

Musterlösung Thermodynamik 4

Besprechung in der Woche vom 07.05.18 bis 11.05.18

Teil A: Verständnisaufgaben

Aufgabe 1 – Phasenübergang und Aggregatzustandsänderung

Was ist der Unterschied zwischen einem Phasenübergang und einem Aggregatzustandswechsel? Ist jeder Aggregatzustandswechsel ein Phasenübergang? Ist jeder Phasenübergang ein Aggregatzustandswechsel? Beginnen Sie damit indem Sie eine kurze Definition von Phase und von Aggregatzustand aufstellen.

Lösung: Zunächst die Definition von Phase und Aggregatzustand:

- **Aggregatzustand:** Als Aggregatzustände werden die unterschiedlichen Zustände eines Stoffes bezeichnet, die sich durch **bloße Änderungen von Temperatur oder Druck** ineinander umwandeln können. Es gibt die drei klassischen Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig. Manchmal spricht man auch vom Plasma als viertem Aggregatzustand, wobei die Einordnung des Plasmas als Aggregatzustand unzureichend ist.
- **Phase:** Die Phase ist in der Thermodynamik ein Bereich der Zustandsgrößen, in dem die bestimmenden physikalischen Parameter (Ordnungsparameter, wie die Dichte oder der Brechungsindex) des Stoffes stetig verlaufen und homogen sind. Zum Beispiel weist die Wärmekapazität des Stoffes innerhalb einer Phase keine Sprünge/Unstetigkeiten auf. Eine Phase im Sinne der Thermodynamik ist jeder homogene Teil eines Systems.

Ein Aggregatzustandswechsel ist schlicht und einfach ein Übergang zwischen zwei Aggregatzuständen, in den meisten Fällen also Schmelzen oder Verdampfen. In selteneren Fällen auch Sublimieren oder Resublimieren.

Ein Phasenübergang bzw. eine Phasenumwandlung oder Phasentransformation ist hingegen die Umwandlung einer oder mehrerer Phasen eines Stoffes in andere Phasen. Zu diesen Phasen gehören zusätzlich zu Aggregatzustandswechseln auch eine Änderung der Kristallisationsstruktur, der Wechsel von Ferromagnetismus zu Paramagnetismus, die Bose-Einstein-Kondensation oder der Übergang in den supraleitenden Bereich.

Grundsätzlich kann man also festhalten, dass zwar jeder Aggregatzustandswechsel ein Phasenübergang ist, es aber deutlich mehr Phasenübergangsarten als nur Aggregatzustandswechsel gibt.

Aufgabe 2 – Entropie

Erklären Sie in nicht mehr als 10 Sätzen, was Entropie ist.

Lösung: Entropie ist eine etwas abstrakte Größe, die darüber Auskunft gibt, wie viele mikroskopische Realisationsmöglichkeiten es für einen thermodynamischen Makrozustand gibt. Hat ein solcher Makrozustand eine geringe Entropie, so bedeutet dies schlicht und einfach, dass es wenige mikroskopische Realisationsmöglichkeiten für den Zustand gibt.

Eine hohe Entropie bedeutet, dass es viele Möglichkeiten gibt, den Zustand mikroskopisch zu realisieren. Hinzukommt, dass wir beobachten, dass in der Natur alle Prozesse von geringer zu höherer Entropie streben.

In der klassischen Thermodynamik ist die Entropie eine Zustandsgröße, die angibt, ob ein Prozess reversibel oder nichtreversibel abläuft und damit auch jedem Prozess eine Richtung zuweist, nach der dieser abläuft.

Die Aussage „Entropie ist ein Maß für Unordnung“ greift etwas zu kurz, da Entropie nicht wirklich Ordnung oder Unordnung misst, sondern eher wie viele Möglichkeiten es gibt, einen Zustand zu realisieren.

Aufgabe 3 – Zustandsgrößen

Was ist eine Zustandsgröße? Was zeichnet eine Zustandsgröße aus? Warum sind Wärme δQ und Arbeit δW keine Zustandsgrößen? Was ist der Unterschied zwischen extensiven und intensiven Zustandsgrößen? Geben sie zwei Beispiele für extensive und zwei Beispiele für intensive Zustandsgrößen an.

Lösung:

- **Zustandsgröße:** Eine Zustandsgröße ist eine makroskopische physikalische Größe, die ggf. zusammen mit anderen Zustandsgrößen den Zustand eines physikalischen Systems beschreibt, aber im Rahmen der Betrachtung variabel ist. Für ein System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, bleiben alle Zustandsgrößen konstant. Sie beschreiben den aktuellen Zustand eines Systems unabhängig davon, auf welchem Weg es zu diesem Zustand gekommen ist. (nach wikipedia.de)
 - δQ und δW : Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen, denn sie erfüllen nicht die Bedingung, dass sie alleine den Zustand eines Systems beschreiben **und zwar unabhängig von der Geschichte/Historie des Systems**. Zu-/Abgeführte Wärme und verrichtete Arbeit laufen immer über eine Zeit, die relevant für ihre Auswirkung sind. Wenn Aussagen über Wärme und Arbeit getroffen werden, so ist immer relevant welcher (Phasenraum-)Weg dabei gegangen worden ist. Mathematisch kann argumentiert werden, dass $W = \int dW$ und $Q = \int dQ$ pfadabhängige Integrale sind, und daher für dW und dQ kein totales Differential gebildet werden kann.
 - **intensive Zustandsgrößen:** intensive Zustandsgrößen bleiben bei der Skalierung eines Systemes gleich.
Beispiel: Ein System, das aus einem Gas mit der Temperatur 25 °C einer Teilchenzahl von 1 mol, einem Volumen von 24 l und 1 bar Druck besteht, soll verdoppelt werden, ohne, dass das thermodynamische Gleichgewicht gestört wird. Dann ergibt sich das doppelte Volumen und die doppelte Teilchenzahl. Temperatur und Druck bleiben aber gleich, da die Dimensionierung des Systems für diese beiden Zustandsgrößen keine Rolle spielt. Druck und Temperatur sind also intensive Zustandsgrößen.
Beispiele für intensive Zustandsgrößen: Druck p , Temperatur T , chemisches Potential μ
Verallgemeinerte Notation: $iZ(\lambda V, \lambda N, \dots) = iZ(V, N, \dots)$
 - **extensive Zustandsgrößen:** extensive Zustandsgrößen skalieren mit der Skalierung des Systemes mit
Beispiel: in unserem obigen Beispiel haben wir bemerkt, dass wir bei der Verdopplung des Systemes das Volumen und die Gesamtteilchenzahl verdoppeln mussten um das thermodynamische Gleichgewicht zu erhalten. Folglich sind Volumen und Teilchenzahl in diesem Beispiel die extensiven Zustandsgrößen.
Beispiele für extensive Zustandsgrößen: Innere Energie U , Enthalpie H , Gibbsche Energie G , Freie Energie F , Teilchenzahl N/n , Volumen V , Entropie S
Verallgemeinerte Notation: $eZ(\lambda V, \lambda N, \dots) = \lambda \cdot eZ(V, N, \dots)$
-

Aufgabe 4 – Reversibilität

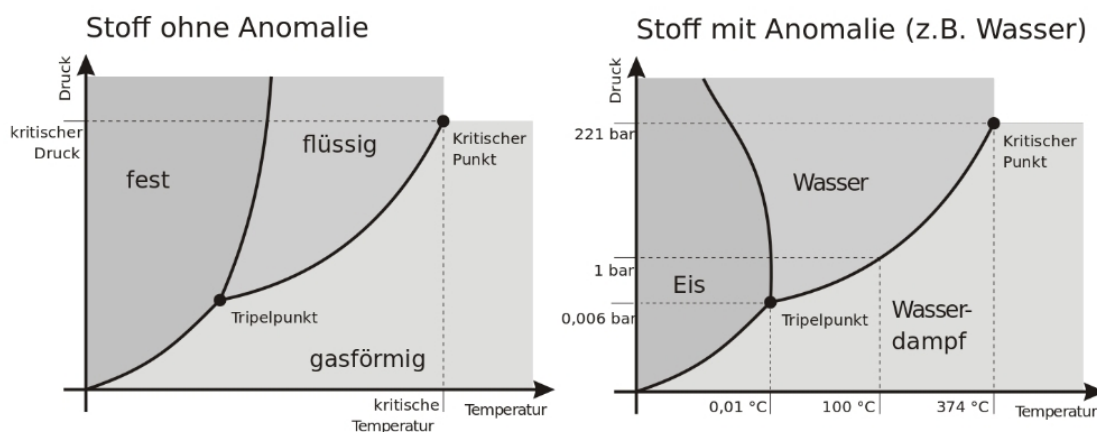
Bei welchen der folgenden thermodynamischen Prozesse handelt es sich um einen reversiblen Prozess?

- Volumenexpansion in einem Zylinder mit Kolben (x)
- Ablassen von Luft durch ein Druckventil in einer Raumstation
- Heißen Kaffee auf dem Schreibtisch abkühlen lassen
- Mischen von zwei Flüssigkeiten
- Elektrolyse von Wasser (x)
- adiabatisches Kühlen eines Gases durch Druckreduktion (x)
- Wärmeleitung durch eine Hauswand

Anmerkung: Elektrolyse ist nur dann reversibel, wenn sie ideal abläuft, das wird in der Realität vermutlich selten der Fall sein, allerdings ist es der idealisierte Fall, der auch für alle Berechnungen in der Chemie herangezogen wird.

Aufgabe 5 – Phasendiagramm

Zeichnen sie ein Phasen-p-T-Diagramm für einen Stoff mit Dichteanomalie (zum Beispiel Wasser) und einen Stoff ohne Dichteanomalie (zum Beispiel Butan). Was ist der sogenannte Tripelpunkt? Was ist der kritische Punkt?



Lösung:

- **Tripelpunkt:** In der Thermodynamik ist der Tripelpunkt (auch Dreiphasenpunkt) der Zustand, beschrieben durch Druck und Temperatur, an dem drei Aggregatzustände eines Stoffes im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Der Tripelpunkt ist im Phasendiagramm der Schnittpunkt der beiden Phasengrenzlinien Sättigungsdampfdruck und Schmelzkurve.
 - **kritischer Punkt:** In der Thermodynamik ist der kritische Punkt ein thermodynamischer Zustand eines Stoffes, der sich durch Angleichen der Dichten von flüssiger und Gasphase kennzeichnet. Die Unterschiede zwischen beiden Aggregatzuständen hören an diesem Punkt auf zu existieren. Im Phasendiagramm stellt der Punkt das obere Ende der Dampfdruckkurve dar.
-

Teil B: Rechenaufgaben

Aufgabe 6 – Sonnenentropie

In Deutschland hat die absorbierte Strahlung der Sonne eine über das Jahr gemittelte Leistung von etwa 120 W pro Quadratmeter horizontaler Fläche der Erde. Die Temperatur der Sonnenoberfläche ist etwa 6000 K, die der Erde rund 300 K. Für diese Aufgabe wollen wir annehmen, dass die Erde die gesamte eingestrahlte Energie absorbiert.

- (a) Wie viel Energie erhält die Erde dadurch innerhalb eines Jahres?

Lösung:

- (i) Wir berechnen zunächst, die Energie, die ein Quadratmeter auf der Erde in einem Jahr an Energie abbekommt:

$$E/A = P_{\text{Sonne}}/A \cdot t = 120 \text{ W/m}^2 \cdot (365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}) = 3,78 \cdot 10^9 \text{ J/m}^2$$

- (ii) Danach müssen wir nur noch die Energie pro Fläche mit der Targetfläche der Erde multiplizieren. Dabei zählt nur die Schnittfläche durch die Erde, denn in der Aufgabenstellung steht *horizontaler Fläche der Erde*, es ist also nur ein Kreis mit Radius r_E als Trefferfläche gemeint.

$$A_{\text{Target}} = \pi \cdot r_E^2 = \pi \cdot (6371 \text{ km})^2 \approx 127516118 \text{ km}^2 \approx 1,28 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$$

- (iii) Schlussendlich müssen wir nur Energie pro Fläche und Fläche multiplizieren:

$$E = \frac{E}{A} \cdot A = 3,78 \cdot 10^9 \text{ J/m}^2 \cdot 1,28 \cdot 10^{14} \text{ m}^2 \approx 4,82 \cdot 10^{23} \text{ J}$$

-
- (b) Wie viel Entropie kommt zusätzlich jährlich im System Erde Sonne pro Quadratmeter Erdoberfläche hinzu?

Lösung:

- (i) Wir nehmen an, dass die Sonne die ganze Zeit die gleiche Oberflächentemperatur hat, also $T_{\text{Sonne}} = 6000 \text{ K} = \text{const}$, gleiches gilt für die Erdoberfläche $T_{\text{Erde}} = 300 \text{ K} = \text{const}$. Wir dürfen also wieder unsere Gleichung $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ verwenden.
- (ii) Als Wärme nehmen wir dabei einfach die ganze Energie, die die Sonne im Laufe des Jahres auf uns einstrahlt (siehe Teilaufgabe (a))
- (iii) Nun können wir die Entropieabnahme der Sonne pro Fläche auf der Erde und die Entropiezunahme pro Fläche auf der Erde berechnen:

$$\Delta S_1 = \frac{-\Delta Q}{T_1} = \frac{3,78 \cdot 10^9 \text{ J/m}^2}{6000 \text{ K}} = -0,63 \frac{\text{MJ}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$\Delta S_2 = \frac{+\Delta Q}{T_2} = \frac{3,78 \cdot 10^9 \text{ J/m}^2}{300 \text{ K}} = +12,6 \frac{\text{MJ}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 11,98 \frac{\text{MJ}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

- (c) Nehmen Sie an, Sie pflanzen Gras (oder andere Lebewesen) auf diesen Quadratmeter. Einige Leute würden argumentieren, daß diese Lebewesen den zweiten Hauptsatz verletzen, weil sie ungeordnete Nährstoffe in geordnete Lebensformen überführen. Wie würden Sie antworten?

Lösung: Im Gesamtsystem Sonne Erde nimmt die Entropie durch die Sonneneinstrahlung zu. Die Ordnung, die Lebewesen schaffen, erschaffen sie mit Hilfe der Energie der Sonne, die aber selbst sehr viel Entropie produziert. Im Gesamtsystem ist der 2. Hauptsatz also folglich nicht verletzt. Außerdem kann natürlich in einem Teilsystem eines Gesamtsystems die Entropie abnehmen, wenn Energie/Arbeit in das Teilsystem hineingesteckt wird.

Aufgabe 7 – Eis schmelzen in der Küche

Ein Eiswürfel (Masse 30 g) mit einer Temperatur von 0 °C ist auf dem Küchentisch vergessen worden und schmilzt langsam. Die Temperatur der Küche ist 25 °C. Latente Schmelzwärme von Eis: $\lambda_{Sm} = 335 \text{ J/g}$.

- (a) Berechnen Sie die Entropiezunahme für das Schmelzen des Eiswürfels in Wasser der Temperatur 0 °C. Anteile durch die Volumenänderung kann man vernachlässigen.

Lösung:

- (i) Wir dürfen annehmen, dass $T = \text{const}$, also dürfen wir die in der Vorlesung gelernte Formel benutzen $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$
- (ii) Also setzen wir einfach ein: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot \lambda_{Sm}}{T} = \frac{30 \text{ g} \cdot 335 \text{ J/g}}{273,15 \text{ K}} \approx 36,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

-
- (b) Berechnen Sie die Entropieänderung des Wassers beim Aufheizen von 0 °C auf 25 °C. Nehmen Sie eine konstante Wärmekapazität von $c_V = 4.2 \text{ J/gK}$ an.

Lösung:

- (i) Mit einer konstanten Wärmekapazität können wir das Entropieintegral einfach lösen:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dQ(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V(T) \cdot m}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V \cdot m}{T} dT = c_V \cdot m \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

- (ii) Wir setzen einfach ein und erhalten:

$$\Delta S = c_V \cdot m \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 4,2 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 30 \text{ g} \cdot \ln \left(\frac{273,12 \text{ K} + 25 \text{ K}}{273,15 \text{ K} + 0 \text{ K}} \right) \approx 11,03 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

-
- (c) Berechnen Sie die Entropieänderung der Küche durch die Abgabe der Wärmemenge an den Eiswürfel während den beiden Prozessen in (a) und (b). Steigt die Gesamtentropie an?

Lösung:

- (i) Berechne zunächst die ausgetauschte Wärme:

$$Q_{ges} = -Q_{schmelz} - Q_{aufwärmen} = -m \cdot \lambda_{Sm} - c_V \cdot m \cdot \Delta T = -30 \text{ g} \cdot 335 \text{ J/g} - 4,2 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 30 \text{ g} \cdot 25 \text{ K} = -13200 \text{ J}$$

- (ii) Da wir annehmen, dass die Temperatur im Raum konstant bleibt:

$$\Delta S_{Raum} = \frac{Q_{ges}}{T} = -\frac{13200 \text{ J}}{273,15 \text{ K} + 25 \text{ K}} = -44,3 \text{ J/K}$$

- (iii) Die Gesamtentropie beträgt nun:

$$\Delta S = \Delta S_{Schmelz} + \Delta S_{aufwärmen} + \Delta S_{Raum} = 36,8 \text{ J/K} + 11,03 \text{ J/K} - 44,3 \text{ J/K} = 3,53 \text{ J/K} > 0$$

- (iv) **Fazit:** Die Gesamtentropie nimmt also zu.
-

Aufgabe 8 – Gasentropie

Zwei Mol Sauerstoff werden bei Raumtemperatur in einem temperaturdurchlässigen aber druckdichten Behälter eingeschlossen und langsam durch Druckerhöhung auf $1/3$ ihres vorigen Volumens komprimiert.

- (a) Ändert sich die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ der Luftteilchen? Wenn ja, warum? Wenn nein, warum nicht?

Lösung: Diese Frage können wir beantworten, indem wir Sauerstoff als ideales Gas approximieren. In diesem Fall können wir die Formel für die innere Energie des idealen Gases nehmen und sie mit der kinetischen Energie der Sauerstoffteilchen gleichsetzen:

$$\begin{aligned}U &= E_{kin} \\ \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T &= \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle \\ \Rightarrow \langle v^2 \rangle &= 3 \cdot \frac{k_B \cdot T}{m}\end{aligned}$$

Gemäß dieser Gleichung, hängt die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ nur von der Temperatur ab, die konstant ist (die Kompression erfolgt isotherm). Daher dürfte sich die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ nicht ändern, wenn das Gas komprimiert wird. Dies ist ein interessanter Befund, sagt er doch aus, dass die Teilchen das kleinere Volumen energetisch nicht spüren!

-
- (b) Berechnen Sie zunächst die Entropieänderung des Gases mit Hilfe der mikroskopischen Definition der Entropie nach Boltzmann.

Hinweis: Eine Volumenänderung eines Gases um den Faktor k verändert die Anzahl der mikroskopischen Zustände um einen Faktor k^N , wobei N die Anzahl der Teilchen des Gases ist.

Lösung: Die mikroskopische Definition der Entropie nach Boltzmann lautet:

$$S = k_B \cdot \ln \Omega$$

Dabei ist Ω die sogenannte Zustandszahl, also die Zahl, die angibt, wie viele mikroskopische Möglichkeiten existieren, das gewünschte System zu realisieren.

Nun verwenden wir den Hinweis aus der Angabe: *Hinweis: Eine Volumenänderung eines Gases um den Faktor k verändert die Anzahl der mikroskopischen Zustände um einen Faktor k^N , wobei N die Anzahl der Teilchen des Gases ist.* Folglich gilt für eine Kompression um den Faktor $k = \frac{1}{3}$, dass sich die Zustandszahl Ω um einen Faktor $k^N = \left(\frac{1}{3}\right)^N$ ändert.

Wir müssen also zunächst berechnen, wie viele Teilchen N es in unserem Gas gibt. Aus der Angabe wissen wir, dass zwei mol Sauerstoff komprimiert werden.

$$\begin{aligned}\Rightarrow N &= n \cdot N_A = 2 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 1,2044 \cdot 10^{24} \\ \Rightarrow \Omega_{nachher} &= \Omega_{vorher} \cdot (k)^N = \Omega_{vorher} \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{1,2044 \cdot 10^{24}}\end{aligned}$$

Diese Potenz sollte man nicht ausrechnen, denn vermutlich wird kein numerisches System hier einen Wert $k^N \neq 0$ ausgeben. Wie wir aber gleich sehen werden, ist dies überhaupt nicht nötig!

Mit diesem Wissen können wir nun die Entropie des komprimierten Systems berechnen:

$$\Delta S = S_{nachher} - S_{vorher}$$

$$S_{nachher} = k_B \cdot \ln(\Omega_{nachher}) = k_B \cdot \ln(\Omega_{vorher} \cdot k^N)$$

Jetzt heißt es, Logarithmus-Gesetze anwenden!

$$\begin{aligned} S_{nachher} &= k_B \cdot \ln(\Omega_{vorher} \cdot k^N) = k_B \cdot \left(\ln(\Omega_{vorher}) + \ln(k^N) \right) \\ &= k_B \cdot \left(\ln(\Omega_{vorher}) + N \cdot \ln(k) \right) = S_{vorher} + k_B \cdot N \cdot \ln(k) \end{aligned}$$

Wir setzen in ΔS ein:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{nachher} - S_{vorher} = S_{vorher} + k_B \cdot N \cdot \ln(k) - S_{vorher} = k_B \cdot N \cdot \ln(k) \\ &= 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 1,2044 \cdot 10^{24} \cdot \ln\left(\frac{1}{3}\right) = -1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 1,2044 \cdot 10^{24} \cdot \ln(3) \\ &\approx -18.273 \frac{J}{K} \end{aligned}$$

Durch die Kompression sinkt folglich die Entropie. Daher muss man immer Energie aufwenden, um Gase zu komprimieren, um dem 2. Hauptsatz zu entsprechen.

- (c) Berechnen Sie nun die Entropieänderung des Gases mit Hilfe der thermodynamischen Definition der Entropie, die Sie ebenfalls in der Vorlesung behandelt haben. _____

Lösung: Die thermodynamische Definition der Entropie lautet:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Wir müssen folglich zunächst ΔQ bestimmen. Dies gelingt uns mit der Annahme, dass Sauerstoff ein ideales Gas ist. Dann gilt:

$$U = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T$$

Da sowohl $T = const$ als auch $N = const$ gilt, gilt folglich, dass auch $U = const \Rightarrow dU = 0$

Aus dem ersten Hauptsatz ergibt sich dann:

$$0 = dQ - dW = dQ - p \cdot dV \Rightarrow dQ = p \cdot dV$$

Mit der idealen Gasgleichung können wir dann schreiben:

$$p = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V}$$

Daraus folgt:

$$dQ = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} \cdot dV$$

Diesen Ausdruck können wir aufintegrieren, wobei wir die Integralgrenzen $V_{vorher} := V_0$ und $V_{nachher} = k \cdot V_0$ verwenden:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \int_{Q(V_0)}^{Q(k \cdot V_0)} dQ = \int_{V_0}^{k \cdot V_0} \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} \cdot dV = N \cdot k_B \cdot T \cdot \left[\ln V \right]_{V_0}^{k \cdot V_0} \\ &= N \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\ln(k \cdot V_0) - \ln(V_0) \right) = N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{k \cdot V_0}{V_0}\right) = N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(k) \end{aligned}$$

Diesen Ausdruck setzen wir in die thermodynamische Entropiedefinition ein und erhalten:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(k) T = N \cdot k_B \cdot \ln(k) = k_B \cdot N \cdot \ln(k)$$

Dieser Ausdruck sollte uns sehr bekannt aus Teilaufgabe (b) vorkommen. Wir setzen Werte ein und erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 1,2044 \cdot 10^{24} \cdot \ln\left(\frac{1}{3}\right) = -1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 1,2044 \cdot 10^{24} \cdot \ln(3) \\ &\approx -18,273 \frac{J}{K} \end{aligned}$$

Also das gleiche Ergebnis wie in Teilaufgabe (b)

(d) Vergleichen Sie Teilaufgabe (b) und (c).

Lösung: Wie wir gerade schon gesehen haben, liefern beide Entropiedefinitionen das gleiche Ergebnis. Das ist sehr gut, denn es zeigt, dass beide Ansätze die gleiche physikalische Größe beschreiben und das Entropie anscheinend wirklich eine thermodynamische Größe ist und nicht nur ein Gedankenkonstrukt aus dem Kopf eines Ludwig Boltzmann.

Aufgabe 9 – Van-der-Waals-Gleichung

Gegeben ist das p - V -Diagramm eines realen Gases gemäß der Van-der-Waals-Gleichung für drei Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$:

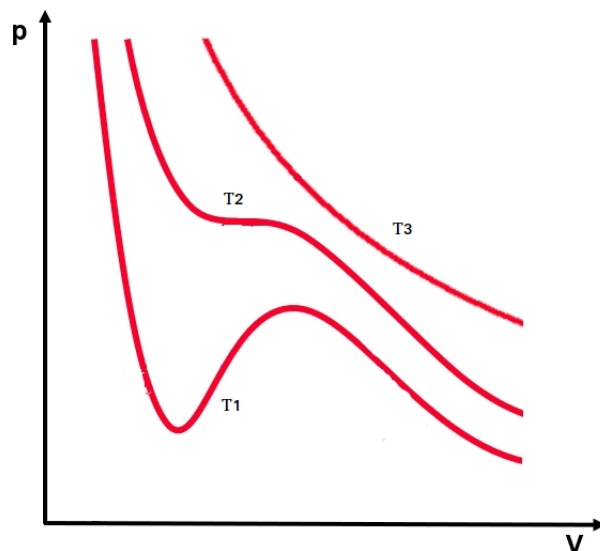


Abbildung 1: p - V -Diagramm eines realen Gases gemäß der Van-der-Waals-Gleichung für drei unterschiedliche Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$

Die Van-der-Waals-Gleichung lautet:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

oder in einer anderen Darstellung:

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

mit n der Stoffmenge in mol, N der Teilchenzahl, p dem Druck in Pa, T der Temperatur in K, V dem Volumen in m^3 , R der allgemeinen Gaskonstante und a und b dimensionsbehafteten Konstanten.

- (a) Leiten Sie die Einheiten der dimensionsbehafteten Konstanten a und b in der Van-der-Waals-Gleichung her. Was kann man aus den Einheiten folgern? Um welche Größe handelt es sich bei a , um welche bei b ?

Lösung:

- (i) Wir wissen, dass in jeder Formel nur Größen der gleichen Einheit addiert oder subtrahiert werden können. (Klar, was sollte auch 1 Liter + 1 kg sein?)
- (ii) Da die Van der Waals-Gleichung lautet: $\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \cdot (V - N \cdot b) = NkT$, muss folglich gelten: (1) $kg \cdot \frac{1}{m^2 s^2} = Pa = [p] = \left[a \frac{N^2}{V^2} \right] = [a] \cdot (m^3)^{-2} \Rightarrow [a] = kg \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{s^2} \cdot m^6 = J \cdot m^3$ und (2) $m^3 = [V] = [N \cdot b] \Rightarrow [b] = m^3$
- (iii) a hat also die Dimension von Energie mal Volumen. Diese Größe wirkt etwas ungriffig (und ist sie auch). Bei der ursprünglichen Herleitung wählte man die äquivalente Formulierung

$J \cdot m^3 = Pa \cdot V^2$ also Druck mal Volumen² und benannte daher a als *Köhäsionsdruck*. Der Kohäsionsdruck beschreibt den „Willen“ eines realen Gases sich zusammenzuziehen. a gibt folglich an, in wie weit sich die Atome des realen Gases untereinander anziehen.

- (iv) b hat die Dimension eines Volumens, und wird daher auch das *effektive Volumen* oder auch *Kovolumen* genannt. Das Kovolumen beschreibt wie „groß“ ein einzelnes Gasmolekül/-atom ungefähr ist und kennzeichnet damit den abstoßenden Anteil der Wechselwirkung innerhalb des realen Gases.

Anmerkung: verwendet man die Formel $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$ um die Einheiten von a und b herzuleiten, so erhält man als Einheiten $[a] = J \cdot m^3/mol^2$ und $[b] = m^3/mol$. Diese Lösungen sind ebenfalls richtig, denn die „Einheit“ mol, ist eine dimensionslose Einheit oder auch einfach ein Umrechnungsfaktor. Anstatt 1 mol zu schreiben, könnte man auch $6.023 \cdot 10^{23}$ schreiben.

- (b) Betrachten Sie Abbildung 1. Was fällt ihnen auf? An welchen Stellen ist das Diagramm unphysikalisch? Warum ist es an diesen Stellen unphysikalisch? Was passiert in Wirklichkeit in den unphysikalischen Bereichen?

Lösung: Es fällt auf, dass die Kurve drei verschiedene Formen haben kann, je nach Temperatur. Im Falle $T < T_c$ (Fall T_1) hat die Kurve ein Minimum und ein Maximum. Im Falle $T = T_c$ (Fall T_2) laufen Maximum und Minimum in einem Sattelpunkt zusammen. Im Falle $T > T_c$ (Fall T_3) ist die Kurve monoton fallend.

Unphysikalisch ist der Bereich für $T < T_c$ indem $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$ (also der Bereich zwischen Minimum und Maximum) denn ein positiver p-V-Gradient würde bedeuten, dass mit der Expansion eines Gases auch der Druck im Gas ansteigen würde (bzw. dass im Falle einer Kompression der Druck abfallen würde). Ein solches Gas wäre massiv instabil und würde in sich selbst zusammenfallen. Außerdem beobachtet man nirgendwo in der Natur ein Gas mit einem Bereich für den gilt $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$.

In diesem „unphysikalischen Bereich“ befindet sich in der Realität die sogenannte **Koexistenzphase** in der das Gas gleichzeitig in flüssiger und gasförmiger Phase vorliegt.

- (c) Leiten Sie die Ausdrücke für die kritische Temperatur T_{krit} , kritischen Druck p_{krit} und kritisches Volumen V_{krit} unter der Bedingung her, dass am kritischen Punkt das p-V-Diagramm einen Sattelpunkt besitzt und berechnen Sie alle drei Größen für das Beispiel Chlor. *Hinweis:* $a_{Cl} = 657,4 \cdot 10^{-3} \frac{J \cdot m^3}{mol^2}$; $b_{Cl} = 56,2 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$

Lösung: An dieser Stelle machen wir eine einfache Kurvendiskussion. Eine Kurve hat dann Maxima/Minima, wenn die erste Ableitung der Funktion eine Nullstelle hat. Ob es sich um ein Maximum, ein Minimum oder einen Sattelpunkt handelt hängt von der zweiten Ableitung der Funktion ab. Daher berechnen wir zunächst die erste und die zweite Ableitung von $p(V)$:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{a}{n^2 \cdot V^2} - \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)^2}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = -\frac{2 \cdot a}{n^2 \cdot V^3} + \frac{2 \cdot n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)^3}$$

Setzt man beide 0 und verwendet zusätzlich die Van-der-Waals-Gleichung, die ebenfalls gelten muss, erhält man 3 Gleichungen mit drei Unbekannten:

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C - nb} - \frac{n^2 a}{V_C^2} \quad (1)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{nRT_C}{(V_C - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V_C^3} \quad (2)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2nRT_C}{(V_C - nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V_C^4} \quad (3)$$

Praktischerweise kommt p_C nur in der ersten Gleichung vor. Daher beginnen wir zunächst damit, dass wir Gleichung (2) nach T_C umstellen:

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{nRT_C}{(V_C - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V_C^3} \\ \Rightarrow \frac{nRT_C}{(V_C - nb)^2} &= \frac{2n^2 a}{V_C^3} \\ \Rightarrow T_C &= \frac{2n^2 a (V_C - nb)^2}{nRV_C^3} \end{aligned}$$

Nun setzen wir dieses Ergebnis in Gleichung (3) ein:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{2nRT_C}{(V_C - nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V_C^4} \\ \Rightarrow 0 &= \frac{2nR}{(V_C - nb)^3} \cdot \frac{2n^2 a (V_C - nb)^2}{nRV_C^3} - \frac{6n^2 a}{V_C^4} \end{aligned}$$

Umstellen nach V_C liefert:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{2nR}{(V_C - nb)^3} \cdot \frac{2n^2 a (V_C - nb)^2}{nRV_C^3} &= \frac{6n^2 a}{V_C^4} \\ \Rightarrow \frac{4}{(V_C - nb)} \cdot \frac{n^2 a}{V_C^3} &= \frac{6n^2 a}{V_C^4} \Rightarrow \frac{4}{(V_C - nb)} = \frac{6}{V_C} \\ \Rightarrow 6 \cdot (V_C - nb) &= 4 \cdot V_C \Rightarrow 6 \cdot V_C - 6nb = 4 \cdot V_C \Rightarrow V_C = \underline{\underline{3nb}} \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis können wir nun in unsere umgestellte Gleichung (2) einsetzen:

$$T_C = \frac{2n^2 a (V_C - nb)^2}{nRV_C^3} = \frac{2n^2 a (3nb - nb)^2}{nR(3nb)^3} = \frac{8n^4 ab^2}{27n^4 b^3 R} = \underline{\underline{\frac{8a}{27bR}}}$$

Und schlussendlich setzen wir beide Ergebnisse in Gleichung (1) ein:

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C - nb} - \frac{n^2 a}{V_C^2} = \frac{nR \cdot \frac{8a}{27bR}}{3nb - nb} - \frac{n^2 a}{(3nb)^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{6a}{54b^2} = \frac{2a}{54b^2} = \underline{\underline{\frac{a}{27b^2}}}$$

Jetzt müssen wir nur noch die Werte für Chlor einsetzen:

$$\begin{aligned} p_C &= \frac{a}{27b^2} = \frac{657,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}}{27 \cdot \left(56,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2} \approx 77,089 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 77,089 \text{ bar} \\ V_C &= 3nb \Rightarrow \frac{V_C}{n} = 3b = 3 \cdot 56,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 1,686 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\ T_C &= \frac{8a}{27bR} = \frac{8 \cdot 657,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}}{27 \cdot 56,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot 8,314 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}} \approx 416,89 \text{ K} \end{aligned}$$

(d) Muss man zur Verflüssigung eines realen Gases über oder unter dem kritischen Punkt arbeiten?

Lösung:

aus Wikipedia: *Eine besondere technische Bedeutung hat die kritische Temperatur. Dies ist die Temperatur, unterhalb derer ein Gas durch Druck verflüssigt werden kann, während dies oberhalb der kritischen Temperatur nicht mehr möglich ist. Die Isotherme der kritischen Temperatur teilt damit das H - s -Diagramm eines Stoffes in einen Bereich, bei dem Druckverflüssigung möglich ist und in einen Bereich, in dem keine Druckverflüssigung stattfinden kann.*

Es ist also wichtig unter der kritischen Temperatur zu arbeiten, da im P - V -Diagramm sonst gar keine Flüssige Phase mehr auftritt. Möchte man also ein Gas durch Kompression und Expansion verflüssigen, so muss man unter der kritischen Temperatur arbeiten, damit man in den Koexistenzbereich hineinkommen kann.
