

Aufgabe 5.1 Die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases

Berechne die Energie $U(S, V)$, die freie Energie $F(T, V)$ und die Gibbs'sche freie Energie $G(T, p)$ für ein Mol eines idealen Gases mit konstanter spezifischer Wärme c_V .

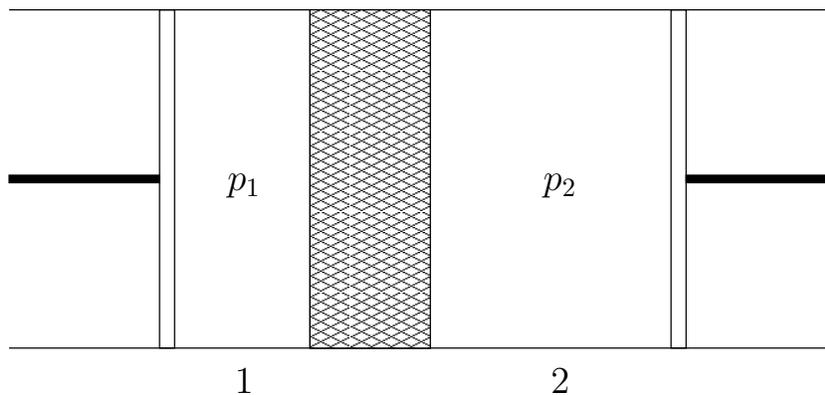
Hinweis: Ein möglicher Ausgangspunkt ist die Entropie $S(U, V)$, gegeben durch

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0}, \quad (1)$$

bei Wahl $U_0 = c_V T_0$ der Energie im Referenzzustand (T_0, V_0) .

Aufgabe 5.2 Joule-Thomson Effekt, Teil II

Ein Gas strömt adiabatisch (und irreversibel!) durch eine poröse Wand von 1 nach 2, wobei p_1, p_2 konstant gehalten werden.



- (a) Zeige, dass dabei die Enthalpie $H = U + pV$ konstant bleibt.
- (b) Je nach Vorzeichen von $(\partial T / \partial p)_H$ erfährt das Gas beim Durchströmen eine Erwärmung oder eine Abkühlung (Joule-Thomson Effekt). Die Kurve, die die beiden Gebiete im p - T Diagramm trennt, heisst Inversionskurve. Zeige, dass sie der Gleichung

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = 0$$

genügt. Abkühlung findet statt, falls der Ausdruck positiv ist. *Hinweis:* Berechne $(\partial T / \partial p)_H$ mit Hilfe von Aufgabe 4.1,(c).

- (c) Zeige, dass der Effekt bei einem idealen Gas nicht vorhanden ist.
- (d) 'Reale' Gase werden durch die Van der Waals Gleichung,

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

beschrieben, wobei a and b Konstanten sind, welche vom betreffenden Gas abhängen. Zeige, dass in diesem Fall die Gleichung für die Inversionskurve geschrieben werden kann als

$$\frac{VT}{c_p} \left(\alpha - \frac{1}{T} \right) = 0,$$

mit

$$\alpha = \frac{V - nb}{VT - 2\frac{an}{R} \left(\frac{V-nb}{V} \right)^2}.$$

- (e) Löse die obige Gleichung um $p = p(T)$ zu erhalten und skizziere die Kurve in einem $p - T$ Diagramm. Die Definition der zwei Grössen

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

und

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

ist hilfreich, was aus der Vorlesung klar wird. Die Lösung sollte wie folgt aussehen.

$$p(T) = p_c \left(24\sqrt{3T/T_c} - 12T/T_c - 27 \right) \quad .$$

Bemerkung: Die Joule-Thomson Expansion ist einer der Schritte im Zyklus üblicher Kältschränke.