

**Aufgabe 6.1 Gasverflüssigung**

In Aufgabe 4.2. wurde anhand des Joule-Kelvin Versuchs gezeigt, dass bei erhaltener Enthalpie gilt:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{1}{c_p} \left( T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - V \right) = \frac{V}{c_p} (T\alpha - 1) \quad (1)$$

wobei  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet. Für das ideale Gas verschwindet dieser Ausdruck, da  $\alpha = \frac{1}{T}$  gilt.

Ein reales Gas erfährt je nach Vorzeichen von  $\partial T/\partial p|_H$  eine Abkühlung bzw. eine Erwärmung während der isenthalpischen Expansion (vgl. Aufgabe 4.2.4.). Die Kurve, welche diese beiden Gebiete im  $p$ - $T$  Diagramm trennt, heisst *Inversionskurve*. Ziel dieser Aufgabe ist es, die Inversionskurve für das Van der Waals Gas zu bestimmen.

Zur Erinnerung: Das Van der Waals Gas befolgt die Gleichung:

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

- (a) Zeige, dass der Ausdehnungskoeffizient des Van der Waals Gases gegeben ist durch:

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

- (b) Um daraus die Inversionskurve zu erhalten, setze nun  $\alpha$  in Gleichung (1) ein und löse nach  $V$  auf. Benutze dann die Van der Waals Gleichung, um  $p(T)$  zu berechnen. Die Lösung lautet:

$$p(T) = p_C \left( 24\sqrt{3T/T_C} - 12T/T_C - 27 \right)$$

wobei  $p_C$  und  $T_C$  der Druck bzw. die Temperatur am kritischen Punkt bezeichnen (vgl. Kap. 7.3.1.):

$$p_C = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (2)$$

- (c) Skizziere die Inversionskurve, indem du das Verhalten von  $p(T)$  für kleine und grosse Temperaturen betrachtest. Begründe die Vorzeichenwechsel von  $\partial T/\partial p|_H$  mikroskopisch.

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

## Aufgabe 6.2 Siedepunktskurve des Van der Waals Gases

Ziel dieser Aufgabe ist es, die *Siedepunktskurve* (auch *Dampfdruckkurve* genannt) des Van der Waals Gases in der Nähe des kritischen Punktes approximativ zu berechnen. Wir schreiben dazu die Zustandsgleichung in den Grössen

$\Delta\pi = (p - p_c)/p_c$ ,  $\Delta\nu = (v - v_c)/v_c$  und  $\Delta t = (T - T_c)/T_c$ , wobei  $p_c$  und  $T_c$  in Gleichung (2) gegeben sind, und  $v_c = V_C/n = 3b$ .

*Beachte:*  $\Delta t < 0$ , da wir in dieser Aufgabe den Phasenübergang erster Ordnung *unterhalb* der kritischen Temperatur beschreiben wollen.

- Schreibe, ausgehend von Gleichung (7.19) im Skript die Van der Waals Gleichung in den Variablen  $\Delta\pi$ ,  $\Delta\nu$  und  $\Delta t$  und löse die Gleichung nach  $\Delta\pi$  auf.
- Entwickle die Gleichung konsistent bis zur Ordnung  $\Delta t\Delta\nu$  respektive  $\Delta\nu^3$  (d.h. vernachlässige  $O(\Delta t\Delta\nu^2)$  und  $O(\Delta\nu^4)$ ).

Begründe die Konsistenz dieser Entwicklung. (*Tipp:* Wie verhält sich  $V$  als Funktion von  $T$  in der Nähe des kritischen Punktes?)

- Argumentiere, weshalb zu dieser Ordnung der Siededruck gegeben ist durch  $\Delta\pi_S = 4\Delta t$ . Bestimme weiter  $\Delta\nu_{\text{flüssig}}$  und  $\Delta\nu_{\text{gas}}$  ( $\Delta\pi(\Delta\nu_{\text{flüssig}}) = \Delta\pi(\Delta\nu_{\text{gas}}) = \Delta\pi_S$ ).

*Erinnerung:* Der Siededruck wird über die *Maxwell-Konstruktion* gefunden (Kap. 7.3.2). Benutze Gleichung (7.30).

- Finde nun die  $O(\Delta t^2)$ -Korrektur zu  $\Delta\pi_S$ . Benutze dazu die Bedingung (Maxwell-Konstruktion):

$$\int_{\Delta\nu_{\text{flüssig}}}^{\Delta\nu_{\text{gas}}} (\Delta\pi(\Delta\nu) - \Delta\pi_S) d\Delta\nu = 0$$

Wobei  $\Delta\nu_{\text{flüssig}}$  und  $\Delta\nu_{\text{gas}}$  aus der Aufgabe oben verwendet werden sollen. Die Lösung lautet:

$$\Delta\pi_S = 4\Delta t + \frac{24}{5}\Delta t^2 + O(\Delta t^3)$$

- Finde mit dem Wissen aus (a) - (c) heraus, wie  $\Delta S$  (Die Entropiedifferenz, welche bei einem Phasenübergang erster Ordnung auftritt) in der Nähe des kritischen Punkts zu niedrigster Ordnung von der Temperatur abhängt. (*Tipp:* Clausius-Clapeyron).