

1. Folgerungen aus der Zustandsgleichung

Die Existenz der Zustandsgleichung $f(p, V, T) = 0$ impliziert zum einen, dass nur zwei der Zustandsgrößen p , V und T bei thermodynamischen Zustandsänderungen als unabhängige Variablen angesehen werden können. Zum anderen folgt aus der Zustandsgleichung u.a. die Gültigkeit der folgenden Relation

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (1)$$

Hierbei deutet der Klammerindex an, welche der Zustandsgrößen bei der entsprechenden Zustandsänderung als konstant angesehen werden muss. Um zu sehen, wie derartige Relationen aus der Zustandsgleichung folgen, bezeichnen wir mit x , y und z jeweils eine der Zustandsgrößen p , V und T , und schreiben für die Zustandsgleichung entsprechend $f(x, y, z) = 0$. Für konstantes z folgt unter der Annahme der Auflösbarkeit der implizit definierten Funktion $f(x, y, z) = 0$ nach x die Existenz des funktionalen Zusammenhangs $x = x(y)$.

(a) Zeigen Sie, dass aus $f(x, y, z) = 0$ für konstantes z die Relation

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}.$$

folgt.

(1 Punkt)

(b) Leiten Sie für konstantes z aus der Zustandsgleichung die folgende Gleichung ab:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}.$$

(1 Punkt)

(c) Beweisen Sie die Identität

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

und folgern Sie daraus die Gültigkeit von Glg. (1).

(1 Punkt)

2. Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases

Die Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases lautet

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = NkT$$

wobei $a > 0$ und $b > 0$ stoffspezifische Materialkonstanten darstellen. Im Gegensatz zur Zustandsgleichung eines idealen Gases sind hier Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (näherungsweise) berücksichtigt. Da jedoch a und b von der Teilchenzahl abhängen, ist es vorteilhaft, diese Größen gemäß $a = N^2\alpha$ und $b = 4Nv_0$ zu ersetzen, wobei v_0 und α von der Teilchenzahl unabhängig sind. Damit erhalten wir die Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{\alpha}{(V/N)^2}\right)\left(\frac{V}{N} - 4v_0\right) = kT.$$

Aufgrund des Eigenvolumens der Gasteilchen gilt für das Gasvolumen $V > 4Nv_0$.

(a) Bestimmen Sie die kritische Temperatur T_k , oberhalb derer die Isothermen $p = p(V)$ des Van-der-Waals-Gases streng monoton sind, siehe Abb. 1(a).

(2 Punkte)

(b) Für $T < T_k$ besitzen die Isothermen Extrema, siehe Abb 1(b). Bestimmen Sie die Kurve $p_I(V)$, auf der die Extremwerte liegen. Diese Kurve hat mit der Isothermen $T = T_k$ den sogenannten "kritischen Punkt" K gemeinsam. Bestimmen Sie dessen "Koordinaten" (V_k, p_k) . Was kann man über die Stabilität der auf einer Isothermen $T < T_k$ zwischen ihren beiden Schnittpunkten mit $p_I(V)$ liegenden Zustände sagen?

(3 Punkte)

(c) Wie sieht die Van-der-Waalsche Zustandsgleichung aus, wenn man anstelle von p , V und T die auf die kritischen Größen bezogenen Variablen $\tilde{p} = p/p_k$, $\tilde{V} = V/V_k$ und $\tilde{T} = T/T_k$ einführt?

(1 Punkt)

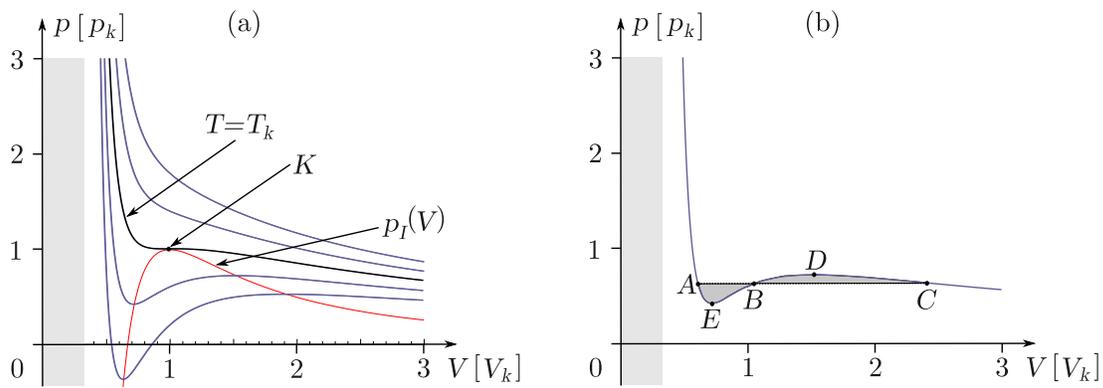


Abbildung 1: (a) Isotherme des Van-der-Waals-Gases und (b) Maxwell-Konstruktion.

- (d) Bei jeder Isothermen $T < T_k$ gibt es einen bestimmten Druckbereich, in dem zu einem festen Druck drei Volumina existieren. Da bei einem homogenen System aber mit Druck und Temperatur auch das Volumen (bei fester Teilchenzahl) eindeutig festgelegt ist, kann die Van-der-Waals-Gleichung in diesem Bereich nicht mehr ein homogenes System beschreiben. Naheliegend ist daher die Identifizierung des kleinsten Volumens mit der Flüssigkeits-, des größten Volumens mit der Gasphase eines Zweiphasensystems. Dann ist jedoch klar, daß die Isotherme in ihrer analytischen Form nicht der Realität entsprechen kann, da man aus dem Experiment weiß, daß Flüssigkeits- und Gasphase bei gegebener Temperatur nur bei *einem* einheitlichen Dampfdruck koexistieren können. Soll die Isotherme also so modifiziert werden, daß sie ein Zweiphasensystem beschreiben kann, muß ein Teil der Isotherme auch Isobare sein, wie in Abb. 1(b) skizziert. Wie kann man zu einer gegebenen Van-der-Waals-Isotherme A E B D C die Dampfdruckisobare A B C finden? Geben Sie eine qualitative Antwort ohne detaillierte Rechnung.

Hinweis:

Die innere Energie eines Systems hängt nur vom vorliegenden Zustand ab und nicht davon, wie dieser Zustand erreicht wird. Da entlang einer Isothermen die Temperatur per Definition konstant ist, gilt

$$U_C - U_A = - \int_{V_A}^{V_C} p dV$$

sowohl entlang A B C als auch entlang A E B D C.

(1 Punkt)

- (e) Im Folgenden beschränken wir uns auf die Isothermen $T > T_k$. Geben Sie die

vom System entlang einer Isothermen $T > T_k$ verrichtete Arbeit $\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ an, wenn sich das Volumen von V_1 auf $V_2 > V_1$ ausdehnt. Ist diese Arbeit größer oder kleiner als bei einer entsprechenden Zustandsänderung des idealen Gases?

(2 Punkte)

- (f) Schließlich wollen wir noch die adiabatische Expansion des Van-der-Waals-Gases untersuchen. Dazu isolieren wir das Gas, so dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung mehr möglich ist ($\delta Q = 0$). Leiten Sie in Analogie zur Herleitung der adiabatischen Expansionsformel des idealen Gases $pV^K = \text{const.}$, mit K als Adiabatenexponenten, die entsprechende Relation für das Van-der-Waals-Gas ab.

(2 Punkte)

3. Barometrische Höhenformel des idealen Gases im homogenen Gravitationsfeld

Leiten Sie die barometrische Höhenformel in der Form

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{K-1}{K} \frac{gM}{R}, \quad (2)$$

ab, wobei g die lokale Gravitationsbeschleunigung, $K = 1 + R/C_V$ den Adiabatenexponent und M die molare Masse des idealen Gases bezeichnet.

Gehen Sie dabei von der Annahme aus, dass die Volumenänderung der auf- und absteigenden Konvektionlüfte in guter Näherung durch die adiabatische Expansion ($\delta Q = 0$) beschrieben werden kann, da die Luft keinen guten Wärmeleiter darstellt. Zeigen Sie, dass sich die infinitesimale Änderung des Druckes dp zwischen den Höhen h und $h + dh$, siehe Abb. 2, über $dp = -\rho g dh$ ergibt, wobei ρ die Dichte des Gases bezeichnet. Unter Verwendung der idealen Gasgleichung und der Gleichung für die adiabatische Volumenänderung eines idealen Gases $pV^K = \text{const.}$ läßt sich Glg. (2) ableiten.

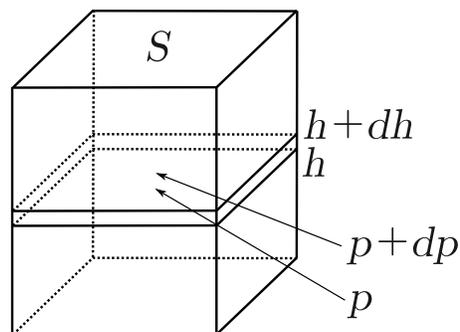


Abbildung 2: Zur Ableitung der barometrischen Höhenformel.

(2 Punkte)