

Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009

Serie 07 - Lösungen

Stilianos Louca

20. Dezember 2008

Aufgabe 17

Beginnend mit der inneren Energie für binäre Mischungen idealer Gase

$$U(p, t, N_1, N_2) = U_1(p, t, N_1) + U_2(p, t, N_2) = \bar{c}_V^1 N_1 T + \bar{c}_V^2 N_2 T$$

und der Definition der partiellen spezifischen Energien \tilde{u}^i :

$$\tilde{u}^i := \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{i \neq j}} = \bar{c}_V^i T$$

schreiben wir für die die spezifische Energie \bar{u} :

$$\bar{u} = \frac{U}{N} \stackrel{\text{Euler}}{=} \frac{1}{N} \sum_i \tilde{u}^i N_i = \sum_i \tilde{u}^i \bar{n}_i$$

das heißt

$$\bar{u}(\bar{n}_1) = \bar{c}_V^1 T \cdot \bar{n}_1 + \bar{c}_V^2 T \cdot (1 - \bar{n}_1) = T [\bar{c}_V^1 - \bar{c}_V^2] \cdot \bar{n}_1 + \bar{c}_V^2 T \quad (1)$$

Im Falle homogener Mischungen ist

$$\bar{h} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{H}{N} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{U}{N} + \frac{pV}{N} \stackrel{\text{homogene Mischung}}{=} \bar{u} + \frac{Vp_1}{N} + \frac{Vp_2}{N} = \bar{u} + \frac{N_1}{N} \underbrace{\frac{Vp_1}{N_1}}_{kT} + \frac{N_2}{N} \underbrace{\frac{Vp_2}{N_2}}_{kT} = \bar{u} + \underbrace{(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)}_1 kT = \bar{u}(\bar{n}_1) + kT$$

und analog

$$\bar{g} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{G}{N} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} [U + pV - TS] = \frac{1}{N} \left[TS - pV + pV - TS + \sum_i \mu_i N_i \right] = \sum_i \frac{N_i}{N} \mu_i = \sum_i \bar{n}_i \mu_i$$

Mit

$$\mu_i(T, p, \bar{n}_i) \stackrel{\text{ideal}}{=} \bar{g}_i(T, p) + kT \ln \bar{n}_i$$

$$\bar{g}_i = \frac{1}{N_i} G_i = \frac{1}{N} [U_i + p_i V - TS_i] = \frac{T}{N} \left[\bar{c}_V^i N_i + N_i k - S_0^i - N_i k \ln \frac{V}{V_0} \right] = T \cdot \left[\bar{c}_V^i \bar{n}_i + \bar{n}_i k - \bar{n}_i \bar{s}_0^i - \bar{n}_i k \ln \frac{V}{V_0} \right]$$

ist somit

$$\bar{g} = T \sum_i \bar{n}_i \left[\bar{c}_V^i \bar{n}_i + \bar{n}_i k - \bar{n}_i \bar{s}_0^i - \bar{n}_i k \ln \frac{V}{V_0} + k \ln \bar{n}_i \right] \stackrel{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 = 1}{=}$$

$$\left[\bar{c}_V^1 + \bar{c}_V^2 + 2k - \bar{s}_0^1 - \bar{s}_0^2 - 2k \ln \frac{V}{V_0} \right] \bar{n}_1^2 + \left[k \ln \frac{\bar{n}_1}{1 - \bar{n}_1} - 2\bar{c}_V^2 - 2k + 2\bar{s}_0^2 + 2k \ln \frac{V}{V_0} \right] \cdot \bar{n}_1 + \bar{c}_V^2 + k - \bar{s}_0^2 - k \ln \frac{V}{V_0} + k \ln(1 - \bar{n}_1)$$

Aufgabe 18

Beginnend mit der Definition

$$\mu_i(T, p, \{\bar{n}_j\}) = \bar{g}_i(T, p) + kT \ln \bar{n}_i + kT \ln f_i(T, p, \{\bar{n}_j\})$$

und der Beziehung

$$0 = \sum_j N_j \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{T,p, N_{l \neq i}}}_{\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{n}_i}} = \sum_j \bar{n}_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{n}_i} \right)_{T,p, \bar{n}_{l \neq i}} \quad \forall i \quad (2)$$

schreiben wir

$$\begin{aligned} \sum_j \bar{n}_j \frac{\partial \ln f_j}{\partial \bar{n}_i} &= \sum_j \bar{n}_j \frac{\partial}{\partial \bar{n}_i} \left[\frac{1}{kT} \mu_j(T, p, \{\bar{n}_l\}) - \frac{1}{kT} \bar{g}_j(T, p) - \ln \bar{n}_j \right] \\ &= \frac{1}{kT} \underbrace{\sum_j \bar{n}_j \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{n}_i}}_0 \text{ nach (2)} - \frac{1}{kT} \sum_j \bar{n}_j \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}_j(T, p)}{\partial \bar{n}_i} \right)_{T,p}}_0 - \sum_j \bar{n}_j \frac{\partial \ln \bar{n}_j}{\partial \bar{n}_i} \stackrel{\text{binär}}{=} - \underbrace{\bar{n}_1 \frac{\partial \ln \bar{n}_1}{\partial \bar{n}_1}}_1 - \underbrace{\bar{n}_2 \frac{\partial \ln(1 - \bar{n}_1)}{\partial \bar{n}_1}}_{-1} = 0 \end{aligned}$$

Für

$$\ln f_1 = \frac{\alpha}{T} (1 - \bar{n}_1)^2$$

folgt dann

$$\frac{\partial \ln f_2(\bar{n}_1)}{\partial \bar{n}_1} = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_1 - 1} \frac{\partial \ln f_1}{\partial \bar{n}_1} = \frac{2\alpha}{T} \bar{n}_1 \Rightarrow \ln f_2(\bar{n}_1) = \int \frac{2\alpha}{T} \bar{n}_1 d\bar{n}_1 = \frac{\alpha}{T} (\bar{n}_1)^2 + \text{const}$$

Wegen $f_2 = 1$ für $\bar{n}_2 = 1$ bzw. $\bar{n}_1 = 0$ ergibt sich

$$\boxed{\ln f_2(\bar{n}_1) = \frac{\alpha}{T} \cdot \bar{n}_1^2} \quad (3)$$

Schreiben

$$\begin{aligned} \bar{g} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} G = \frac{1}{N} \sum_i \mu_i N_i = \sum_i \mu_i \bar{n}_i = \sum_i \bar{n}_i \left[\bar{g}_i + kT \ln \bar{n}_i + kT \ln f_i \right] \\ &= \bar{n}_1 (\bar{g}_1 - \bar{g}_2) + \bar{n}_1 kT \ln \frac{\bar{n}_1}{1 - \bar{n}_1} + kT \ln(1 - \bar{n}_1) + \bar{n}_1 k\alpha - \bar{n}_1^2 k\alpha + \bar{g}_2 \end{aligned}$$

und analog

$$\bar{s}(T, p, \bar{n}_1) = \sum_i \bar{n}_i [\bar{s}_i(T, p) - k \ln f_i \bar{n}_i] = \bar{n}_1 (\bar{s}_1 - \bar{s}_2) - \bar{n}_1 k \ln \frac{\bar{n}_1}{1 - \bar{n}_1} - \frac{k\alpha}{T} \cdot \bar{n}_1 + \frac{k\alpha}{T} \cdot \bar{n}_1^2 - k \ln(1 - \bar{n}_1) + \bar{s}_2$$

Schließlich ergibt sich die spezifische Mischungsenthalpie gemäß

$$\bar{h}(T, p, \bar{n}_1) = \bar{g} + T\bar{s} = \bar{n}_1 T(\bar{s}_1 - \bar{s}_2) + \bar{g}_2 + T\bar{s}_2 + \bar{n}_1 (\bar{g}_1 - \bar{g}_2) = \bar{n}_1 (\bar{h}_1 - \bar{h}_2) + \bar{h}_2$$

Aufgabe 03

Der Joule-Thomson Effekt beschreibt die adiabatische Expansion eines Gases das aus einem Druckbereich p_0 durch eine Drossel in einen Druckbereich $p_1 < p_0$ gedrückt wird, und dabei eine Temperaturänderung erfährt (z.B. Haarspray). Dabei

wird an das austretende Gas (Volumen V_0) von der *Ursprungsumgebung* aus die Druckarbeit p_0V_0 (Volumen wird von V_0 auf 0 gedrückt), und von diesem an die *Ausgangsumgebung* die Druckarbeit p_1V_1 (Volumen expandiert von 0 auf V_1) geleistet.¹

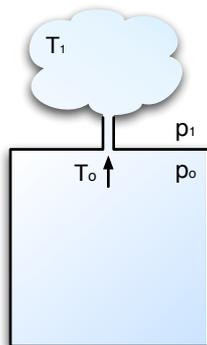


Abbildung 1: Zum Joules-Thomson Effekt

Betrachten nun ein aus der Drossel austretendes *Gas-Teil*. Wie schon erwähnt wird an das Volumenteil die gesamt-Arbeit

$$\Delta W = p_0V_0 - p_1V_1$$

geleistet. Da keinerlei Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet (z.B. spontane Expansion), ist

$$U_1 - U_0 = \Delta U = \Delta W = p_0V_0 - p_1V_1$$

das heißt

$$H_0 = U_0 + p_0V_0 = U_1 + p_1V_1 = H_1$$

mit der Enthalpie H als **Erhaltungsgröße!** Beginnen mit der freien Enthalpie $G(T, p)$:

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_T \stackrel{\text{Schwarz}}{=} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

so dass mit $H = H(S, p)$ und $S = S(T, p)$ aus

$$\begin{aligned} \stackrel{0}{=} \stackrel{H:\text{const}}{=} dH &= TdS + Vdp = T \underbrace{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \right]}_{dS} + Vdp \\ &= \underbrace{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{C_p} dT + \left[T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} + V \right] dp = C_p dT - V \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1 \right] dp \end{aligned}$$

die Differentialgleichung

$$\boxed{\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1 \right]} \quad (4)$$

folgt.

Bemerke: Die Differentialgleichung beschreibt nicht die Dynamik des Vorgangs ansich², sondern lediglich den Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Volumen V des Gas-Teils an einer gegebenen Stelle (etwa in der Drossel), charakterisiert durch den Druck p .

¹Dieser Effekt ist nicht mit einer adiabatischen Expansion zu verwechseln, bei der sich der Druck des betrachteten Gases im Laufe des Prozesses aufgrund seiner Ausdehnung ändert. Dagegen wird hier der Druck durch die Umgebung definiert!

²Gas wird wegen Druckdifferenz nach außen gedrückt.

Zu erkennen ist: Die Temperatur T des Gases verringert sich beim Übergang in niedrigere Druckgebiete (Abkühlungsbereich), genau dann wenn

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > \frac{1}{T} \quad (5)$$

gilt. Dabei ist α der das Gas beschreibende Ausdehnungskoeffizient. Diese Bedingung gibt Anlass zur Einführung der so genannten *Inversionskurve* $T_i = T_i(p)$, auf deren Punkten genau

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1$$

ist.

Spezialfall: Van der Waals Gas

Aus der thermischen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) \cdot (V - Nb) = NkT \quad (6)$$

ergibt sich durch partielle Differentiation

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{NkT}{(V - bN)} \cdot \left[\frac{VNkT}{(V - bN)^2} - \frac{2aN^2}{V^2} \right]^{-1}$$

Für Punkte auf der Inversionskurve folgt somit die Bedingung

$$\frac{2a}{kT} \left(\frac{V - bN}{V} \right)^2 = b$$

bzw.

$$V \stackrel{V \geq bN}{=} \frac{bN}{1 - \sqrt{\frac{bkT}{2a}}}$$

Eingesetzt in die Zustandsgleichung (6) ergibt

$$p = -\frac{3kT}{2b} + \frac{2}{b} \sqrt{\frac{2akT}{b}} - \frac{a}{b^2}$$

bzw. die Inversionskurve

$$T_i(p) = \frac{2b}{9k} \left[\frac{5a}{b^2} - 3p \right] \pm \frac{2}{9k} \sqrt{\frac{16a^2}{b^2} - 48ap} \quad (7)$$

Beispiel: Für He ($a = 9.40 \times 10^{-51} \text{ J m}^3$, $b = 3.89 \times 10^{-29} \text{ m}^3$) ist die entsprechende Inversionskurve in Abbildung 2 illustriert.

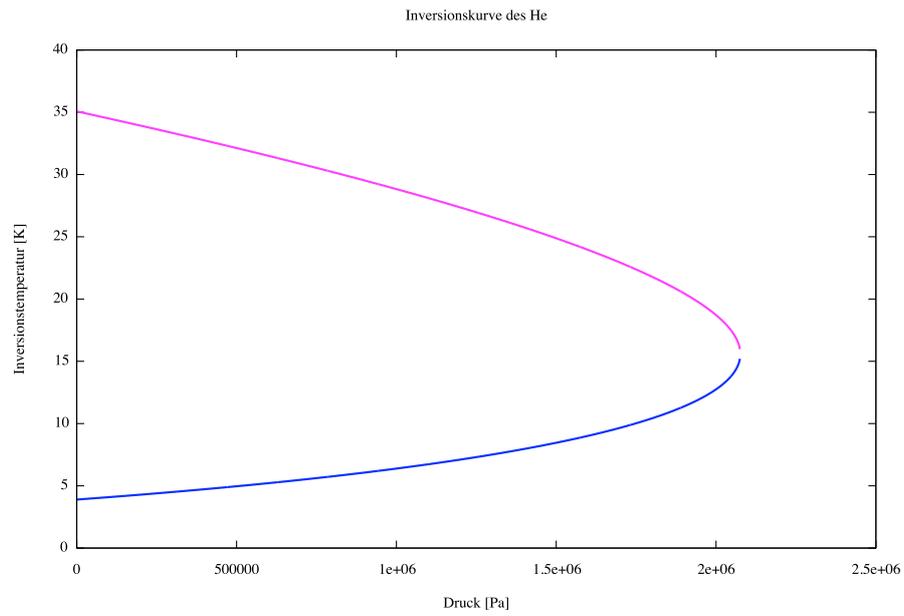


Abbildung 2: Inversionskurve des He. Der Abkühlungsbe-
reich ist durch die Bedingung 5 gegeben als der Bereich in-
nerhalb der Kurve, das heißt zwischen blauem und violetter
Teil.