

Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009

Serie 08 - Lösungen

Stilianos Louca

12. Dezember 2008

Aufgabe 20

Vorwort: Es seien T_0 und $V_{1_0}, V_{2_0}, V_{1_{GG}}, V_{2_{GG}}$ jeweils die Anfangstemperatur, Anfangsvolumina und Endgleichgewichtsvolumina der Gase. Ferner sei $N := N_1 + N_2$ und $V := V_1 + V_2$.

Nach Lösen der Arretierung bewegt sich die Zwischenwand aufgrund der Druckdifferenz in den beiden Volumina so lange bis ein Druckausgleich stattfindet. Dabei ändert sich Volumen, Druck und gegebenenfalls Temperatur der beiden Gase.

Gleichgewicht

Beginnend mit $S = S(V_i, U_i)$ schreiben wir

$$TdS \geq \delta Q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$$

das heißt S wird im Gleichgewicht maximal.

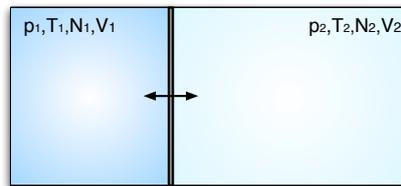


Abbildung 1: Zur Aufgabe 20: Durch bewegliche Wand getrennte Gase

Ausgehend von den Nebenbedingungen

$$U_1 + U_2 = U : \text{const} \quad , \quad V_1 + V_2 = V : \text{const} \quad (1)$$

(Gesamtenergie- und Gesamtvolumenerhaltung) schreiben wir die Entropie

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$$

als Funktion der V_1, U_2 :

$$S(V_1, U_1, V_1, V_2) = S_1(V_1, U_1) + S_2(V_2(V_1), U_2(U_1)) =: \tilde{S}(V_1, U_1) \quad (2)$$

für die im Gleichgewicht gelten muss

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial (V_1, U_1)} = 0 \quad (3)$$

das heißt

$$0 = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial U_1} = \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1}}_{\frac{1}{T_1}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2}}_{\frac{1}{T_2}} \cdot \underbrace{\frac{\partial U_2}{\partial U_1}}_{-1} \Rightarrow T_1|_{\text{GG}} = T_2|_{\text{GG}} =: T_{\text{GG}} \quad (4)$$

$$0 = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial V_1} = \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1}}_{\frac{p_1}{T_1}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2}}_{\frac{p_2}{T_2}} \cdot \underbrace{\frac{\partial V_2}{\partial V_1}}_{-1} \Rightarrow p_1|_{\text{GG}} = p_2|_{\text{GG}} =: p_{\text{GG}} \quad (5)$$

Ist ferner

$$\left[\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial(V_1, U_1)} \right]$$

mit

$$\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial V_1^2} = -\frac{p_1}{T_1^2} \left(\frac{\partial T_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} + \frac{1}{T_1} \left(\frac{\partial p_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} + \frac{p_2}{T_2^2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} \underbrace{\frac{\partial V_2}{\partial V_1}}_{-1} - \frac{1}{T_2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} \underbrace{\frac{\partial V_2}{\partial V_1}}_{-1} \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial V_1 \partial U_1} = -\frac{1}{T_1^2} \left(\frac{\partial T_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} + \frac{1}{T_2^2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} \underbrace{\frac{\partial V_2}{\partial V_1}}_{-1} \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial U_1^2} = -\frac{1}{T_1^2} \left(\frac{\partial T_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} + \frac{1}{T_2^2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} \underbrace{\frac{\partial U_2}{\partial U_1}}_{-1} \quad (8)$$

im GG negativ definit, so ist die Gleichgewichtslage sogar stabil. Speziell beim idealen Gas, mit

$$T(U, V) = \frac{U}{c_V N} \quad , \quad p(U, V) = \frac{k}{c_V} \cdot \frac{U}{V} \quad (9)$$

ist

$$\left[\frac{\partial \tilde{S}}{\partial(V_1, U_1)} \right] = - \underbrace{\begin{bmatrix} k \left(\frac{N_1}{V_2^2} + \frac{N_2}{V_1^2} \right) & 0 \\ 0 & \frac{k}{c_V} \left(\frac{1}{N_1 T_1^2} + \frac{1}{N_2 T_2^2} \right) \end{bmatrix}}_{\text{negativ definit}} \quad (10)$$

was die Stabilität des Gleichgewichtes impliziert. \square

Bemerkung: Aus $U_{\text{start}} = U_{\text{end}}$ folgt $T_{\text{GG}} = T_0$. Da beide Gasteile im GG außerdem gleichen Druck haben, ist

$$p_{\text{GG}} = \frac{NkT_{\text{GG}}}{V} \quad (11)$$

und somit

$$V_{i\text{GG}} = \frac{N_i k T_{\text{GG}}}{p_{\text{GG}}} = \frac{N_i}{N} \cdot V \quad (12)$$

Entropie

Beginnend mit der Entropie $S = S(V, T)$ eines idealen Gases und deren Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V N}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk}{V} \quad (13)$$

schreiben wir, unter Kenntnis dass S ein Potential ist:

$$S(T, V) = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V d\tau + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T d\nu + S(T_0, V_0) = \bar{c}_V N \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \underbrace{\frac{V}{V_0}}_{\frac{p_0 T}{p T_0}} + S(T_0, V_0) \quad (14)$$

Speziell für unser System, ist die Gesamtentropie des Anfangs- und Endgleichgewichtszustandes jeweils gegeben durch

$$S_{\text{start}} = S(T_0, V_{1_0}) + S(T_0, V_{2_0})$$

und

$$S_{\text{end}} = S(T_{\text{GG}}, V_{1_{\text{GG}}}) + S(T_{\text{GG}}, V_{2_{\text{GG}}}) = \bar{c}_V (N_1 + N_2) \ln \underbrace{\frac{T_{\text{GG}}}{T_0}}_1 + N_1 k \ln \frac{V_{1_{\text{GG}}}}{V_{1_0}} + N_2 k \ln \frac{V_{2_{\text{GG}}}}{V_{2_0}} + S_{\text{start}} \quad (15)$$

$$\stackrel{(12)}{=} N_1 k \ln \frac{N_1 V}{N V_{1_0}} + N_2 k \ln \frac{N_2 V}{N V_{2_0}} + S_{\text{start}} \quad (16)$$

Aufgabe 21

Beginnend mit der freien Enthalpie

$$G = U + pV - TS \quad (17)$$

und der allgemein gültigen Beziehung

$$dU \stackrel{1.\text{HS}}{=} \delta Q - pV \leq TdS - pV \quad (18)$$

erhalten wir für $T, p : \text{const}$:

$$dG = dU + pdV - TdS \stackrel{(18)}{\leq} 0 \quad (19)$$

das heißt $G = G(p, T, \{N_i\})$ (bzw. $g := \frac{G}{N} = g(p, T, \{n_i\})$) strebt unter der Nebenbedingung

$$\sum_{i=1}^K n_i \stackrel{!}{=} 1 \quad (20)$$

(Erhaltung der Gesamtteilchenzahl) stets ein Minimum anzunehmen. Deklarieren wir nun p und T als Konstanten und betrachten angesichts der Nebenbedingung g als Funktion von nur den ersten $(K-1)$ spezifischen Teilchenzahlen n_1, \dots, n_{K-1} :

$$g(p, T, n_1, \dots, n_K) \stackrel{(20)}{\stackrel{T, p: \text{const}}{=} } g \left[\{n_i\}_{i \neq K}, n_K \left(\{n_i\}_{i \neq K} \right) \right] =: \gamma \left(\{n_i\}_{i \neq K} \right), \quad \gamma : [0, 1]^{K-1} \rightarrow \mathbb{R}$$

(γ : spezifische freie Enthalpie abhängig von $\{n_i\}_{i \neq K}$) so gilt: Ist an einer bestimmten Stelle $n_0 \in \mathbb{R}^{K-1}$:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial n} \right) \Big|_{n_0} = 0 \quad \wedge \quad \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial n^2} \right) \Big|_{n_0} : \text{positiv definit} \quad (21)$$

mit

$$n := (n_1, \dots, n_{K-1}) \in [0, 1]^{K-1}$$

so befindet sich das System im **stabilen Gleichgewichtszustand** (stabiles Minimum, vgl. reelle Analysis¹). Für beliebigen Vektor

$$\delta = (\delta^1, \dots, \delta^{K-1}) \in \mathbb{R}^{K-1}$$

¹Die Umkehrung gilt im allgemeinen nicht. Ersetzt man jedoch "positiv definit" mit "positiv semidefinit", so erhalten wie eine Äquivalenz der Aussagen.

wäre dann

$$\boxed{\left. \frac{\partial^2 \gamma}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{n_0} \delta^i \delta^j = \delta^T \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial n^2} \right) \Big|_{n_0} \delta \stackrel{\text{def. von pos. def.}}{\geq} 0} \quad (22)$$

Speziell für binäre Mischungen hieße dies

$$\left. \frac{\partial^2 \gamma}{\partial n_1^2} \right|_{n_{1,0}} > 0 \quad (23)$$

Mit

$$\frac{\partial \gamma}{\partial n_1} = \frac{\partial g}{\partial n_1} + \underbrace{\frac{\partial g}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial n_1}}_{-1} = \frac{\partial g}{\partial n_1} - \frac{\partial g}{\partial n_2}$$

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial n_1^2} = \frac{\partial^2 g}{\partial n_1^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial n_2 \partial n_1} \underbrace{\frac{\partial n_2}{\partial n_1}}_{-1} - \frac{\partial^2 g}{\partial n_1 \partial n_2} - \frac{\partial^2 g}{\partial n_2^2} \underbrace{\frac{\partial n_2}{\partial n_1}}_{-1} = \frac{\partial^2 g}{\partial n_1^2} - 2 \frac{\partial^2 g}{\partial n_1 \partial n_2} + \frac{\partial^2 g}{\partial n_2^2}$$

und

$$\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \stackrel{p, T: \text{const}}{=} \mu_i(\{n_j\}) \quad (24)$$

folgt dann die Äquivalenz zu

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} > \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}} \quad (25)$$

Betrachten nun den Spezialfall binärer Mischungen idealer Gase. Dann gilt

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) = g_i(T, p) + kT \ln n_i$$

mit der spezifischen freien Enthalpie g_i der i -ten Komponente vor der Mischung, das heißt

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{n_{k \neq j}} = \frac{kT}{n_i} \delta_{ij}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{kT}{n_1} + \frac{kT}{n_2} > 0 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

was nach obigen Überlegungen die Stabilität des Gleichgewichtes impliziert.

Aufgabe 22

Gefrierpunkt

Beginnen mit

$$\Delta T = \frac{kT^2}{q_{fl \rightarrow f}} \frac{N_{\text{NaCl}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (26)$$

wobei $\Delta T = T - T_0$ die Temperaturverschiebung des Gefrierpunktes (Temperatur T) von der normalen Temperatur (T_0) durch das Vorhandensein von N_{NaCl} gelösten NaCl- Molekülen, in $N_{\text{H}_2\text{O}}$ lösenden Wassermolekülen sei. $q_{fl \rightarrow f}$ sei dabei die Wärme pro Teilchen, die für den Übergang von Flüssig zu Fest erfordert wird ($q_{fl \rightarrow f} = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Somit ergibt sich für eine angestrebte Temperaturdifferenz $\Delta T = -1 \text{ K}$ eine NaCl-Konzentration von

$$\frac{N_{\text{NaCl}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{q_{fl \rightarrow f}}{kT^2} \cdot \Delta T \approx 9.75 \times 10^{-3} \quad (27)$$

was etwa $3.16 \times 10^{-2} \%$ pro Masse bzw. etwa 0.541 mol l^{-1} entspricht².

²Unter Annahme einer Dichte von 1000 g l^{-1} für Wasser.

Siedepunkt

Annahme: Konzentration 1:100 bezieht sich auf Teilchenzahlverhältniss.
Analog ist auch hier die Siedepunktserhöhung gegeben durch

$$\Delta T = \frac{kT^2}{q_{\text{fl} \rightarrow \text{g}}} \frac{N_{\text{NaCl}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{kT_0^2}{q_{\text{fl} \rightarrow \text{g}}} \frac{N_{\text{NaCl}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 0.2821 \text{ K} \quad (28)$$