



Thermodynamik

Serie 4 - Musterlösung

HS 2020
Prof. P. Jetzer

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

Ausgeteilt am: 13.10.20
Abzugeben bis: 20.10.20

1. Van-der-Waals Gas

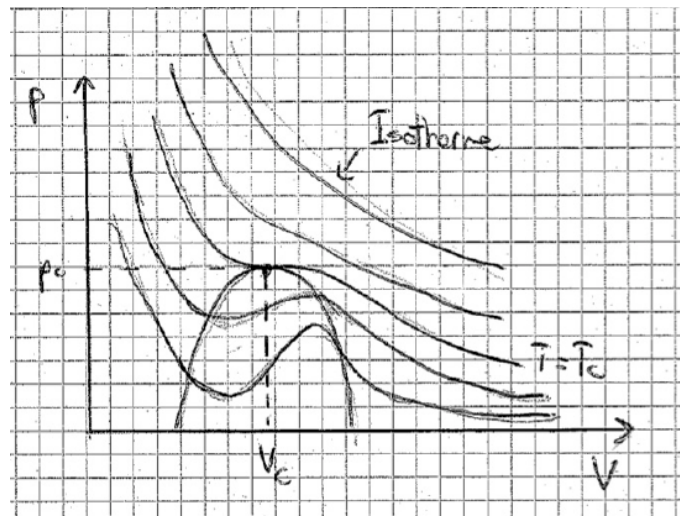


Abbildung 1: pV-Diagramm für das Van-der-Waals Gas.

a) Am kritischen Punkt p_c, V_c, T_c hat die Isotherme $p(V)$ einen Wendepunkt. Es gilt also:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{V_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{V_c, T_c} = 0. \quad (1)$$

Wir haben somit die folgenden 3 Gleichungen:

$$\text{i) } p_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{an^2}{V_c^2} \quad (\text{van-der-Waals-Gleichung}) \quad (2)$$

$$\text{ii) } -\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} + \frac{2an^2}{V_c^3} = 0 \quad (1. \text{ Ableitung}) \quad (3)$$

$$\text{iii) } \frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0 \quad (2. \text{ Ableitung}) \quad (4)$$

Setze ii) in iii) ein:

$$\frac{1}{2}(V_c - nb) = \frac{V_c}{3} \quad \Rightarrow \quad V_c = 3nb. \quad (5)$$

Ersetze V_c in Gleichung ii):

$$\frac{2an^2}{27n^3b^3} = \frac{nRT_c}{4n^2b^2} \quad \Rightarrow \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \quad (6)$$

Dann lautet die Van-der-Waals-Gleichung:

$$p_c = \frac{n}{2nb} \frac{8a}{27b} - \frac{an^2}{9n^2b^2} \quad \Rightarrow \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (7)$$

b) Die Umkehrung ist trivial, wir finden sofort

$$b = \frac{V_c}{3n}, \quad (8)$$

$$a = \frac{27}{8}bRT_c = \frac{9}{8} \frac{V_cRT_c}{n}. \quad (9)$$

c) Schreibe $p = \pi p_c$, $V = vV_c$, $T = tT_c$ und drücke in der Van-der-Waals-Gleichung p_c , V_c und T_c durch a und b aus:

$$\left(\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{1}{v^2} \frac{an^2}{9n^2b^2} \right) (3nbv - nb) = \frac{8ant}{27b}, \quad (10)$$

$$\frac{an}{b} \left(\frac{\pi}{27} + \frac{1}{9v^2} \right) (3v - 1) = \frac{8ant}{27b}, \quad (11)$$

und wir erhalten

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (12)$$

Das ist das sogenannte ‘‘Gesetz der korrespondierenden Zustände’’, das heute auch universelles Gasgesetz genannt wird. Dabei ist es bemerkenswert, dass die Kenntnis des kritischen Punktes allein genügt, das Verhalten des Gases vollständig zu beschreiben. Zwei Gase, die dieselben Werte von π , v , t haben (obwohl i. Allg. verschiedene p , V , T), werden ‘‘im korrespondierenden Zustand’’ genannt.

d) Gegeben sind die Definitionen von κ_T und α :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \quad (13)$$

Man könnte nun die Van-der-Waals Gleichung als Funktion des Volumens umschreiben. Es ist jedoch einfacher, die Definitionen umzuformen zu

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \right)^{-1}, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \right)^{-1}. \quad (14)$$

so dass man die van-der-Waals Gleichung als Funktion von p respektive T ausdrücken kann. Man bekommt für den Druck

$$p(T, V) = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (15)$$

und entsprechend

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,n} = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = \frac{2an^2(V-nb)^2 - nRTV^3}{V^3(V-nb)^2}. \quad (16)$$

Durch Substitution von $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,n}$ im Ausdruck für κ_T bekommt man

$$\kappa_T = \left[nRT \frac{V}{(V-nb)^2} - \frac{2an^2}{V^2} \right]^{-1}. \quad (17)$$

Die van-der-Waals Gleichung als Funktion der Temperatur ist gegeben durch

$$T(p, V) = \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) \frac{V-nb}{nR}, \quad (18)$$

und dementsprechend

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{p,n} = -\frac{2an^2}{V^3} \left(\frac{V-nb}{nR} \right) + \frac{V^2 p + an^2}{nRV^2} = \dots = \frac{TV^3 - (2an/R)(V-nb)^2}{V^3(V-nb)}. \quad (19)$$

Durch Substitution von $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{p,n}$ im Ausdruck für α erhält man

$$\alpha = \frac{V^2(V-nb)}{TV^3 - (2an/R)(V-nb)^2}. \quad (20)$$

e) Für ein ideales Gas gilt $a = b = 0$, dadurch reduziert sich der Ausdruck für κ_T zu:

$$\kappa_{T, \text{ideal gas}} = \frac{V}{nRT} = 1/p. \quad (21)$$

Der Ausdruck für α reduziert sich zu:

$$\alpha_{\text{ideal gas}} = 1/T. \quad (22)$$

f) κ_T kann für ein van-der-Waals Gas auch negativ sein, siehe als Beispiel in Abb. 1 die unterste Kurve. Bei ansteigendem Volumen gibt es also einen Bereich in welchem auch der Druck zunimmt, wir erwarten aber einen Druckabfall, es handelt sich also um einen unphysikalischen Bereich. Zudem gibt es zu einem gegebenen Druck unterhalb p_c eine dreifache Entartung, also verschiedene Lösungen für das Volumen, die Forderung nach einem stabilen System ist also verletzt. Wir werden sehen das in diesem unphysikalischen Bereich ein Phasenübergang stattfindet.

α kann tatsächlich negativ sein, zum Beispiel für Wasser zwischen 0°C und 4°C (Anomalie des Wassers).

2. Die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases

Den Ausdruck für die innere Energie erhalten wir durch Auflösen der Gleichung für die Entropie (auf dem Aufgabenblatt) nach u

$$u = u_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\frac{R}{c_v}} e^{\frac{s-s_0}{c_v}}. \quad (23)$$

Die Legendre Transformation von $u(s, v)$ in der Variablen s lässt uns zur Helmholtzsch freien Energie $f(T, v)$ übergehen, d.h.

$$f(T, v) = u(T, v) - Ts(T, v), \quad (24)$$

mit

$$T(s, v) = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = \frac{u_0}{c_v} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\frac{R}{c_v}} e^{\frac{s-s_0}{c_v}}, \quad (25)$$

wobei Gleichung (23) benutzt wurde. Der Wert T_0 ist definiert via

$$T_0 = T(s_0, V_0) = \frac{u_0}{c_v}. \quad (26)$$

In den neuen Variablen v und T haben die Zustandsfunktionen s und u die Form

$$s = c_v \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{v}{v_0} + s_0, \quad (27)$$

$$u = u_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\frac{R}{c_v}} e^{\log(T/T_0) + (R/c_v) \log(v/v_0)} = c_v T. \quad (28)$$

Somit finden wir für f den Ausdruck

$$f(T, v) = c_v T - c_v T \log \frac{T}{T_0} - RT \log \frac{v}{v_0} - Ts_0. \quad (29)$$

Einsetzen von T_0 und v_0 in Gleichung (29) definiert den Referenzwert $f_0 = f(T_0, v_0) = u_0 - T_0 s_0$, so dass gilt

$$f(T, v) = f_0 + (c_v - s_0)(T - T_0) - T c_v \log \frac{T}{T_0} - RT \log \frac{v}{v_0}. \quad (30)$$

Eine analoge Vorgehensweise liefert uns die Gibbsche freie Energie als Legendre Transformation von $f(T, v)$ in der Variablen p . Mit Gleichung (30) finden wir

$$g(T, p) = f(T, p) + pv(T, p), \quad (31)$$

mit

$$p = - \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T = \frac{RT}{v}. \quad (32)$$

Fassen wir f im Ausdruck (30) als Funktion der neuen Variablen T und p auf, folgt sofort

$$g(T, p) = f(T, p) + pv(T, p) \quad (33)$$

$$= f_0 + (c_v - s_0)(T - T_0) - Tc_v \log \frac{T}{T_0} - RT \log \frac{p_0 T}{p T_0} + RT \quad (34)$$

$$= f_0 + (c_v - s_0)(T - T_0) - T \underbrace{(c_v + R)}_{c_p} \log \frac{T}{T_0} + RT \log \frac{p}{p_0} + RT. \quad (35)$$

Den Referenzwert $g_0 = f_0 + RT_0$ finden wir wiederum durch Auswerten von (33) am Referenzpunkt (T_0, p_0) . Die Gibbsche freie Energie für das ideale Gas schreibt sich also

$$g(T, p) = g_0 + (c_p - s_0)(T - T_0) - Tc_p \log \frac{T}{T_0} + RT \log \frac{p}{p_0}. \quad (36)$$