Moderne theoretische Physik IIIa
Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 9a - Zustandsänderungen

Zustandsänderungen

- Wärmezufuhr
- Volumsänderungen

weiterhin: homogene Syst. mit 2 Zustandsvariablen

Materialgrößen

Wärmekapazitäten

•) $C_p = \left.\frac{dQ_{qs}}{dT}\right|_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

•) $C_V = \left.\frac{dQ_{qs}}{dT}\right|_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

Ausdehnungskoeffizient

•) $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

relat. Volumsänderung / dT bei konst. Druck

Kompressibilität

•) $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ relat. Volumsänderung / dp bei konst. Temp.

-) $\kappa_T > 0$ für stabiles Syst.

p kleiner ($\Delta p < 0$) $\Rightarrow$ V größer

-) $\alpha > 0$, $\alpha \leq 0$ möglich

Bsp. für $\alpha < 0$: Wasser zwischen 0° und 4°C

-) $c_p, c_V, \alpha, \kappa_T$ für Gase, Flüssigkeiten und Festkörper

$c_p, c_V, \alpha, \kappa_T$ sind nicht unabh. von einander:

verwende

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \qquad \text{(s. V0 8)}$$

bei gegebener Zustandsgl. $p(T,V)$ kann man V als Funktion $V(p,T)$ auffassen:

$$\Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \qquad (*)$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\Rightarrow C_p = C_V + T \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{V\alpha} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{(*)\, dV = 0 \Rightarrow -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}}$$

$$\Rightarrow \underline{C_p > C_V} \qquad \text{(Stabilität)}$$

- gilt allgemein, um allgemeine thermodynamische Relationen verwendet
- bei gegebener Zustandsgleichung: $p(V,T)$ α, κ_T bestimmt

Bsp.: ideale Gas $PV = \nu RT$, $V = \frac{\nu RT}{P}$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{\nu R}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{\nu RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}$$

$$\Rightarrow C_P - C_V = \nu R$$

$c_p - c_V = R$ spezifische Wärme / mol

-) Therm. Zustandsgl legt nur $C_P - C_V$ fest

-) Vollst. Thermodyn. Information:
zusätzlich $C_V(T, V_0)$

-) ideale Gas: C_V = konst (empirisch)
mikroskopisch: $C_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}\nu R$

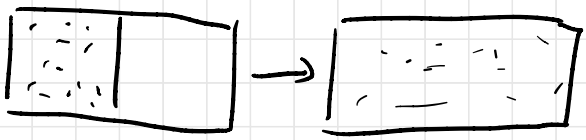
$\Rightarrow c_V = \frac{3}{2}R$, $c_P = \frac{5}{2}R$ s. Vo 8

Volumsänderungen – Expansion

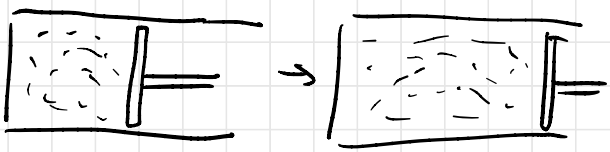
2 Zustandsvariable $\Rightarrow$ festlegen einer konstanten Zustandsgröße charakterisiert die Expansion

3 Beispiele:

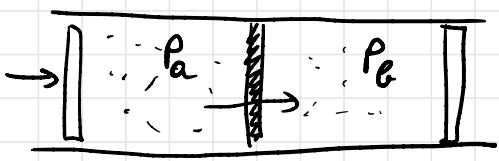
1) freie Expansion
(E = const.)



2) quasistatische adiabatische Expans.
(S = const)



3) Joule-Thomson Expans.
(H = const.)



gesucht: mit der Expansion verbundene Temperaturänderung:

1) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$ 2) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ 3) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

Vorgehensweise: bilde vollst. Differential der konstanten Größe:

$$dA = B\,dT + C\,dV$$

$$dA = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_A = -\frac{C}{B}$$

für Fall 3) $V \to p$

1) Freie Expansion

$$dE = \delta Q + \delta W = 0$$

therm. isoliert: $\delta Q = 0 \Rightarrow \delta W = 0$

$$dE = C_V\, dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \qquad (\text{VO } 8)$$

$$dE = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

Bsp. ideales Gas $PV = \nu RT$: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = 0$

(vergl. VO 8)

reales Gas, z.B. van der Waals Gas:

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E < 0 \rightarrow$ Abkühlung (UE)

2) Quasistatische, adiabatische Expansion

Kolben herausziehen: Arbeitsleistung

$$-\delta W_{q.s.} = p\, dV \neq 0$$

therm. Isolierung: $\delta Q_{q.s.} = 0$, $dS = \frac{\delta Q_{q.s.}}{T} = 0$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{C_V}\frac{\alpha}{\kappa_T}$$

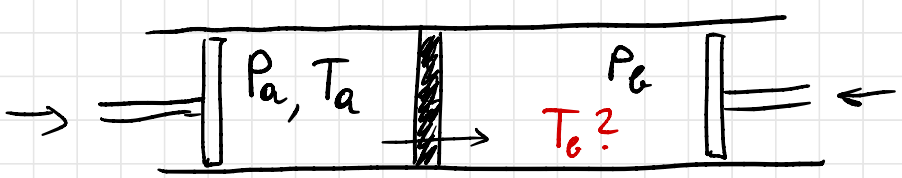
bsp.: ideales Gas $\alpha = \frac{1}{T}$, $\kappa_T = \frac{1}{p}$: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{p}{C_V}$

für Gase: $\alpha > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0$

$\Rightarrow$ kann diesen Prozess als Kältemaschine verwenden

3) Joule-Thomson-Expansion

Durchpressen eines Gases durch einen porösen Pfropfen



$p_a > p_b$

Hierzu isoliert $dQ = 0$

li u. re des Pfropfens: (quasi-) Gleichgewicht

geleistete Arbeit:

li: $P_a \Delta V_a$, re: $P_b \Delta V_b$

dem Gas wird insgesamt die Arbeit

$\underline{\Delta W} = P_a \Delta V_a - P_b \Delta V_b$ zugeführt

1. HS: $\Delta E = \Delta Q + \underline{\Delta W} = E_b - E_a$

($\Delta Q = 0$)

$\Rightarrow E_b + P_b \Delta V_b = E_a + P_a \Delta V_a \Rightarrow$

$H_b = H_a$ Def. Enthalpie: $H = E + PV$

Enthalpie erhalten

→ gesucht: $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

$dH = T dS + V dP$

$= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] + V dP$

$\frac{C_p}{T}$

Maxwell-Relation dG VOS

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha$

$$dH = C_p\,dT + (V - VT\alpha)\,dP = 0$$

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1)$$

ideales Gas: $\alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow \mu_{JT} = 0$

reale Gase: beide Vorzeichen möglich
→ VE

$\mu_{JT} > 0$: gilt $\Delta T < 0$ für $\Delta P < 0$
$\Rightarrow$ Abkühlung: JT-Kühlmaschine