

Aufgabe 35 (Votier) Van-der-Waals-Gas I

7 Punkte

Im Jahr 1873 hat Johannes Diderik van der Waals die nach ihm benannte Gleichung in seiner Dissertation eingeführt. Sie liefert eine quantitative Beschreibung von realen Gasen und beinhaltet eine qualitative Beschreibung ihrer Verflüssigung (v : Molvolumen):

$$(v - b) \left(P + \frac{a}{v^2} \right) = RT. \quad (1)$$

- Deuten Sie die Parameter $\frac{a}{v^2}$ und b im Vergleich zur idealen Gasgleichung.
- Zwei unabhängige Variablen beschreiben den Zustand einatomiger Gase eindeutig. Die Zustandsgleichung verknüpft die drei Variablen P , V und T , von denen nur die Paare (P, T) oder (V, T) unabhängig sind. Bestimmen Sie für das ideale Gas und das Van-der-Waals-Gas die Koeffizienten

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P && \text{der isobaren Volumenausdehnung,} \\ \beta &= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V && \text{der isochoren Druckerhöhung,} \\ \kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T && \text{der isothermen Kompression.} \end{aligned}$$

Welche Werte erhalten Sie bei verschwindenden Parametern a und b ?

Hinweis: Zur Berechnung der Koeffizienten benötigt man die Ableitung der Zustandsgleichung $f = f(x, y)$, die gegebenenfalls nur implizit in der Form $F(x, y, f(x, y)) = 0$ vorliegt. Man erhält diese Ableitung, indem man die totale Ableitung von F bildet, z.B.:

$$\frac{dF}{dx} = 0 = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial x} \iff \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\partial F / \partial x}{\partial F / \partial f}.$$

Aufgabe 36 Van-der-Waals-Gas II

Vortragsübung

- Beweisen Sie die aus der Zustandsgleichung $z = z(x, y)$ eines thermodynamischen Systems folgende Identität

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

Was folgt daraus für die Koeffizienten α , β und κ aus Aufgabe 35?

- Zeigen Sie ausgehend vom Differenzial ds der molaren Entropie s , dass für die molare innere Energie u des Van-der-Waals-Gases die Relation

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

gilt. Deuten Sie diese im Vergleich zum idealen Gas. Welche Konsequenz ergibt sich daraus für die spezifische Wärme pro Mol

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad ?$$

- Wie lauten u und s , wenn man die spezifische Wärme c_v als nahezu temperaturunabhängig ansieht?

Aufgabe 37 (Schriftlich) Van-der-Waals-Gas III

12 Punkte

Der kritische Punkt ist definiert durch

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

- Bestimmen Sie aus Gleichung (1) die kritischen Daten, also die Werte P_k, v_k und T_k am kritischen Punkt als Funktion von a, b und R . Ermitteln Sie damit die Zustandsgleichung in den reduzierten Größen $p = P/P_k, \nu = v/v_k$ und $t = T/T_k$. (2 Punkte)
- Was ergibt sich für CO_2 für a und b , wenn die kritischen Daten die Werte $P_k = 7.3$ MPa und $T_k = 31^\circ\text{C}$ aufweisen? Wie groß ist der Kohäsionsdruck von CO_2 bei $v = 150 \text{ cm}^3/\text{Mol}$? (2 Punkte)
- Zeichnen Sie Isothermen für $T/T_k = 0.6, 0.8, 1.0$ und 1.5 in ein $P/P_k - v/v_k$ - und in ein $P/P_k - \rho/\rho_k$ -Diagramm ein. (3 Punkte)
- Skizzieren Sie eine Isotherme, für die ein Phasenübergang möglich ist, in einem V - P -Diagramm. Ermitteln Sie durch Integration entlang der Isothermen ein μ - P -Diagramm. (2 Punkte)
- Das Maximum, das Minimum und die Punkte der Maxwell-Konstruktion im V - P -Diagramm führen zu entsprechenden Punkten im μ - P -Diagramm. Kennzeichnen und benutzen Sie diese, um die folgenden Fragen zu beantworten: In welchen Bereichen ist das System stabil? Wo liegt das Koexistenzgebiet? Wo befinden sich metastabile Bereiche und wie kann man in diese gelangen? (3 Punkte)