

Statistische Physik - Theorie der Wärme
 (PD Dr. M. Falcke)

Übungsblatt 11: Van der Waals Gas, Dampfdruck

Lösungen

Aufgabe 1

- a. Das Verschwinden der beiden Ableitungen von P nach V am kritischen Punkt führt zu

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2Nk_B T}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \quad (1)$$

Auflösen der zweiten Beziehung nach T liefert

$$T = \frac{6a(V-b)^3}{2Nk_B V^4}, \quad (2)$$

woraus mittels der ersten Ableitung $V = 3b$ folgt. Zusammen mit der Zustandsgleichung erhalten wir daher

$$V_C = 3b, \quad T_C = \frac{8a}{27Nk_B b}, \quad P_C = \frac{a}{27b^2}. \quad (3)$$

- b. Wir führen die dimensionslosen Größen $\tilde{T} := T/T_C$, $\tilde{V} := V/V_C$ und $\tilde{P} := P/P_C$ ein. Nach Einsetzen dieser Transformation in die Zustandsgleichung finden wir

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = Nk_B T \Leftrightarrow \left(\tilde{P}P_C + \frac{a}{\tilde{V}^2 V_C^2}\right)(\tilde{V}V_C - b) = Nk_B \tilde{T} T_C \quad (4)$$

und damit die dimensionslose Form

$$\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)\left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}. \quad (5)$$

- c. Die Isothermen der dimensionslosen Form sind gegeben durch

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2}. \quad (6)$$

- $T > T_C$: Es gilt näherungsweise $\tilde{P} \sim 1/(3\tilde{V} - 1)$, da der erste Term den zweiten Term dominiert.
- $T < T_C$: Wir müssen die gesamte Gleichung (6) betrachten, da $\tilde{P} \sim 3/\tilde{V}^2$ für kleine \tilde{V} und $\tilde{P} \sim 1/(3\tilde{V} - 1)$ für große \tilde{V} . Die Isothermen erlauben in der Tat negative Drücke, denn z.B. für $\tilde{T} = 0.5$ hat Gleichung (6) zwei reelle Nullstellen

$$V_{1,2} = \frac{9}{8} \pm \sqrt{\frac{81}{64} - \frac{3}{4}}, \quad (7)$$

zwischen denen $\tilde{P} < 0$ ist. Dieser Bereich wird in Wirklichkeit aber nicht erreicht, da sich ein reales System entlang einer Maxwell-Konstruktion bewegen würde

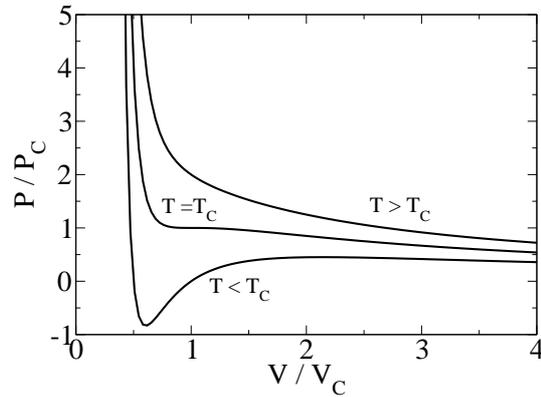


Abbildung 1: Isothermen des van der Waals Gases für verschiedene Temperaturen

- $T = T_C$. Da beide Scharen der Isothermen stetig in einander übergehen, muß die Isotherme am kritischen Punkt einen Sattelpunkt besitzen. Dies entspricht gerade der Definition des kritischen Punktes.

Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Isothermen für die diese drei Regime.

d. Wir beginnen mit den totalen Differentialen

$$dE = TdS - pdV, \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV, \quad (8)$$

wobei wir bei dS eine Maxwell-Relation verwendet haben. Setzen wir die Gleichung für die Isotherme ein, so erhalten wir

$$dE = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = C_V dT + \frac{3}{V^2} dV \quad (9)$$

und daher mit $C_1 = \text{const}$

$$E(T, V) = C_V T - \frac{3}{V} + C_1. \quad (10)$$

Ausgehend vom totalen Differential der Entropie folgt unter Zuhilfenahme der Isothermen-Gleichung mit $C_2 = \text{const}$

$$S(T, V) = C_V \ln T + \frac{8}{3} \ln \left(V - \frac{1}{3} \right) + C_2 \quad (11)$$

und abschließend

$$F(T, V) = E(T, V) - TS(T, V) = C_V T - \frac{3}{V} - TC_V \ln T - \frac{8}{3} T \ln \left(V - \frac{1}{3} \right) - C_2 T + C_1. \quad (12)$$

Aufgabe 2

Wir gehen von der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_f - S_g}{V_f - V_g} = \frac{\Delta S}{V_g - V_f} = \frac{\Delta Q}{T(V_g - V_f)} \quad (13)$$

aus, wobei $\Delta Q = T(S_g - S_f) > 0$ die Verdampfungswärme bezeichnet. Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck füllt ein Mol eines Gases 22,4l, während z.B. ein Mol Wasser ein Volumen von 18 cm^3 einnimmt. Daher ist $V_g \gg V_L$, so dass Gleichung (13) in

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{TV_g} = \frac{P}{Nk_B T^2} \Delta Q \quad (14)$$

übegeht, wobei wir die ideale Gasgleichung $PV = Nk_B T$ verwendet haben. Integration von Gleichung (14) liefert

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \Leftrightarrow P(T) = P_0(T_0) \exp\left\{-\frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (15)$$

Wegen $\Delta Q > 0$ steigt der Dampfdruck mit wachsender Temperatur stark an.

Aufgabe 3

- a. Da Dampf und Lösung im Gleichgewicht stehen, folgt für die chemischen Potentiale μ_g des Dampfes und μ_f der Lösung

$$\mu_g(P, T) = \mu_f(P, T, X_f) = \mu_f(P, T, 1) + k_B T \ln X_f. \quad (16)$$

Differenzieren von Gleichung (16) bei konstantes Temperatur liefert

$$\left(\frac{\partial \mu_g(P, T)}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_f(P, T, 1)}{\partial P}\right)_T dP + k_B T \frac{dX_f}{X_f}. \quad (17)$$

Aus der Gibbs-Duhem Relation

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad (18)$$

ergibt sich allgemein

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N} = v, \quad (19)$$

so dass Gleichung (17) in die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{dX_f} = \frac{k_B T}{(v_g - v_f)X_f} \quad (20)$$

übergeht. Wie in Aufgabe 2 nehmen wir auch hier an, dass $V_g \gg V_l$, also insbesondere $v_g \gg v_f$. Setzen wir zusätzlich in Gleichung (20) die ideale Gasgleichung $v = k_B T/P$ ein, so erhalten wir

$$\frac{dP}{P} = \frac{dX_f}{X_f} \Leftrightarrow P = P_0 X_f. \quad (21)$$

Gehen wir von einem Dampfdruck $P(T, X_f = 1)$ eines reinen Lösungsmittels bei Temperatur T aus, so ist der Dampfdruck der Lösung $P(T, X_f)$ bei der gleichen Temperatur durch

$$P(T, X_f) = P(T, 1)X_f = P(T)(1 - X_g), \quad (22)$$

wobei wir in Analogie zu X_f den Molebruch $X_g := N_g/(N_g + N_f)$ eingeführt haben. Daher sinkt der Dampfdruck in einer Lösung. Gleichung (22) wird oft in der Form

$$\frac{P(T) - P(T, X_f)}{P(T)} \equiv \frac{\Delta P}{P(T)} = X_g \quad (23)$$

geschrieben und als *Gesetz von Raoult* bezeichnet. Durch die gelösten Moleküle findet also eine Dampfdruckerniedrigung der Flüssigkeit statt.

- b. Abbildung 2 zeigt, dass eine Erniedrigung des Dampfdruckes zur Absenkung des Gefrierpunktes und zur Erhöhung des Siedepunktes führt. Den Anstieg der Siedetemperatur erhalten wir aus der Gleichheit der Drücke

$$P(T + \Delta T, X_f) = P(T, 1). \quad (24)$$

Setzen wir das Ergebnis aus Aufgabe 2 (Gleichung (15)) ein, so finden wir

$$P_0(X_f) \exp\left\{-\frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} = P_0 \exp\left\{-\frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\},$$

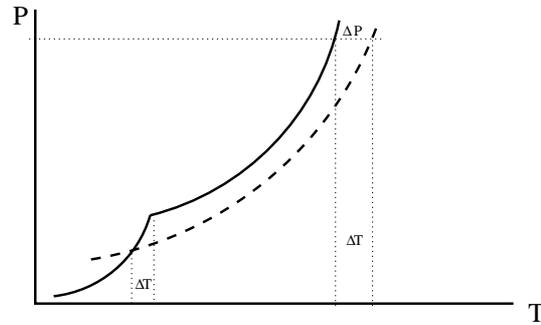


Abbildung 2: Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung in einer Lösung. Durchgezogene Linie: reines Lösungsmittel, gestrichelte Linie: verdünnte Lösung

also

$$\frac{P_0(X_f)}{P_0} = \exp \left\{ \frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \right\}. \quad (25)$$

Nach dem Gesetz von Raoult ist

$$\frac{P_0(X_f)}{P_0} = \frac{P_0 - P_0 + P_0(X_f)}{P_0} = 1 - \frac{\Delta P_0}{P_0} = 1 - X_g,$$

so dass Gleichung (25) in

$$\ln(1 - X_g) = \frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \quad (26)$$

übergeht. Wegen der kleinen Menge des gelösten Stoffes ist $X_g \ll 1$, so dass wir den Logarithmus entwickeln können. Außerdem ist $T \gg \Delta T$, woraus sich

$$\ln(1 - X_g) \approx -X_g \approx \frac{\Delta Q}{Nk_B} \frac{1}{T} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \quad (27)$$

und abschließend

$$\Delta T \approx \frac{Nk_B T^2}{\Delta Q} X_g \quad (28)$$

ergibt. Insbesondere findet man wegen $\Delta Q > 0$ eine Siedepunktserhöhung, falls in der Flüssigkeit Fremdmoleküle gelöst sind. Kennt man den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, so kann man aus Gleichung (28) bei Kenntnis der Verdampfungswärme pro Teilchen $\Delta Q/N$ auf die Menge des gelösten Stoffes schließen.