

3.4 Zustandsänderungen [TF 18]

Motivation:

Wir haben schon unterschiedliche Temperaturänderungen $|_{p,V,S}$ (vgl. Seiten 21, 27, 30) sowie Expansionen $|_{S,E,T}$ (vgl. Seiten 20, 29, 31-32) betrachtet, in der Regel aber für ein ideales Gas. Jetzt ist das Ziel, einige allgemeine Ausdrücke für diese Prozesse herzuleiten.

Wärmezufuhr:

Ausgangspunkt ist wie auf Seite 27: $S = S(T,V) = S(T, V(T,p))$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_{\frac{C_p}{T}} \Big|_p = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_{\frac{C_v}{T}} \Big|_V + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

(Seite 30) laut (M2) auf Seite 34

Um die Differenz $C_p - C_v$ zu parametrisieren, werden zwei messbare Koeffizienten definiert:

Andere ähnliche Koeffizienten sind der Spannungskoeffizient

$$\beta := \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$$

und die adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S$$

* Ausdehnungskoeffizient $\alpha := \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$

Für α sind beide Vorzeichen möglich, z.B. $\alpha < 0$ für Wasser bei $T \in (0, 4^\circ)C$.

* Isotherme Kompressibilität $\kappa_T := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$

Die Stabilität der Materie verlangt $\kappa_T > 0$, sonst würde eine Minderung des Drucks ($dp < 0$) zum Kollaps ($dV < 0$) führen.

Mit Hilfe einer Identität wie auf Seite 26,

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = - \frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

erhalten wir folglich

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

Beispiele:

(i) ideales Gas

$$pV = Nk_B T \Rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial \left(\frac{Nk_B T}{p} \right)}{\partial T} = \frac{Nk_B}{pV} = \frac{1}{T} \\ \kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial \left(\frac{Nk_B T}{p} \right)}{\partial p} = \frac{Nk_B T}{p^2 V} = \frac{1}{p} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \frac{pV}{T} = Nk_B \leftrightarrow \text{Seite 30.}$$

(ii) van der Waals Gas

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) = k_B T \Leftrightarrow p = -\frac{aN^2}{V^2} + \frac{k_B T}{\frac{V}{N} - b}$$

Hier ist es schwierig, nach V zu lösen; lieber direkt $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$ benutzen!

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{k_B}{\frac{V}{N} - b} ; \quad \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V}{\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T} = - \frac{\frac{k_B}{\frac{V}{N} - b}}{\frac{2aN^2}{V^3} - \frac{k_B T}{\left(\frac{V}{N} - b\right)^2} \cdot \frac{1}{N}}$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \frac{k_B^2 T N}{k_B T - 2a \frac{N^3}{V^3} \left(\frac{V}{N} - b \right)^2}$$

Expansion / 1

Betrachte "freie Expansion", d.h. $E = \text{const.}$



Uns interessiert die Temperaturänderung, d.h. $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E$

Ausgangspunkt: $E = E(S, V) = E(S(T, V), V)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 = dE &= \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}}_T \Big|_V \left(\underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_{C_V} \Big|_V dT + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} dV \right) + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial V}}_{-p} \Big|_S dV \\ &= C_V dT + \underbrace{\left(T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \right)}_{\text{Check: Seite 35 ok!}} dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E = \frac{p - T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V}{C_V} = \frac{p - \frac{\alpha T}{\beta}}{C_V}$$

(Seite 37)

Beispiele

(i) ideales Gas

Seite 37: $\alpha = \frac{1}{T}, \beta T = \frac{1}{p} \Rightarrow \frac{\alpha T}{\beta} = p$

Oder direkt: $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial \left(\frac{N k_B T}{V} \right)}{\partial T} = \frac{N k_B}{V} = \frac{p}{T}$

Auf jeden Fall erhalten wir $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E = \frac{p-p}{C_V} = 0$

Check: Seite 29 OK!

(ii) van der Waals Gas

Seite 37: $p = - \frac{aN^2}{V^2} + \frac{k_B T}{\frac{V}{N} - b}$

$$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{k_B}{\frac{V}{N} - b}$$

$$\Rightarrow p - T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = p - \frac{k_B T}{\frac{V}{N} - b} = - \frac{aN^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E = - \frac{aN^2}{C_V V^2} < 0$$

D.h. bei der Expansion findet eine Abkühlung statt.

Expansion / 2

Betrachte nun „adiabatische Expansion“, d.h. $S = \text{const.}$



Hier wird ständig Arbeit geleistet, $dW = -pdV \neq 0$.
Deshalb ist $dE = \underbrace{TdS}_0 - pdV \neq 0$.

Wieder interessiert uns die Temperaturänderung, d.h. $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S$.

Ausgangspunkt: $S = S(T, V)$.

$$\Rightarrow 0 = dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V}_{\frac{C_V}{T} \text{ (Seite 30)}} dT + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T}_{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \text{ (M2/Seite 34)}} dV$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V}{C_V} \stackrel{\text{Seite 37}}{=} - \frac{T \alpha}{C_V \kappa_T}$$

Im Vergleich zu $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E$ auf Seite 38 fehlt der positive Beitrag $\frac{p}{C_V}$, d.h. $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S$ ist „negativer“ [aber könnte trotzdem positiv sein, falls $\alpha < 0$]. Ein adiabatisch expandierendes Gas kann deshalb als „Kühlmaschine“ fungieren.

Beispiele

(i) ideales Gas

Seite 38: $\alpha = \frac{1}{T}$, $\kappa_T = \frac{1}{p}$, $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{p}{T}$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{p}{C_V} = - \frac{N k_B T}{C_V V} < 0$$

(ii) van der Waals Gas

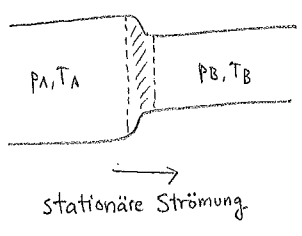
Seite 38: $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{k_B}{\frac{V}{N} - b}$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = - \frac{k_B T}{C_V (\frac{V}{N} - b)}$$

Für ein ausgedehntes Gas, $\frac{V}{N} \gg b$, finden wir das Ergebnis des idealen Gases wieder.

Expansion / 3

Letztendlich untersuchen wir „Joule-Thomson-Expansion“, d.h. $H = \text{const.}$



$dH = 0$ folgt aus Gleichungen der Hydrodynamik.

Einmal mehr wollen wir die Temperaturänderung bestimmen, d.h. $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$.

Ausgangspunkt: $H = H(S, p) = H(S(T, p), p)$

$$\Rightarrow 0 = dH = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial S}}_T \bigg|_p \left(\underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_{\frac{C_p}{T}} \bigg|_p dT + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial p}}_{-\frac{\partial V}{\partial T}} \bigg|_p dp \right) + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p}}_V \bigg|_S dp$$

(Seite 34) (Seite 30) (M4/Seite 34) (Seite 34)

$$= C_p dT + \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p \right) dp$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{T \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p - V}{C_p} = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p}$$

(Seite 37)

Beispiele

(i) ideales Gas

Seite 38: $\alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = 0$.

(ii) van der Waals Gas

Seite 37: $T\alpha = \frac{T}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p = - \frac{k_B T}{2a \frac{N^2}{V^2} \left(\frac{V}{N} - b \right) - \frac{k_B T}{\frac{V}{N} - b} \frac{V}{N}}$

$\frac{k_B T}{\frac{V}{N} - b} = p + a \frac{N^2}{V^2}$

$$= - \frac{k_B T}{2a \frac{N}{V} - 2ab \frac{N^2}{V^2} - \frac{V}{N} p - a \frac{N}{V}}$$

$$= \frac{N k_B T}{Vp + 2ab \frac{N^3}{V^2} - a \frac{N^2}{V}}$$

Für $a=b=0$ finden wir $T\alpha = 1$ wie beim idealen Gas; sonst ist $T\alpha \neq 1$, und eine Temperaturänderung findet statt. Ihr Vorzeichen ist unbestimmt; der Spezialfall $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = 0$ heißt Inversionskurve.