

2.9 Zusammenfassung der formalen Struktur s. Folie

3. Antwortkoeffizienten & Beispielsysteme

- Formalismus anwenden

3.1 Antwortkoeffizienten: spezifische Wärme & andere Ableitungen

- Grdfrage: "Wie reagiert das System auf äußere Einflüsse" \leftrightarrow Materialkonstante

- Ausgangspkt. i.f. $N = \text{konst}$

$$T = T(S, V) \text{ \& } P(S, V) \quad (3.1) \quad \dots \text{ Energiedarstellung}$$

- Wege im Zustandsraum:

$$\text{Isochore: } V = V_0 = \text{konst.} \rightarrow \left. \begin{array}{l} T = T(S, V_0) \\ P = P(S, V_0) \end{array} \right\} \rightarrow T = T(P) \Big|_{V_0}$$

$$\text{Isentrope: } S = S_0 = \text{konst.} \rightarrow \left. \begin{array}{l} T = T(S_0, V) \\ P = P(S_0, V) \end{array} \right\} \rightarrow T = T(P) \Big|_{S_0}$$

- a) Koordinaten / Zustandsvariablen: (T, P)

$$(3.1) \xrightarrow{\text{invertieren}} \boxed{S = S(T, P) \text{ \& } V(T, P)} \quad (3.2)$$

- Wege im Zustandsraum:

$$\text{Isoteme: } T = T_0 = \text{konst.} \rightarrow \left. \begin{array}{l} S = S(T_0, P) \\ V = V(T_0, P) \end{array} \right\} \rightarrow S = S(V) \Big|_{T_0}$$

$$\text{Isobare: } P = P_0 = \text{konst.} \rightarrow \left. \begin{array}{l} S = S(T, P_0) \\ V = V(T, P_0) \end{array} \right\} \rightarrow S = S(V) \Big|_{P_0}$$

- Volumenänderung: $\leftarrow \Delta T, \Delta P$

$$\text{Differential: } dV(T, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.3)$$

→ rel. Volumenänderung:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.4)$$

$$=: \alpha(T, P) dT - \kappa_T(T, P) dP$$

(i) therm. Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.5)$$

rel. Vol.änderung mit T bei P = konst.

(ii) isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.6)$$

rel. Volumenänderung mit P bei T = konst.

α, κ_T ... Materialkonstanten

• Entropieänderung: $\leftarrow \Delta T$

differential: $dS(T, P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.7)$

→ quasistatische Wärmeübergang pro Mol:

$$\frac{1}{N} dS \stackrel{(3.6)}{=} \frac{dQ}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.8)$$

$$=: c_p(T, P) dT + \dots$$

(i) molare spezifische Wärme bei P = konst.

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \right) \quad (3.9)$$

... quasistat. dQ pro Mol für $\Delta T = 1K$ bei $P = \text{konst.}$

Wärme bei P = konst. $Q(T) = \int_{T_0}^T dQ = \int_{T_0}^T T dS = \int_{T_0}^T N c_p dT !$

(ii) alternativer Ausdruck für c_p :

Es gilt: $dQ = dU + PdV = d(U + PV) \Big|_{p=\text{konst}}$ (3.10)

mit $U = U(S(T, P), V(T, P)) = U(T, P)$... keine Fundament. bez.

fürtre ein: $H = U + PV = H(T, P)$ (3.11)

... Enthalpie
neues TD Potential

(3.9) $\frac{(3.10)}{(3.11)}$ $c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ (3.12)

b) „Koordinaten“: (T, V)

$T(S, V) \xrightarrow{\text{invertiere}} S = S(T, V)$ (3.13)

$P(S, V) \xrightarrow{\text{invertiere}} P = P(T, V)$ (3.14)

• Quasistat. Wärmefuß / Mol:

$\rightarrow \frac{1}{N} dS = \frac{dQ}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$
 $= c_v(T, V) dT + \dots$

(i) molare spezifische Wärme bei $V = \text{konst.}$

$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$ (3.15)

... quasistat. dQ / Mol für $\Delta T = 1K$ bei $V = \text{konst.}$

(ii) alternativer Ausdruck: $dQ = dU$ bei $V = \text{konst.}$

mit $U = U(S(T, V), V) = U(T, V)$: (3.15) $\rightarrow c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ (3.16)

(iii) Ungleichg.

c_v ... dQ bei $V = \text{konst.}$

c_p ... dQ : $T \uparrow$ + mechan. Arbeit bei $P = \text{konst.}$

$c_p > c_v$ (3.17)

c) Maxwell-Beziehungen

... Relativiere wieder 2. Ableitungen!

• Beispiel: $U(S, V, N)$... Zustandsgl.

→ $dU = TdS - PdV + \mu dN$... vollst. Differential

Integrabilitäts bed. (2.14):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N} = -T \left(\frac{dP}{dQ}\right)_{V, N} \quad (3.18)$$

ΔT bei isentroper ΔV

ΔP bei isodromem ΔQ

... Bsp. einer Maxwell-Beziehung der 2. Ableitungen

• o.B.: Es gilt für einfaches Einkomp. System:

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad (3.19)$$

... Minimal Satz $\{C_v, \alpha, \kappa_T\}$ über die alle andere 2. Ableitungen dargestellt werden können.

... $\{C_v, \alpha, \kappa_T\}$... gut experimentell zugängl. Materialkonst.

3.2 Beispiel: Das einkomp. ideale Gas

• ideal $\hat{=}$ Molek^l = Punktteilchen, keine Ww außer bei Stoß
Realisierung: Gase ^{im} ausreichender Verdünnung

a) Zustandsgleichung

• Ideale Gasgleichung:
Kalorische Zustandsgl.:

$$PV = NRT \quad (3.20)$$

$$U = \frac{f}{2} NRT \sim T \quad (3.21)$$

↑ einfach

• Bemerkungen:

(1) zu (3.20): exp. Ergebnissen: $PV = \text{konst.}$... Boyle-Mariottesches Gesetz

$PV \sim T$... Gay-Lussac'sches Gesetz

$$R = 8.3 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}} = L \frac{k_B}{N_A}$$

Ausgabe-
Konst.: $6 \cdot 10^{23}$

Boltzmann-Konstante
 $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Temp. skala: $T > 0 \hat{=} \text{Post. III} \quad \frac{\partial S}{\partial U} > 0 \rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} > 0$

(ii) zu (3.21) Ergebnis der stat. Mechanik: Gleichverteilungssatz
pro. Freiheitsgrad:
molare innere Energie: $\frac{1}{2} RT$

(1) f... Zahl der Freiheitsgrade:

Bsp: Atome: $f=3$ f = Translation

diatomare Moleküle:

$f = 7 = 3 + 2 + 2$
 Transl. Rotation (2 Rotationsen) Schwingung (kinet. + pot. Energie)

Hamiltonfkt:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M} + \frac{p_\varphi^2 + p_\theta^2}{2\Theta} + \frac{p}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 d^2$$

f... Zahl der quadrat. Terme in H!

(2) nicht alle Freiheitsgrade angeregt:

Grd: gequantelte Energie

Oszillator: Energie-EW: $E = (n + \frac{1}{2}) h \omega, n = 0, 1, 2, \dots$

Rotator: " " $E = \frac{j(j+1) h^2}{2\Theta}, j = 0, 1, 2, \dots$

Klass. Oszillator: $\frac{h \omega}{k_B T} \gg \frac{h \omega}{k_B T} \gg \frac{h^2}{2\Theta k_B T}$ } "Aufbau der Freiheitsgrade"

Bsp: H_2 : $\frac{h \omega_r}{k_B T_r} = \frac{h^2}{2\Theta k_B T_r} \rightarrow T_r \approx 200 \text{ K}$
 $\frac{h \omega_s}{k_B T_s} = \frac{h \omega}{k_B T_s} \rightarrow T_s > 1000 \text{ K}$ } "Aufbaubereiche"

b) chem. Potential & Entropie

(3.21) $\rightarrow \frac{1}{T} = \frac{f}{2} \frac{R}{u}$ (3.23)
 (3.20) $\rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{v}$ (3.24) } Entropiedarstellung!

chem. Potential: $\left(\frac{\mu}{T}\right)(u, v) ?$

Gibbs-Duhem: (2.52) $d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u \underbrace{d\left(\frac{1}{T}\right)}_{(3.23)} + v \underbrace{d\left(\frac{p}{T}\right)}_{(3.24)}$

$$\left[d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{f}{2} \frac{R}{u^2} \right]$$

$$= -\underbrace{\frac{f}{2} \frac{R}{u}}_{\frac{\partial \mu}{\partial u}} du - \underbrace{\frac{R}{v}}_{\frac{\partial \mu}{\partial v}} dv$$

Integrieren \rightarrow $\boxed{\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{f}{2} R \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0}} \quad (3.25)$

Int. Konst. $\left(\frac{\mu}{T}\right)(u_0, v_0)$