

## Aufgabenblatt 4

### 4.1 Der Joule-Prozeß

Der Joule-Prozeß besteht in der ungehinderten Ausdehnung eines Gases in ein größeres Volumen.<sup>1</sup> Die Apparatur sei dabei so gut isoliert, dass keine Wärmemenge mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Da das Gas also keine Wärmemenge austauscht und auch keine Arbeit verrichtet, ist die innere Energie  $U$  konstant. Als Maß für die Temperaturänderung beim Joule-Prozeß wird der Joule-Koeffizient angegeben

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U . \quad (1)$$

- a. Drücken Sie  $\mu_J$  durch

$$\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \text{aus.} \quad (2)$$

Die erste Ableitung kann man unter Verwendung der Wärmekapazität  $C_V$  ersetzen, die zweite mit Hilfe des ersten Hauptsatzes durch  $T, S, V$  und  $p$  (und evtl. Ableitungen) ausdrücken. Die vorkommende Ableitung von  $S$  verwandele man nun noch mit einer Maxwell-Relation, so dass nur noch  $T, p$  und  $V$  auftauchen. Was kommt raus?

- b. Wie groß ist  $\mu_J$  für das ideale Gas? Mit welchem Experiment ist das Ergebnis kompatibel?
- c. Wie groß ist  $\mu_J$  für das van-der-Waals-Gas?
- d. Wie groß ist die Temperaturänderung für ein van-der-Waals-Gas, das sich von  $V_1$  auf  $V_2$  ausdehnt? Welches Vorzeichen hat sie?

---

<sup>1</sup>Im Gegensatz dazu wird beim Joule-Thomson-Prozeß der Druck in beiden Teilvolumina während des Überströmens konstant gehalten.

## 4.2 Das van-der-Waals-Gas

- Zeichnen Sie mit einem Graphikprogramm Ihrer Wahl Isothermen des van-der-Waals-Gases. Beschreiben Sie, wie Sie es getan haben.
- Berechnen Sie die Entropie  $S$  des van-der-Waals-Gases als Funktion der Temperatur  $T$  und des Volumens  $V$ . Gehen Sie dabei vom totalen Differential von  $S$  aus und ersetzen Sie die partiellen Ableitungen durch  $C_V$  und mittels einer geeigneten Maxwell-Relation. Nutzen Sie weiterhin die Zustandsgleichung des van-der-Waals-Gases und nehmen Sie beim Aufintegrieren an, dass  $C_V$  in guter Näherung nicht mehr von  $T$  und  $V$  abhängt.
- Begründen Sie, warum die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3)$$

am kritischen Punkt divergiert.

## 4.3 Das Dieterici-Gas

Die van-der-Waals-Zustandsgleichung kann als

$$p = p_{\text{repulsiv}} + p_{\text{attraktiv}} \quad (4)$$

geschrieben werden. Dabei sind

$$p_{\text{repulsiv}} = \frac{RT}{V_m - b} \quad \text{und} \quad p_{\text{attraktiv}} = -\frac{a}{V_m^2} . \quad (5)$$

$V_m$  ist das molare Volumen.

1899 schlug Conrad Dieterici eine alternative Zustandsgleichung der Form

$$p = p_{\text{repulsiv}} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right) \quad (6)$$

vor.

- Berechnen Sie die kritischen Größen  $T_k$ ,  $p_k$  und  $V_{m,k}$ .
- Berechnen Sie die dimensionslose Konstante  $(p_k V_{m,k}) / (RT_k)$ . Schätzen Sie deren Qualität ein, wenn Sie wissen, dass die experimentell bestimmte Konstante für Ne 0.287, für Ar 0.292, für Kr 0.291 und für Xe 0.290 ist.