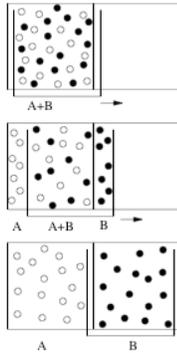


Übung zur Vorlesung T4p, Blatt 7

30.11.2009

1. Mischungsentropie für ideale Gase



Betrachten Sie das folgende Gedankenexperiment mit einem Gemisch zweier idealer Gase: Ein Zylinder wird durch eine starre Wand halbiert, die nur für die Teilchensorte B durchlässig ist. Zwei bewegliche Wände mit festem Abstand schliessen das halbe Zylindervolumen ein; die linke Wand ist durchlässig für Teilchensorte A , die rechte undurchlässig für alle Teilchen. Das gesamte System wird auf der Temperatur T gehalten. Am Anfang steht der bewegliche Teil ganz links und wird mit je 1 Mol von Teilchen der Sorten A und B gefüllt, der Rest des Zylinders wird evakuiert. Der bewegliche Teil wird dann quasi-statisch nach rechts bewegt, bis beide Gase entmischt sind (siehe Abbildung).

- Wie hängt die innere Energie eines idealen Gases von der Temperatur und der Teilchenzahl ab? Bestimmen Sie hieraus die Änderung ΔU in unserem Gedankenexperiment.
- Wie lautet die Gleichgewichtsbedingung für Teilchentransport durch die beiden semipermeablen Wände? Das chemische Potential für jede Komponente lässt sich darstellen als

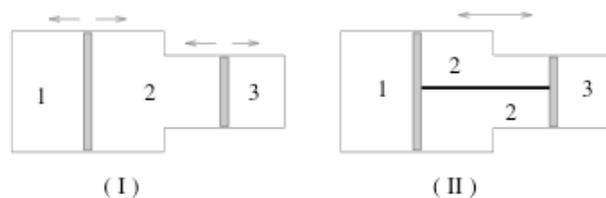
$$\mu_i = RT \ln \frac{P_i v_0}{RT} + f_i(T)$$

(v_0 Referenzvolumen, P_i Partialdruck der i -ten Komponente, $f_i(T)$ Funktion der Temperatur, deren genaue Form hier unwichtig ist). Was bedeutet die Gleichgewichtsbedingung demnach für die Partialdrücke der beiden Gase in den verschiedenen Teilvolumina?

- Wie gross ist die mechanische Arbeit, die beim Entmischen Gemäss dem Gedankenexperiment verrichtet wird?

2. Gleichgewichte

Ein Gasbehälter besteht aus zwei aneinandergesetzten Zylindern mit unterschiedlichem Durchmesser und ist nach aussen wärmeisoliert und teilchenundurchlässig. Im dicken und dünnen Teil befindet sich jeweils ein (zunächst) festgehaltener, ebenfalls wärmeisolierter und teilchenundurchlässiger Kolben als Trennwand. Die drei Kammern werden mit drei beliebigen Gasen mit Anfangswerten $U^{(i)}$, $V^{(i)}$, $N^{(i)}$, $i = 1, 2, 3$ (innere Energie, Volumen, Molzahl) gefüllt.



- Die Kolben werden nun sowohl wärmedurchlässig also auch beweglich gemacht, siehe Abbildung (I); daraufhin stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Welche Größen sind dabei erhalten? Leiten Sie die Bedingungen für den neuen Gleichgewichtszustand aus einem Extremalprinzip und den Erhaltungsgrößen her.
- Was lässt sich zusätzlich über die Teilvolumina aussagen, wenn es sich bei den Gasen um ideale Gase handelt?
- Was ändert sich an Teilaufgabe a) wenn man die beiden Kolben mit einer Stange starr verbindet, so dass sie sich nur gemeinsam bewegen können [siehe Abbildung (II)]?