

## 2.9 Zusammenfassung der formalen Struktur s. Folie

### 3. Antwortkoeffizienten & Beispielsysteme

- Formalismus anwenden

#### 3.1 Antwortkoeffizienten: spezifische Wärme & andere Ableitungen

- Grd Frage: "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.

$\alpha, \kappa_T$  ... 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 Wärme 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  $\Delta T = \frac{1}{T}$  bei  $P = \text{konst.}$

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

(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 Fundamentl. bez.

Einsetzen:  $H = U + PV = H(T, P)$  (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. Wärmefluss / 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) Maxwellbeziehungen

... Relativiere wieder 2. Ableitungen!

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

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

Integrabilitäts bed. (2.14):

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

$\Delta T$  bei isentroper  $\Delta V$

$\Delta P$  bei isodromem  $\Delta Q$

... 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<sup>l</sup> = Punktteilchen, keine WW außer bei Stoß  
Realisierung: Gase <sup>im</sup> 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:

(1)  $f$ ... Zahl der Freiheitsgrade:

molare innere Energie:  $\frac{1}{2} RT$

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

diatomare Moleküle:

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

Hamiltonfkt:

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

$f$ ... 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:  $\frac{h}{2\pi} T \gg h \omega$   
 $\frac{h}{2\pi} T \gg \frac{h^2}{\Theta}$  } "Aufbau der Freiheitsgrade"

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

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

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