

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

Übungsblatt 11: Erdatmosphäre, Dampfdruck, Lösungen

Aufgabe 1

(5 Punkte)

Man berechne für die Erdatmosphäre, wie der Druck von der Höhe abhängt. Bei welcher Höhe endet die Erdatmosphäre?

Hinweis

Man betrachte die ruhenden Massenelemente der Luft als thermodynamische Systeme, für die die Gibbs'sche Fundamentalgleichung in der Form $Td\hat{s} = d\hat{u} + pd\hat{v}$ gilt. Hier bezeichnen \hat{s} , \hat{u} usw. spezifische, also auf die Masseneinheit bezogene Größen. Die Erdatmosphäre kann als ideales Gas betrachtet werden, wobei die Anzahl f der Freiheitsgrade der Luftmoleküle gleich 5 ist (d.h. $pV = NkT$ und $U = (f/2)NkT$). Bringen Sie die Zustandsgleichungen in eine spezifische Form und rechnen Sie adiabatisch ($d\hat{s} = 0$). Verwenden Sie die Eulergleichung für eine Flüssigkeit in einem homogenen Gravitationsfeld

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} p = -\rho g \hat{z},$$

um $p(z)$ (unter Verwendung der thermischen Zustandsgleichung) zu berechnen.

Druck und Dichte am Erdboden sind: $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$ und $\rho_0 = 1.2928 \text{ kg m}^{-3}$.

Aufgabe 2

(2 Punkte)

Eine Flüssigkeit befinde sich im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, wobei in der flüssigen wie in der gasförmigen Phase die gleiche Anzahl von Teilchen sein sollen. Berechnen Sie den Dampfdruck der Flüssigkeit als Funktion der Temperatur unter der Annahme, dass die Verdampfungswärme nicht von Temperatur und Druck abhängt und dass sich der Dampf wie ein ideales Gas verhalte.

Aufgabe 3

(3 Punkte)

Eine Lösung bestehe aus N_f wasserähnlichen und N_g darin gelösten Molekülen, wobei $N_f \gg N_g$ gelte. Der gelöste Stoff verschiebt das chemische Potential der Lösung gemäß

$$\mu_f(P, T, X_f) = \mu_f(P, T, 1) + k_B T \ln X_f,$$

wobei $\mu_f(P, T, 1)$ das chemische Potential des reinen Lösungsmittels und $X_f := N_f/(N_g + N_f)$ ist.

- Wie ändert sich der Dampfdruck der Lösung durch den darin gelösten Stoff?
- Wie ändern sich der Gefrier- und Siedepunkt? Leiten Sie eine Formel für das Verhalten des Siedepunktes ab.

Dampf und Lösung sollen beide im Gleichgewicht sein und als ideal betrachtet werden.

Abgabetermin: Mittwoch, 17.01.2007 vor Beginn der Vorlesung.

Lösungen

Aufgabe 1

Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung in spezifischer Form lautet:

$$Td\hat{s} = d\hat{u} + pd\hat{v} \quad (1)$$

Die Zustandsgleichungen des idealen Gases ($f = 5$) schreibt man wie folgt auf spezifische Größen um (M ist die Gesamtmasse)

$$p\frac{V}{M} = \frac{N}{M}kT \quad \text{und} \quad \frac{U}{M} = \frac{5}{2}\frac{N}{M}kT.$$

Nun gilt aber

$$\frac{V}{M} = \hat{v} = \frac{1}{\rho}, \quad \frac{U}{M} = \hat{u} \quad \text{und} \quad \frac{N}{M} = \frac{nL}{n \cdot m_{\text{mol}}} = \frac{1}{m}.$$

Hierbei sind \hat{v} und \hat{u} spezifisches Volumen und spezifische innere Energie. ρ ist die Dichte, n die Stoffmenge in Mol, $L \sim 6 \cdot 10^{23}$ (Teilchen pro Mol) die Loschmidtzahl und m die Masse eines Luftmoleküls. Damit lauten die Zustandsgleichungen in spezifischer Form

$$p(T, \hat{v}) = \frac{kT}{m\hat{v}} \quad \text{und} \quad \hat{u}(T) = \frac{5}{2}\frac{kT}{m}. \quad (2)$$

Aus der thermischen Zustandsgleichung folgt

$$p(T, \hat{v}) = \frac{kT}{m\hat{v}} \leftrightarrow T = \frac{pm}{k\rho}.$$

Eingesetzt in die kalorische Zustandsgleichung liefert das

$$\hat{u} = \frac{5}{2}\frac{kT}{m} = \frac{5}{2}\frac{p}{\rho}. \quad (3)$$

Rechnen wir adiabatisch ($d\hat{s} = 0$), so folgt aus Gleichung (1) und (3)

$$d\hat{u} = -pd\hat{v} = -pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = \frac{p}{\rho^2}d\rho \quad (4)$$

$$= \frac{5}{2}\frac{dp}{\rho} - \frac{5}{2}\frac{p}{\rho^2}d\rho, \quad (5)$$

also

$$\frac{dp}{p} = \frac{7}{5}\frac{d\rho}{\rho} \quad \text{bzw.} \quad p\rho^{-\frac{7}{5}} = p_0\rho_0^{-\frac{7}{5}}. \quad (6)$$

Das liefert den gesuchten Zusammenhang zwischen Druck und Dichte in der Form

$$\rho(p) = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{5}{7}} \rho_0,$$

mit dem man in die statische Euler-Gleichung (g ist Erdbeschleunigung)

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g, \quad p(0) = p_0$$

eingehen kann, um eine geschlossene Differentialgleichung zur Bestimmung der Funktion $p(z)$ zu erhalten:

$$\frac{dp}{dz} = -\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{5}{7}} \rho_0 g \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp}{p^{\frac{5}{7}}} = -p_0^{-\frac{5}{7}} \rho_0 g dz.$$

Diese Differentialgleichung läßt sich unmittelbar integrieren und wir erhalten

$$\frac{p^{1-\frac{5}{7}}}{1-\frac{5}{7}} = -p_0^{-\frac{5}{7}} \rho_0 g z + C = \frac{7}{2}p(z)^{\frac{2}{7}}.$$

Die Berücksichtigung der Randbedingung $p(0) = p_0$ führt auf $C = 7/2 p_0^{2/7}$, also

$$p(z) = p_0 \left(1 - \frac{2}{7} \frac{\rho_0}{p_0} g z \right)^{\frac{7}{2}}.$$

Die Atmosphäre endet da, wo der Druck Null wird, also

$$\begin{aligned} p(z) = 0 \leftrightarrow z_{\max} = H &= \frac{7}{2} \frac{p_0}{\rho_0 g} \\ &= \frac{7}{2} \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}}{1,2928 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2}} \\ &= 27956 \text{ m} \approx 28 \text{ km}. \end{aligned}$$

Aufgabe 2

Wir gehen von der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_f - S_g}{V_f - V_g} = \frac{\Delta S}{V_g - V_f} = \frac{\Delta Q}{T(V_g - V_f)} \quad (7)$$

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 cm³ einnimmt. Daher ist $V_g \gg V_L$, sodaß Gleichung (7) in

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{TV_g} = \frac{P}{Nk_B T^2} \Delta Q \quad (8)$$

begeht, wobei wir die ideale Gasgleichung $PV = Nk_B T$ verwendet haben. Integration von Gleichung (8) liefert

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Leftrightarrow P(T) = P_0(T_0) \exp \left\{ -\frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (9)$$

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

$$\mu_g(P, T) = \mu_f(P, T, X_f) = \mu_f(P, T, 1) + k_B T \ln X_f. \quad (10)$$

Differenzieren von Gleichung (10) bei konstanter Temperatur liefert

$$\left(\frac{\partial \mu_g(P, T)}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_f(P, T, 1)}{\partial P} \right)_T dP + k_B T \frac{dX_f}{X_f}. \quad (11)$$

Aus der Gibbs-Duhem Relation

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp \quad (12)$$

ergibt sich allgemein

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{N} = v, \quad (13)$$

sodaß Gleichung (11) in die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{dX_f} = \frac{k_B T}{(v_g - v_f) X_f} \quad (14)$$

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 (14) die ideale Gasgleichung $v = k_B T / P$ ein, so erhalten wir

$$\frac{dP}{P} = \frac{dX_f}{X_f} \Leftrightarrow P = P_0 X_f. \quad (15)$$

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

$$P(T, X_f) = P(T, 1) X_f = P(T)(1 - X_g), \quad (16)$$

gegeben, 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 (16) wird oft in der Form

$$\frac{P(T) - P(T, X_f)}{P(T)} \equiv \frac{\Delta P}{P(T)} = X_g \quad (17)$$

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

- b. Abbildung 1 zeigt, dass eine Erniedrigung des Dampfdruckes zur Absenkung des Gefrierpunktes und zur Erhöhung des Siedepunktes führt. Den Anstieg der Siedetemperatur erhalten wir aus

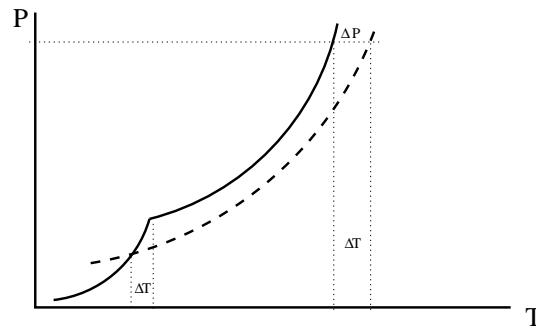


Abbildung 1: Gefrierpunkt erniedrigung und Siedepunktserhöhung in einer Lösung. Durchgezogene Linie: reines Lösungsmittel, gestrichelte Linie: verdünnte Lösung

der Gleichheit der Drücke

$$P(T + \Delta T, X_f) = P(T, 1). \quad (18)$$

Setzen wir das Ergebnis aus Aufgabe 2 (Gleichung (9)) ein, so finden wir

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

also

$$\frac{P_0(X_f)}{P_0} = \exp \left\{ \frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \right\}. \quad (19)$$

Nach dem Gesetz von Raoult ist

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

sodaß Gleichung (19) in

$$\ln(1 - X_g) = \frac{\Delta Q}{Nk_B} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \quad (20)$$

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

$$\ln(1 - X_g) \approx -X_g \approx \frac{\Delta Q}{Nk_B} \frac{1}{T} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \quad (21)$$

und abschließend

$$\Delta T \approx \frac{Nk_B T^2}{\Delta Q} X_g \quad (22)$$

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 (22) bei Kenntnis der Verdampfungswärme pro Teilchen $\Delta Q/N$ auf die Menge des gelösten Stoffes schließen.