

Aus Kapitel 19

Aufgaben

19.1 • Leiten Sie die Beziehung nach (19.11) her, indem Sie das totale Differenzial des Druckes als Funktion von T und v bilden. Werten Sie diesen Ausdruck dann für $p = \text{konst.}$ aus!

Ausführliche Lösung: Das totale Differenzial des Druckes als Funktion von T und v lautet:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv.$$

Für $p = \text{konst.}$ erhält man hieraus:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Nach (19.10) gilt:

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Durch Einsetzen dieser Größen ergibt sich:

$$\gamma p = \frac{1}{v\gamma} v\beta \Rightarrow \beta = p\gamma\chi.$$

19.2 • Zeigen Sie aus dem ersten Hauptsatz, dass für ein ideales Gas für $v = \text{konst.}$ ($c_v = \text{konst.}$) $q_{12} = c_v(T_2 - T_1)$ und für $p = \text{konst.}$ ($c_p = \text{konst.}$), $q_{12} = c_p(T_2 - T_1)$ gilt!

Ausführliche Lösung: Der erste Hauptsatz lautet in differenzieller Form nach (18.11):

$$du = \delta q + \delta w = \delta q - p dv.$$

Hierbei haben wir vorausgesetzt, dass nur Volumenänderungsarbeit geleistet wird. Für $v = \text{konst.}$ ergibt sich hieraus für ein ideales Gas:

$$\delta q = du = c_v dT \Rightarrow q_{12} = c_v (T_2 - T_1).$$

Ersetzt man im ersten Hauptsatz die innere Energie u durch die Enthalpie $h = u + pv$, so ergibt sich:

$$du = dh - p dv - v dp = \delta q - p dv \Rightarrow dh = \delta q + v dp.$$

Für $p = \text{konst.}$ folgt hieraus:

$$\delta q = dh = c_p dT \Rightarrow q_{12} = c_p (T_2 - T_1).$$

19.3 •• Berechnen Sie anhand der in folgender Tabelle angegebenen Zustandsvariablen für Wasser die Koeffizienten β , γ und χ für die Zustände 5 und 17. Ersetzen Sie dabei die Differenzialquotienten vereinfachend durch Differenzenquotienten.

Zustand		Druck	Temperatur	Dichte
		p in bar	ϑ in °C	ρ in kg/m ³
1	flüssig	90	40	996,12
2	flüssig	90	50	991,97
3	flüssig	90	60	987,07
4	flüssig	100	40	996,61
5	flüssig	100	50	992,36
6	flüssig	100	60	987,46
7	flüssig	110	40	997,01
8	flüssig	110	50	992,75
9	flüssig	110	60	987,95
11	gasförmig	21	370	7,32
12	gasförmig	21	380	7,20
13	gasförmig	21	390	7,08
14	gasförmig	21	400	6,96
15	gasförmig	21	410	6,85
16	gasförmig	22	390	7,42
17	gasförmig	22	400	7,30
18	gasförmig	22	410	7,18
19	gasförmig	23	390	7,77
20	gasförmig	23	400	7,64
21	gasförmig	23	410	7,51
22	gasförmig	23	420	7,40
23	gasförmig	23	430	7,28

Ausführliche Lösung:

Isobarer Ausdehnungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ wird umgeformt in } \beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

Nun werden die Differenzialquotienten durch Differenzen ersetzt:

$$\beta_5 = -\frac{1}{\rho_5} \left(\frac{\rho_6 - \rho_4}{T_6 - T_4} \right)_{p=p_5} = 4,61022 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}}$$

und analog:

$$\beta_{17} = -\frac{1}{\rho_{17}} \left(\frac{\rho_{18} - \rho_{16}}{T_{18} - T_{16}} \right)_{p=p_{17}} = 1,64384 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}.$$

Isochorer Spannungskoeffizient

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad V = \text{konst.} \rightarrow \rho = \text{konst.}$$

Die Temperaturwerte für konstante Dichte müssen durch Interpolation gewonnen werden, da diese in der Tabelle nicht gegeben sind. Das heißt: Interpolation der Temperatur für Zustand 5 zwischen Zustand 1 und 2 (1*) und zwischen Zustand 8 und 9 (8*) und analog für Zustand 17 zwischen Zustand 11 und 12 (11*) und zwischen Zustand 22 und 23 (22*). Daraus ergibt sich:

Zustand 1*: $p_{1*} = 90 \text{ bar}$,
 $\vartheta_{1*} = 49,05^\circ\text{C}$, $\rho_{1*} = 992,36 \text{ kg/m}^3$
 Zustand 8*: $p_{8*} = 110 \text{ bar}$,
 $\vartheta_{8*} = 50,82^\circ\text{C}$, $\rho_{8*} = 992,36 \text{ kg/m}^3$
 Zustand 11*: $p_{11*} = 21 \text{ bar}$,
 $\vartheta_{11*} = 371,8898^\circ\text{C}$, $\rho_{11*} = 7,30 \text{ kg/m}^3$
 Zustand 22*: $p_{22*} = 23 \text{ bar}$,
 $\vartheta_{22*} = 428,3491^\circ\text{C}$, $\rho_{22*} = 7,30 \text{ kg/m}^3$.

Nach Ersetzen der Differenzialquotienten durch Differenzenquotienten erhält man:

$$\gamma_5 = \frac{1}{p_5} \left(\frac{p_{8*} - p_{1*}}{T_{8*} - T_{1*}} \right)_{\rho=\rho_5} = 1,13 \cdot 10^{-1} \frac{1}{\text{K}}$$

und analog:

$$\gamma_{17} = \frac{1}{p_{17}} \left(\frac{p_{22*} - p_{11*}}{T_{22*} - T_{11*}} \right)_{\rho=\rho_{17}} = 1,61 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$$

Isothermer Kompressibilitätskoeffizient

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

wird analog zu β umgeformt in

$$\chi = +\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

Die Differenzialquotienten werden wieder durch Differenzenquotienten ersetzt:

$$\chi_5 = +\frac{1}{\rho_5} \left(\frac{\rho_8 - \rho_2}{p_8 - p_2} \right)_{T=T_5} = 3,93 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

und

$$\chi_{17} = +\frac{1}{\rho_{17}} \left(\frac{\rho_{20} - \rho_{14}}{p_{20} - p_{14}} \right)_{T=T_{17}} = 4,66 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}.$$

19.4 •• Es soll angenommen werden, dass das thermische Verhalten eines Systems mit der Masse 1 kg in einem gewissen Zustandsbereich durch die thermische Zustandsgleichung

$$pv = RT \left(1 - \frac{B}{vT} \right)$$

wiedergegeben wird (Rankine, 1854).

- Wie lautet die thermische Zustandsgleichung $\Phi(p, V, T)$ für eine beliebige Masse m ?
- Leiten Sie durch Differenzieren die Funktionen $\beta(p, V)$, $\gamma(p, V)$ und $\chi(p, V)$ her!
- Kontrollieren Sie die Ergebnisse!

Ausführliche Lösung:

- Das spezifische Volumen ist $v = V/m$. Setzt man diesen Ausdruck in die thermische Zustandsgleichung aus der Aufgabenstellung ein, so ergibt sich $p \frac{V}{m} = RT \left(1 - \frac{mB}{VT} \right)$ bzw. $pV = mRT \left(1 - \frac{mB}{VT} \right)$.
Mit: $\tilde{R} = mR$ und $\tilde{B} = mB$ folgt:

$$pV = \tilde{R}T \left(1 - \frac{\tilde{B}}{VT} \right);$$

gleiche Form wie die Ausgangsgleichung,

$$\Phi(p, V, T) = pV - \tilde{R}T \left(1 - \frac{\tilde{B}}{VT} \right) = 0$$

bzw.

$$\Phi(p, V, T) = pV - \tilde{R}T + \tilde{R} \frac{\tilde{B}}{V} = 0.$$

- Der isobare Ausdehnungskoeffizient ist definiert durch $\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.
Durch implizites Differenzieren erhält man:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p &= V \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p}_{=0} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{R}}{\partial T} \right)_p}_{=0} \\ &\quad - \tilde{R} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p}_{=1} - \tilde{R} \tilde{B} \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0, \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(p - \frac{\tilde{R} \tilde{B}}{V^2} \right) - \tilde{R} = 0$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p}_{=\beta} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(pV - \frac{\tilde{R} \tilde{B}}{V} \right) - \tilde{R} = 0.$$

Hieraus folgt

$$\beta(p, V) = \frac{\tilde{R}V}{pV^2 - \tilde{R}\tilde{B}}.$$

Der isochore Spannungskoeffizient ist definiert durch

$$\gamma \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_V &= V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \tilde{R} = 0, \\ \underbrace{\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{=\gamma} - \frac{\tilde{R}}{Vp} &= 0. \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$\gamma(p, V) = \frac{\tilde{R}}{Vp}.$$

Der isotherme Kompressibilitätskoeffizient ist definiert durch $\chi \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T &= p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T}_{=1} - \tilde{R}\tilde{B} \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(p - \frac{\tilde{R}\tilde{B}}{V^2} \right) + V = 0. \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$\underbrace{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}_{=\chi} \left(p - \frac{\tilde{R}\tilde{B}}{V^2} \right) - 1 = 0.$$

Man erhält also

$$\chi(p, V) = \frac{V^2}{pV^2 - \tilde{R}\tilde{B}}.$$

$$3. \quad p\gamma\chi = \beta,$$

$$p \frac{\tilde{R}}{Vp} \frac{V^2}{pV^2 - \tilde{R}\tilde{B}} = \beta \text{ bzw. } p \frac{\tilde{R}}{Vp} \frac{V^2}{pV^2 - \tilde{R}\tilde{B}} = \frac{\tilde{R}V}{pV^2 - \tilde{R}\tilde{B}}.$$

Hieran erkennt man, dass die Gleichung erfüllt ist.