

17.11.2005

Interessanter: Temperaturänderung $\Delta T = T_R - T_L$

Dazu: stelle H (nicht fundamental) als Fkt von T, p, N dar (z.B. durch

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad (6.29)$$

ohne $T = T(S, p, N)$ einzusetzen)

$\Rightarrow H(T_R, p_R, N) = H(T_L, p_L, N)$ ergibt ggf. (falls invertierbar) ΔT , nur bei Kenntnis der Fundamentalgleichung hier mehr Aussagen ($\Delta T > 0$, $\Delta T < 0$) möglich

Mehr Infos falls $\Delta p = dp = p_R - p_L$ infinitesimal:

da hier $H = \text{const}$, $N = \text{const}$, weiterhin $H = H(T, p, N)$ (!):

$$dT = \underbrace{\left(\frac{dT}{dp} \right)_{H,N}}_{:= \Upsilon \text{ gesucht}} dp$$

Mit

$$0 = dH \stackrel{\text{tot. Diff.}}{=} \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial N} \underbrace{dN}_{=0} \Rightarrow \Upsilon = \left(\frac{dT}{dp} \right)_{H,N} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}}$$

(6.29) \Rightarrow

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,N} &= \frac{\partial G}{\partial p} - T \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \stackrel{(6.15)}{=} V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} &= \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\partial G}{\partial T} - T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \stackrel{(6.15)}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \end{aligned}$$

Definiere

$$\alpha(T, p, N) := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \underline{\text{isobarer Volumenausdehnungskoeffizient}} \quad (6.30)$$

$$c_p(T, p) := \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \underline{\text{Molwärme bei konstantem Druck}} \quad (6.31)$$

$$\Rightarrow \Upsilon = - \frac{V - TV\alpha}{Nc_p} = V \frac{T\alpha - 1}{Nc_p} \quad (6.32)$$

ideales Gas:

$$\begin{aligned} pV = NRT &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{NR}{p} \\ \Rightarrow \alpha = \frac{p}{NRT} \frac{NR}{p} = \frac{1}{T} &\Rightarrow T\alpha - 1 = 0 \Rightarrow dT = 0 \end{aligned}$$

Es ist $c_p > 0$ (siehe später) und hier $dp < 0$

\Rightarrow falls $T > 1/\alpha(T, p, N)$ (für viele Gase in großen Temperaturbereichen) ist $dT < 0$

Linde Verflüssigung: irreversible adiabatische Dekompression

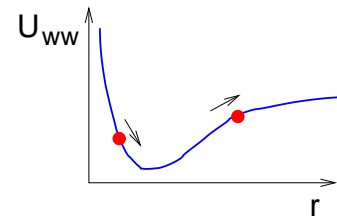
\Rightarrow falls $T < 1/\alpha(T, p, N)$ (z.B. H_2) ist $dT > 0$

physikalische Interpretation: Gas mit Paar-Wechselwirkung:

$$U_{WW} = U_{WW}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$$

hoher Druck \rightarrow potentielle Energie U_{WW} sinkt durch Ausdehnung \rightarrow Erwärmung

niedriger Druck $\rightarrow U_{WW}$ steigt $\rightarrow dT < 0$



Gegeben isobarer-isothermer Prozess:

Realisierung: Kopplung an ein Wärmebad und ein Volumenreservoir (z.B. in Reagenzglas \rightarrow geeignete Beschreibung für Chemie)

\Rightarrow freie Enthalpie $G(T, p, N)$ ist geeignete Beschreibungsgröße

Für isobar-isotherme reversible Prozesse gilt:

$$A = \Delta G \tag{6.33}$$

Beweis: analog zu $A = \Delta F$

Allgemein gilt für ein Potential $\phi(p_1, \dots, p_m, X_{m+1}, \dots, X_N)$: $\Delta\phi$ ist die von einem System reversibel abgegebene/aufgenommene Arbeit/Wärme bei einem Prozess, bei dem die Intensitätsgrößen p_1, \dots, p_m konstant gehalten werden.

Kapitel 7

TD Koeffizienten

Ziel: möglichst viele messbare TD Größen \rightarrow Fundamentalgleichung. Neben ersten Ableitungen (Intensitätsgrößen):
zweite Ableitungen = TD Koeffizienten.

Im folgenden $N_l = \text{const} \rightarrow N_l$ -Abhängigkeit weggelassen

7.1 Einige wichtige Koeffizienten

1. Volumenausdehnungskoeffizient:

$$\alpha(T, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{1}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{1}{V} \frac{1}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (7.1)$$

2. isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T(T, p) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \quad (7.2)$$

3. Spannungskoeffizient:

$$\beta(T, V) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (7.3)$$

4. Spezifische Wärme:

Wärmemenge, die pro Mengeneinheit der Substanz (hier: Mol \Rightarrow Molwärme) zugeführt werden muss, um die Temperatur um 1K zu erhöhen:

$$c = \frac{1}{N} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{N} \frac{\delta Q}{dT}$$

Für quasistatische Prozesse (hier nur reversible sinnvoll): $\delta Q = T dS \Rightarrow$

$$c = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \quad (7.4)$$

Molwärme bei konstanten Volumen:

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -\frac{T}{N} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (7.5)$$

Mit

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &\stackrel{\text{Kettenregel}}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \stackrel{(3.5)}{=} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow c_V &= \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (7.6)$$

bei konstantem Druck:

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad (7.7)$$

5. adiabatische Kompressibilität:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad (7.8)$$

6. "beliebig" viele weitere Größen, z.B. $\kappa_U = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_U$ oder $\beta_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$

Zusammenhänge zwischen TD Koeffizienten:

$$\begin{aligned} V = V(T, p) &\Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\ V = \text{const} &\Rightarrow 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow 0 = V\alpha - V\kappa_T\beta \\ &\Rightarrow \alpha = \kappa_T\beta \end{aligned} \quad (7.9)$$

$$\begin{aligned} S = S(T, p) &\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \right] \\ &\stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{aligned}$$

Vergleiche dT Terme:

$$\begin{aligned} \text{Auch } S = S(T, V) &\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\ &\stackrel{\text{Defs}}{\Rightarrow} c_V = c_p + \frac{T}{N}(-V\alpha) \\ c_V - c_p &= -\frac{TV}{N}\beta\alpha \stackrel{(7.9)}{=} -\frac{TV}{N}\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \end{aligned} \quad (7.10)$$

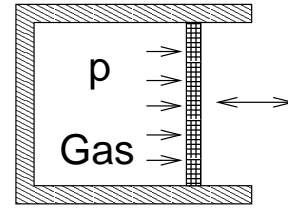
7.2 Diskussion wichtiger Experimente

1. adiabatische Kompression (quasistatisch)

Kompression von $p_a \rightarrow p_e$ (oder $V_a \rightarrow V_e$), gesucht ΔT

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S} = \frac{1}{\beta_s} dp \quad \Rightarrow \quad \Delta T = \int_{p_a}^{p_e} \frac{1}{\beta_S} dp$$

$\rightarrow \beta_S = ? \rightarrow$ Umrechnung der Koeffizienten (s.u.)



2. Isotherme Kompression:

Wie oben, nur an Wärmebad W mit Temp. T gekoppelt.

Gesucht: $\Delta V, \Delta S$ bei gegebenen $p_a \rightarrow p_e$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -V \kappa_T dp \quad \Rightarrow \quad d \log V = -\kappa_T dp \quad \Rightarrow \quad V(T, p)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T} dp = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -V \alpha dp$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{p_a}^{p_e} V(T, p) \alpha(T, p) dp \quad (\Rightarrow \quad \Delta Q = T \Delta S)$$