Aufgabe 19: Thermodynamische Potentiale (2 Punkte)

Geben Sie für ein einatomiges ideales Gas eine der Fundamentalrelationen $F = F(T, V, N)$, $H = H(S, p, N)$ oder $G = G(T, p, N)$ in der zugehörigen Darstellung der freien Energie, der Enthalpie oder der freien Enthalpie bzw. Gibb'schen freien Energie an.

Gehen Sie dazu aus von der bekannten Fundamentalrelation in der Entropiedarstellung und verwenden Sie die thermische und kalorische Zustandsgleichung. Leiten Sie in dem von Ihnen gewählten Fall die zugehörigen Zustandsgleichungen durch Differentiation der entsprechenden Fundamentalrelation ab.

Aufgabe 20: Extremalbedingung für TDP's (3 Punkte)

a) Die Enthalpie $H = U + pV$ ist per definitionem eine Funktion von S, p und N. Zeigen Sie (der Einfachheit halber für konstantes N), dass $H(S, p)$ bei vorgegebenem S und p minimal wird.

   Anleitung: Betrachten Sie dazu zwei thermisch isolierte Systeme A und B, die Volumen austauschen können. Dabei sei System A sehr klein gegen B.

b) Zeigen Sie analog, dass die freie Energie $F(T, V) = U - TS$ bei vorgegebenem T und V minimal wird. Betrachten Sie dazu zwei mechanisch isolierte Systeme A und B, die Wärme austauschen können.

Aufgabe 21: Druckunabhängigkeit von C_p beim idealen Gas (3 Punkte)

Zeigen Sie, dass C_p unabhängig vom Druck ist, wenn $\alpha_p = \frac{1}{T}$ gilt, d. h.

$$\left.\frac{\partial C_p}{\partial p}\right|_{T,N} = 0 \,.$$

Leiten Sie dazu die Maxwell-Relation

$$\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_{T,N} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,N}$$

aus der geeigneten Darstellung ab und verwenden Sie diese.

Aufgabe 22: Basisdarstellung von Response-Funktionen (4 Punkte)

In einem einkomponentigen thermodynamischen System lassen sich alle Response-Funktionen z. B. durch die drei Basisfunktionen α_p, κ_T und C_V darstellen. Dabei gilt per definitionem:

$$\alpha_p := \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \;; \qquad \kappa_T := -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T \;; \qquad C_V := \frac{T}{N}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \,.$$

Die als konstant angenommene Molzahl N muss nicht explizit „mitgeschleppt“ werden. Zeigen Sie mit Hilfe der Rechenregeln aus Aufgabe 6 und gegebenenfalls unter Ausnutzung einer Maxwell-Relation, dass sich die Response-Funktionen

$$C_p := \frac{T}{N}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p \;; \qquad \kappa_S := -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_S \;; \qquad \beta_V := \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$$

allein durch α_p, κ_T und C_V darstellen lassen, d. h. zeigen Sie, dass gilt:

1. $\beta_V = \frac{1}{p} \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{p\, \beta_V\, \kappa_T}{\alpha_p} = 1$

2. $C_p = C_V + \frac{T\,V}{N} \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$

3. $\kappa_S = \frac{C_V}{C_p} \cdot \kappa_T \quad \rightsquigarrow \quad \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} =: \kappa\ .$

κ ist die so genannte Adiabatenkonstante.

Aufgabe 23: Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit (3 Punkte)

Bestimmen Sie die adiabatische Kompressibilität und die Schallgeschwindigkeit eines idealen Gases

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_S , \qquad c_S = \left\{ \frac{\partial p}{\partial \rho}\bigg|_S \right\}^{\frac{1}{2}} .$$

Dabei ist $\rho = M/V$ die Massendichte des Gases. Schätzen Sie c_S für Luft $\left(\kappa = \frac{C_p}{C_V} \approx 1.4\right)$ unter Normalbedingungen ab. Die Messung der Schallgeschwindigkeit ist eine einfache Methode zur Bestimmung der Adiabatenkonstante.

Hinweis: Es gilt die Maxwell-Relation

$$\frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_T = \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V$$

und die Dichte der Luft ist unter Normalbedingungen ($p = 10^5$ Pa, $T_0 = 273.15$ K) $\rho = 1.293\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$.

Aufgabe 24: Reale Gase (5 Punkte)

Für die Beschreibung realer Gase verwendet man häufig Modell-Zustandsgleichungen, die bestimmte mikroskopische Eigenschaften realer Gase mehr oder minder gut inkorporieren. Ein Beispiel hierfür ist das van der Waals-Gas mit der Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R\,T\ .$$

a) Berechnen Sie die kritischen Größen T_c, p_c und v_c für dieses Gas.

b) Experimentell findet man für die kritische Konstante K_c für einige Gase folgende Werte:

H_2 (3,27), He (3,27), Ne (3,25), Ar (3,42), CO_2 (2,68) und H_2O (4,4).

Berechnen Sie für das van der Waals-Gas die kritische Konstante und vergleichen Sie diese mit den angegebenen Daten.

c) Berechnen Sie α_p und κ_T für das van der Waals-Gas und vergleichen Sie die Ergebnisse mit den entsprechenden Response-Funktionen für das ideale Gas.

Was folgt für $C_p - C_V = \frac{T\,V}{N} \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$?