Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting **Blatt 2** WS 2010/11

Realgasfaktor:

Abweichungen vom idealen Gasgesetz können quantitativ durch den Realgasfaktor Z (auch Kompressionsfaktor genannt) mit

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

ausgedrückt werden. Für ein ideales Gas gilt entsprechend Z = 1.

reduzierte Darstellung:

Als reduzierte Darstellung einer Gasgleichung wird die Schreibweise in Einheiten der kritischen Daten bezeichnet, d.h. als Funktion von

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \; T_r = \frac{T}{T_c} \text{ und } V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$$

Arbeit bei reversibler bzw. irreversibler Expansion:

Volumenarbeit wird allgemein beschrieben durch $w = \int \delta w = \int -pdV$. Für die Berechnung ist es jedoch erforderlich, zwischen reversiblen und irreversiblen Vorgängen zu unterscheiden.

Im Fall der irreversiblen Expansion gegen einen konstanten externen Druck p_{ext} ergibt sich die Arbeit aus

$$w_{irr} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV \quad \text{mit } p_{ext} = \text{konstant}$$

Bei einer reversiblen Expansion hingegen ist der Außendruck stets gleich dem Innendruck und damit abhängig von V_m und T, d.h. es gilt stattdessen

$$w_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_{int} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p(V_m, T) dV$$

Die Arbeit ist demnach wegabhängig, δw also kein totales Differential (daher wird δ anstelle eines d geschrieben).

Aufgabe 06 (Tutorium)

Betrachten Sie die van-der-Waals Gleichung von Blatt 1.

a) Geben Sie Formeln für Druck, molares Volumen und Temperatur am kritischen Punkt (p_c, $V_{m,c}$ und T_c) als Funktionen der Koeffizienten a und b an und berechnen Sie daraus den Realgasfaktor Z_c am kritischen Punkt.

b) Zeigen Sie, dass die reduzierte Darstellung der van-der-Waals-Gleichung gegeben ist als

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

Bitte Rückseite beachten! ⟶

Aufgabe 07 (Tutorium)

Der zweite Virialkoeffizient B(T) (Virialgleichung vgl. Blatt 1) hängt über folgende Beziehung mit der abstandsabhängigen Wechselwirkungsenergie zweier Gasmoleküle U(r) zusammen:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)\right) r^2 dr$$

Betrachten Sie die Moleküle als harte Kugeln mit Durchmesser d, zwischen denen ein anziehendes Potential der Form $-C_6/r^6$ herrscht. Wenn sich die Moleküle nicht berühren, soll U(r)/kT so klein sein, dass man e^{-x} durch (1-x) approximieren kann.

Skizzieren Sie die Wechselwirkungsenergie U(r) und leiten Sie eine Formel für B(T) in Abhängigkeit der Parameter C_6 und d her.

Aufgabe 08 (Übung)

Das Verhalten realer Gase lässt sich alternativ auch über eine weitere reale Gasgleichung, die so genannte Redlich-Kwong-Gleichung

$$p = \frac{RT}{V_m - B} - \frac{A}{T^{0,5} V_m (V_m + B)}$$

beschreiben.

a) Zeigen Sie, dass für eine reversible, isotherme Expansion von einem molaren Volumen V_{m1} zu einem molaren Volumen V_{m2} die Arbeit gegeben ist durch den Ausdruck

$$W = -RT \ln\left[\frac{V_{m2} - B}{V_{m1} - B}\right] - \frac{A}{BT^{0,5}} \ln\left[\frac{(V_{m2} + B)V_{m1}}{(V_{m1} + B)V_{m2}}\right]$$

b) Ein mol CH_4 expandiert reversibel bei 300 K von 1 l auf 5 l. Berechnen Sie mithilfe obiger Gleichung die vom System geleistete Arbeit. Für die Konstanten gilt in diesem Fall A = 32,205 dm^6 bar mol^{-2} $K^{0,5}$ und B = 0,02985 dm^3 mol^{-1}.

Aufgabe 09 (Übung)

Berechnen Sie die Arbeit, die bei der isothermen, reversiblen Expansion von 15 mol eines idealen Gases bei 300 K auf das Dreifache des Ausgangsvolumens vom System verrichtet wird. Wie groß ist die zugeführte Wärmemenge für diesen Prozess?

Aufgabe 10 (Übung)

Zeigen Sie, dass die folgenden Funktionen zweier Variabler totale Differentiale besitzen

a) $x \cdot \cos(xy)$

b) $t(t + e^s) + 25s$

Untersuchen Sie am Beispiel des idealen Gases, ob δq ein totales Differential ist.