

Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009

Serie 02 - Lösungen

Stilianos Louca

1. November 2008

Aufgabe 04

Beginnen mit der Zustandsgleichung für van der Waals (ab nun: *reale*) Gase

$$kT_r = \left(p_r + a \frac{N^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right)$$

bzw. für ideale Gase

$$NkT_i = p_i V$$

wobei N, V, p und T jeweils die Teilchenzahl, das Volumen, der Druck und die Temperatur des entsprechenden Gases seien.

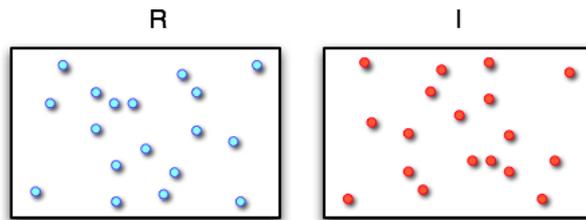


Abbildung 1: Zu Aufgabe 04

Identifiziert man den Druck p im Gefäß mit einer Temperatur $\tau(p)$ gemäß einer affinen Transformation

$$\tau(p) = \tau_0 + \alpha p$$

so ergibt sich für die beiden Gefäße der Zusammenhang zwischen *wirklicher* und *druck-definierter* Temperatur gemäß

$$\text{Reales Gas: } \tau_r(p(T_r)) = \tau_0 + \alpha \cdot \left[\frac{NkT_r}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \right]$$

$$\text{Ideales Gas: } \tau_i(p(T_i)) = \tau_0 + \alpha \cdot \frac{NkT_i}{V}$$

Zu erkennen ist: Gleiche Temperaturen $T_i = T_r$ entsprechen bei den beiden Druck-Temperaturskalen anderen Werten. Insbesondere ergeben sich im Kontext dieser beiden Skalen, unterschiedliche absolute Temperaturnullpunkte, das heißt

$$\inf \tau_r = \tau_0 - \alpha a \frac{N^2}{V^2} \quad , \quad \inf \tau_i = \tau_0$$

Für $N \rightarrow 0$ (das heißt bei unendlicher Verdünnung) gehen beide Skalen ineinander über:

$$\tau_r(T, N) \xrightarrow{N \rightarrow 0} \tau_0 + \alpha \frac{NkT}{V} \xleftarrow{N \rightarrow 0} \tau_i(T, N)$$

was auch zu erwarten war, da reale Gase durch Verdünnung immer mehr den idealen Gasen ähneln.

Aufgabe 05

Betrachten zwei verbundene Gefäße mit jeweils dem Volumen $V_1, V_2 := V - V_1$. Erstes Gefäß sei mit einem van der Waals Gas der Teilchenzahl N und Temperatur T gefüllt, während zweites am Anfangs des Experiments nichts enthalte. Es finde kein Energie bzw. Stoffaustausch mit der Umgebung statt, so dass nach Expansion bzw. Gleichverteilung des Gases in beide Gefäße die Gesamtenergie U konstant geblieben sei.

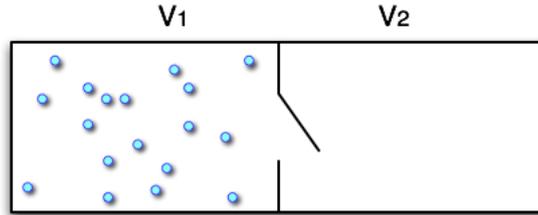


Abbildung 2: Zu Aufgabe 05

Mit der inneren Energie

$$U(T, V) = C_C(T - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

ergibt sich die Volumen-Abhängigkeit der Temperatur

$$T(V, U) \stackrel{U:\text{const}}{=} T(V) = T_0 + \frac{U}{C_V} + \frac{aN^2}{C_V} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

Betrachten wir nun die potentielle Energie E_{pot} mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} \propto T$ des Gases so ist

$$\underbrace{E_{\text{pot}}}_{U - E_{\text{kin}}} \sim -E_{\text{kin}} \sim -T \sim -\frac{1}{V} \sim -\frac{1}{r^3}$$

wobei r der mittlere Abstand zwischen den Teilchen sei. Für durch das Potential E_{pot} definierte Kräfte muss dann gelten

$$F \sim -\frac{\partial}{\partial r} E_{\text{pot}} \sim -\frac{1}{r^4}$$

das heißt die Kräfte sind näherungsweise von 4. Ordnung.

Lemma 01: pVT -Systemkomplexe

Betrachten n pVT -Teilsysteme Σ_i mit stets gleichem Druck p , Teilchenzahlen N_i , Temperaturen T_i und der Zustandsgleichung

$$V_i = \mathcal{V}(p_i, T_i, N_i)$$

bzw. der inneren Energie

$$U_i = \mathcal{U}(T_i, V_i, N_i)$$

die zusammen ein gemeinsames System $\Sigma =: \bigoplus_i \Sigma_i$ ergeben, mit der Teilchenzahl

$$N := \sum_i N_i$$

der mittleren Temperatur

$$T := \frac{1}{N} \sum_i N_i T_i$$

der inneren Energie

$$U := \sum_i U_i$$

und Volumen

$$V := \sum_i V_i$$

Dann gilt:

1. Ist \mathcal{V} linear in T_i und N_i , so ist Σ ebenfalls ein pVT System mit der Zustandsgleichung

$$V = \mathcal{V}(p, T, N)$$

2. Ist \mathcal{U} linear in T_i und N_i , so gilt analog

$$U = \mathcal{U}(p, T, N)$$

Beweis:

1. Beginnend mit den oberen Definitionen schreiben wir

$$\begin{aligned} V &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_i V_i \stackrel{p=p_i}{=} \sum_i \mathcal{V}(p, T_i, N_i) \stackrel{\text{linear 2.}}{=} \sum_i \frac{N_i}{N} \cdot \mathcal{V}\left(p, \frac{T_i N_i}{N}, N_i\right) \stackrel{\text{linear 3.}}{=} \sum_i \mathcal{V}\left(p, \frac{T_i N_i}{N}, N\right) \\ &\stackrel{\text{linear 2.}}{=} \mathcal{V}\left(p, \underbrace{\frac{1}{N} \sum_i T_i N_i}_T, N\right) = \mathcal{V}(p, T, N) \end{aligned}$$

2. Analog zu (1).

□

Aufgabe 06

Die Gasteile seien allgemein beschrieben durch die Beziehungen

$$U_i \stackrel{\text{ideales Gas}}{=} c_V N_i T_i + C, \quad N_i k T_i = p V_i \quad i = 1, 2$$

mit $N := N_1 + N_2$.

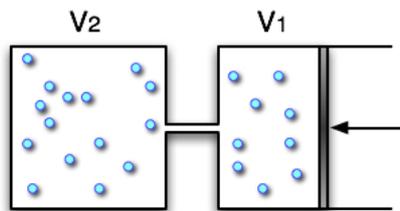


Abbildung 3: Zu Aufgabe 06

Druckverlauf

Aufgrund von Energieerhaltung gilt: ΔN_1 Teilchen, behalten durch den Übergang $V_1 \rightarrow V_2$ ihre Temperatur T_1 , bis sie sich (instantan) mit V_2 vermischt haben (Energieerhaltung). Somit ist mit einem Teilchenfluss immer eine Temperaturänderung im Zielvolumen verbunden, und es gilt

$$dU_2 = c_V T_1 dN_2 \quad (1)$$

Schreiben also

$$dT_2 = \frac{1}{N_2 c_V} dU_2 - \frac{\overbrace{U_2}^{N_2 c_V T_2}}{N_2^2 c_V} dN_2 \stackrel{(1)}{=} \frac{(T_1 - T_2)}{N_2} dN_2 \quad (2)$$

Mit

$$p = \frac{N_2 k T_2}{V_2}$$

ergibt sich

$$dp = \frac{k}{V_2} [N_2 dT_2 + T_2 dN_2] \stackrel{(2)}{=} \frac{k T_1}{V_2} dN_2 \Leftrightarrow dN_2 = \frac{V_2}{k T_1} dp \quad (3)$$

Durch

$$\begin{aligned} -p dV_1 &= dU = dU_1 + dU_2 = N_1 c_V dT_1 + c_V T_1 \underbrace{\frac{dN_1}{-dN_2}}_{-dN_2} + c_V T_1 dN_2 \stackrel{(3)}{=} N_1 c_V \left[\frac{V_1}{N_1 k} dp + \frac{p}{N_1 k} dV_1 - \frac{p V_1}{N_1^2 k} \underbrace{\frac{dN_1}{-dN_2}}_{-dN_2} \right] \\ &= \frac{c_V V_1}{k} dp + \frac{c_V}{k} p dV_1 + \frac{c_V V_2}{k} \cdot \underbrace{\frac{p V_1}{N_1 k T_1}}_1 dp = \frac{c_V}{k} \underbrace{(V_1 + V_2)}_V dp + \frac{c_V}{k} p dV_1 \end{aligned}$$

erhält man die Differentialgleichung

$$V dp = - \left(1 + \frac{k}{c_V} \right) p dV \quad (4)$$

deren Lösung sich ergibt gemäß

$$\ln \frac{p}{p_A} = \int_{p_A}^p \frac{d\tilde{p}}{\tilde{p}} = - \left(1 + \frac{k}{c_V} \right) \cdot \int_{V_A}^V \frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}} = - \left(1 + \frac{k}{c_V} \right) \ln \frac{V}{V_A}$$

bzw.

$$\boxed{p(V) = p_A \cdot \left(\frac{V_A}{V} \right)^{\left(1 + \frac{k}{c_V} \right)}} \quad (5)$$

Druckverlauf - Variante

Betrachten den pVT -Systemkomplex der beiden Gasteile Σ_1, Σ_2 , mit den Volumina V_1, V_2 , dem stets gemeinsamen Druck p und den Temperaturen T_1, T_2 . Sie erfüllen beide die Gleichungen

$$V_i = \frac{N_i k T_i}{p}, \quad U_i \stackrel{\text{ideales Gas}}{=} N_i c_V T_i$$

die sowohl in N_i als auch in T_i linear sind. Nach Lemma 01 gilt dann auch

$$V = \frac{N k T}{p} \quad \text{mit} \quad T := \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N}, \quad V := V_1 + V_2$$

und

$$U = N c_V T \quad \text{mit} \quad U := U_1 + U_2$$

Da $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2$ in seiner Gesamtheit (adiabatisch) geschlossen ist, gilt

$$dU = -p dV$$

Formal kann man also $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2$ als ein *homogenes* ideales Gas betrachten, so dass man die Wärmekapazitäten c_V bzw. $c_P = c_V + k$ einführen kann. Bekanntlich gilt dann bei adiabatisch-polytropen Prozessen

$$\frac{dp}{dV} = - \frac{c_P}{c_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(1 + \frac{k}{c_V} \right) \cdot \frac{p}{V}$$

was genau der oben bestimmten Differentialgleichung (4) entspricht.

Errichtete Arbeit

Die an das System errichtete Arbeit ist nach (5) gegeben durch

$$W = - \int_{V_A}^{V_E} p(V) dV = -p_A \cdot \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{V_A}{V} \right)^{\left(1 + \frac{k}{c_V}\right)} dV = p_A V_A \cdot \frac{c_V}{k} \cdot \left[\left(\frac{V_A}{V_E} \right)^{\frac{k}{c_V}} - 1 \right]$$

Spezialfall: Luft

Für den Spezialfall $V_A = 2V_2$, $V_E = V_2$ und $1 + \frac{k}{c_V} = \frac{7}{5}$ ist

$$\boxed{\frac{p_E}{p_A} = 2^{\frac{7}{5}}}$$