295.7 K	301.7 K
Temperatur Peltier-Element	294.5 K	303.4 K
Entropiestrom in/aus Wasser	0.0122 W/K	0.0169 W/K
Elektrischer Strom durch Element	1.02 A	
Elektrischer Widerstand des Elements	0.98 Ω	

- Schätzen Sie die Entropieproduktionsrate als Folge des elektrischen Prozesses ab.
- Der Entropiestrom aus dem kalten Wasser ist 0.0122 W/K, der Entropiestrom in das warme Wasser ist 0.0169 W/K. Wie gross ist die totale Entropieproduktionsrate im System? Wieviel ist das verglichen mit der elektrisch produzierten Entropie?
- Wenn der ganze Prozess vollkommen reversibel verlaufen würde, wieviel Energie müsste man dann pro Sekunde bereitstellen, um den Entropiestrom von 0.0122 W/K vom kalten in das heisse Wasser zu pumpen?
- Die Spannung, die das Peltier-Element speist, beträgt 1.5 V. Wie gross ist also der Wirkungsgrad des Peltier-Elements?

Problem 4



Solutions

1. Chemical reaction

MUSTERLÖSUNG End of Semester Exam 2006

$$1) a) \dot{c}_{\text{NOBr}} = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{Br}_2}$$

b) Bildungsrate von NOBr hängt von V
(Reaktionsvolumen) ab.

$$\dot{\pi}_{\text{NOBr}} = V \cdot k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{Br}_2} \quad (\text{allgemein richtig})$$

Zur Zeit $t=0$:

$$\begin{aligned} \dot{\pi}_{\text{NOBr}}(t=0) &= V \cdot k \cdot c_{\text{NO}}(t=0)^2 \cdot c_{\text{Br}_2}(t=0) \\ &= V \cdot 1.2 \cdot 10^4 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \cdot 0.01 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ &= V \cdot 12 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

$$c) \frac{1}{2} \dot{\pi}_{\text{NO}} = \dot{\pi}_{\text{Br}_2} = -\frac{1}{2} \dot{\pi}_{\text{NOBr}}$$

Am Schluss: $c_{\text{NO}} = 0$

$$c_{\text{Br}_2} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{NOBr}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

2. Intraocular pressure

a. The left side of

$$\log_{10} \left(\frac{p}{p_o} \right) = K \Delta V$$

does not have a dimension. Therefore, $K \Delta V$ must be dimensionless, and $[K] = 1/[V] = 1/\mu\text{l}$.

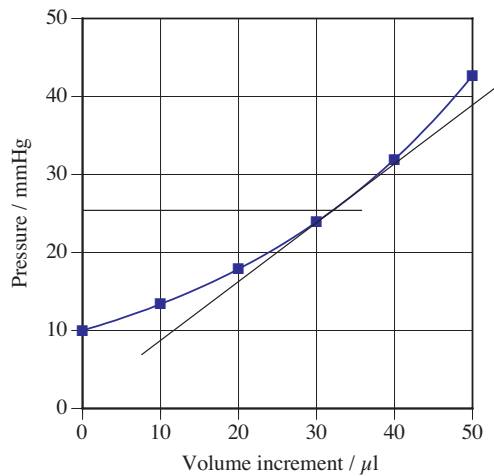
b. The definition of the ocular rigidity coefficient leads to

$$p = p_o 10^{K \Delta V}$$

Results can be found in the table. Graph:

Table 2: Volume-pressure relation

$\Delta V / \mu\text{l}$	p / mmHg
0	0
10	13.4
20	17.9
30	23.9
40	31.9
50	42.7



c. The elastance is equal to the slope of the tangent to the pV -relation:

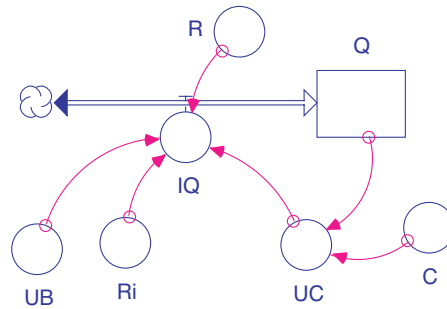
$$\alpha_v = \frac{29.5 \text{ mmHg}}{40 \mu\text{l}} = 0.74 \frac{\text{mmHg}}{\mu\text{l}}$$

$$\alpha_v = 0.74 \frac{\text{mmHg}}{\mu\text{l}} = 0.74 \cdot 136 \cdot 10^9 \cdot 0.74 \frac{\text{Pa}}{\text{m}^3} = 1.01 \cdot 10^{11} \frac{\text{Pa}}{\text{m}^3}$$

$$C_v = \frac{1}{\alpha_v} = 0.99 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{Pa}}$$

3. Charging capacitor

a.



b.

$$\begin{aligned} dQ/dt &= I_Q \\ \text{INIT } Q &= 0 \\ I_Q &= (U_B - U_C)/(R + R_i) \\ U_C &= Q/C \end{aligned}$$

c. Toward the end of the measurement period we have $dQ/dt = 0$, $I_Q = 0$, therefore $U_B = U_C$. $U_C = 4.5$ V (from graph).

d. Time when 63% of final value of the voltage has been reached: $\tau = 0.0030$ s = 3.0 ms.

e. Using the original data, we can determine the combination

$$\tau = RC = (R_i + R)C$$

This means, we need two more independent determinations. There are different possibilities. Here are two examples:

A. Experiment 1: Connect R to power supply. Determine R by using voltmeter and A-meter:

$$R = U_{\text{Source}} / I_Q$$

Experiment 2: Connect only R to battery. Measure terminal voltage U_k of battery:

$$I_Q = U_k / R$$

$$R_i = (U_B - U_k) / I_Q$$

Determine C from time constant:

$$C = \tau / (R_i + R)$$

B. Experiment 1: Connect R to power supply. Determine R by using voltmeter and A-meter:

$$R = U_{\text{Source}} / I_Q$$

Experiment 2: Determine C from a discharge experiment (C connected to R):

$$C = \tau_{\text{Discharge}} / R$$

Determine R_i from original τ :

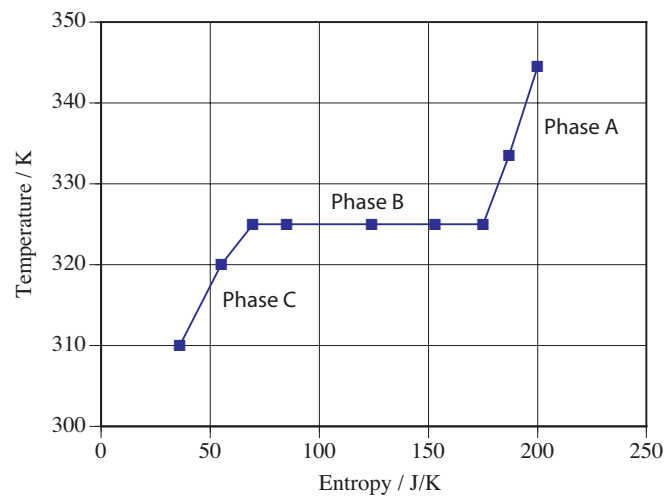
$$R_i = \tau / C - R$$

4. Cooling substance

a. The change of entropy of the substance is equal to the area between the IS -curve and the t -axis. Results are given in the table.

t	ΔS	S	T	t	ΔS	S	T
0		200	344.5	6000	-39	85	325
3200	-25	175	325	6800	-15.5	69.5	325
4000	-22	153	325	7600	-15.5	54	320
4800	-29	124	325	12000	-18	36	310

b. TS diagram



c. The substance melts during Phase B. We can determine the entropy capacitance of the solid substance (slope of Phase C), the entropy capacitance of the liquid substance (Phase A), the temperature of phase change, and the entropy of fusion ($\Delta S/\Delta m$ for Phase B).

5. Peltier device

a. We use the electric power and the average temperature at which dissipation takes place:

$$\Pi_S \approx \frac{\mathcal{P}_{diss}}{T_{av}} = \frac{RI_Q^2}{\frac{1}{2}(T_{P,low} + T_{P,high})} = \frac{0.98 \cdot 1.02^2 \text{ W}}{299 \text{ K}} = 3.41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{K}}$$

b. Since entropy is stored only in the two bodies of water, the difference of the flows into and out of them must be equal to the total entropy production rate:

$$\begin{aligned}\Pi_{S,tot} &= I_{S2} - I_{S1} = 0.0047 \frac{\text{W}}{\text{K}} = 4.7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{K}} \\ \frac{\Pi_{S,el}}{\Pi_{S,tot}} &= 0.73\end{aligned}$$

c. Lifting entropy from the temperature of the cold water to the temperature of the warmer water:

$$\mathcal{P}_{pump} = \Delta T_{water} I_S = 6 \text{ K} \cdot 0.0122 \frac{\text{W}}{\text{K}} = 0.073 \text{ W}$$

d. Real electric power (input):

$$\mathcal{P}_{el} = UI_Q = 1.5 \cdot 1.02 \text{ W} = 1.53 \text{ W}$$

Efficiency: Ratio of what it would take ideally, to what it actually takes:

$$\eta = \frac{0.073 \text{ W}}{1.53 \text{ W}} = 0.048 = 4.8\%$$