

Übungsblatt 7

Übungen zur Theoretischen Physik IV, Universität Heidelberg, WS 06/07
– Statistische Mechanik und Thermodynamik –
(abzugeben am 13.12.2006)

Aufgabe 19 (*van-der-Waals Gas*)

Durch eine Druckerhöhung und eine Verringerung des Volumens kann man die Zustandsgleichung $pV = nRT$ des idealen Gases weiter einem realen Gas anpassen. Man erhält so die *van-der-Waals'sche Zustandsgleichung*:

$$p'V' = nRT \quad \Leftrightarrow \quad \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

- a) In Aufgabe 13 wurde bereits die innere Energie eines idealen Gases betrachtet. Wie ändert sie sich, wenn man statt eines idealen Gases ein van-der-Waals Gas betrachtet, in dem die Gaspartikel wechselwirken? Berechnen Sie aus ihrem Resultat für U den Binnendruck $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem aus Aufgabe 17. (1.5 Punkte)
- b) In einem Tank mit einem Volumen von $V=1001$ befinden sich 5 mol Argon bei Zimmertemperatur (20°C). Berechnen Sie die innere Energie des Gases mit und ohne van-der-Waals Korrektur. Wie groß ist der relative Fehler? Welcher Druck herrscht in dem Behälter und welchen Druck übt das Gas durch die attraktiven Wechselwirkungen auf sich selbst aus? Welche Ergebnisse erhält man, wenn man statt Argon Wasserstoff verwendet? (3 Punkte)
Hinweis: $a_{\text{Ar}}=136 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2}$, $b_{\text{Ar}}=0.032 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$, $a_{\text{H}_2}=25 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2}$, $b_{\text{H}_2}=0.027 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$.
- c) Wenn man die Zustandsgleichung in den dimensionslosen Größen $\tau = T/T_c$, $\nu = V/V_c$ und $\pi = p/p_c$ schreibt, ist es möglich, die Konstanten a und b zu eliminieren. Drücken Sie hierzu zunächst a und b durch T_c und V_c aus und verwenden Sie die Resultate aus der Vorlesung. (1 Punkt)

Aufgabe 20 (*Zusammenhang zwischen den Wärmekapazitäten*)

Gehen Sie von der Definition der spezifischen Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck aus, um die folgende Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten zu zeigen:

$$c_p = c_V - T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2.$$

Benutzen Sie dazu die Maxwell-Relation aus Aufgabe 17. Zeigen Sie weiter, daß immer $c_p > c_V$ gilt und erklären Sie diese Tatsache. (2.5 Punkte)

Aufgabe 21 (*Guggenheim-Schema / thermodynamisches Quadrat*)

Machen Sie sich mit der Funktionsweise des unten abgebildeten *Guggenheim-Schemas* vertraut und achten Sie bei der Beantwortung der folgenden Fragen besonders auf die Vorzeichen.

$$\begin{array}{ccccc} & S & E & V & \\ - & H & & F & + \\ & p & G & T & \end{array}$$

- a) Wie liest man aus dem Guggenheim-Schema die natürlichen Variablen der inneren Energie E (oder U^1), der Enthalpie H , der freien Energie F (oder Helmholtz-Energie A^1) und der freien Enthalpie J (oder Gibbs-Energie G^1) ab? (0.5 Punkte)
- b) Wie liest man aus dem Guggenheim-Schema und ersten partiellen Ableitungen der Größen aus Teil a) ab? Wie lauten diese acht Relationen? (0.5 Punkte)
- c) Wie erhält man aus dem Guggenheim-Schema die Maxwell-Gleichungen und wie lauten diese? (1 Punkt)

Hinweis: Man kann sich das Schema mit dem folgenden Satz merken: "Gute Physiker haben stets eine Vorliebe für Thermodynamik". Dazu muss man das Quadrat von G aus im Uhrzeigersinn durchlaufen.

¹ entspricht der IUPAC-Empfehlung

Problem Sheet 7

Theoretical Physics IV, Heidelberg University, winter term 06/07
 – Statistical Mechanics and Thermodynamics –
 (to hand in on Dec 13, 2006)

Problem 19 (*van-der-Waals gas*)

One can adjust the constitutive equation of an ideal gas $pV = nRT$ more to a real gas by a pressure increase and a volume decrease. This leads to the constitutive equation of the *van-der-Waals gas*:

$$p'V' = nRT \quad \Leftrightarrow \quad \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

- Calculate the internal energy U of a van-der-Waals gas and compare it with your results of problem 13 for an ideal gas. Use your result for U to calculate the internal pressure $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ of the van-der-Waals gas and compare it with the result for π of problem 17. (1.5 points)
- In a tank of volume $V=100\text{l}$ are 5 mole of argon at room temperature (20°C). Calculate the internal energy of the gas with and without the van-der-Waals correction. How large is the relative error? Calculate the pressure on the tank and the internal pressure of the gas. Which results does one get if one uses hydrogen instead of argon? (3 points)
hint: $a_{Ar}=136 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2}$, $b_{Ar}=0.032 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$, $a_{H_2}=25 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2}$, $b_{H_2}=0.027 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$.
- The constants a and b vanish if one writes the constitutive equation in the dimensionless values $\tau = T/T_c$, $\nu = V/V_c$ and $\pi = p/p_c$. To do so express a and b by T_c and V_c and use the results of the lecture. (1 point)

Problem 20 (*relation between the specific heat capacities*)

Use the definition of the specific heat c_p to show the following relation between c_p and c_V :

$$c_p = c_V - T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2.$$

To do so use the Maxwell relation of problem 17. Furthermore show that $c_p > c_V$ and explain this result. (2.5 points)

Problem 21 (*Guggenheim scheme / thermodynamic square*)

Get used to the functionality of the Guggenheim scheme which is shown below and pay attention to the signs when answering the following questions.

$$\begin{array}{ccccc} & S & U & V & \\ - & H & & A & + \\ & p & G & T & \end{array}$$

- How does one get the natural variables of the internal energy E (or U^1), the enthalpy H , the free energy F (or Helmholtz energy A^1) and the free enthalpy J (or Gibbs energy G^1) out of the Guggenheim scheme? (0.5 points)
- How does one get the first partial derivatives of the values of part a)? What are these eight relations? (0.5 points)

- c) How does one get the Maxwell relations out of the Guggenheim scheme and what are they? (1 point)

Hint: One can use the following sentence to memorize the scheme: "Good physicists have studied under various academic teachers".

¹ *meets the IUPAC recommendation*