Übungsblatt Nr.3

Diskussionsthemen / Kontrollfragen:

– Was besagen der Nullte und der erste Hauptsatz der Thermodynamik?
– Wie ist die Enthalpie definiert?

5. Thermodynamische Koeffizienten

In der klassischen Thermodynamik werden viele Koeffizienten eingeführt, um das Verhalten der Zustandsgrößen eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht unter verschiedenen Änderungen anderer Variablen zu beschreiben. Betrachtet man z.B. ein mit den Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$ beschriebenes homogenes Fluid mit fester Teilchenzahl so, dass es eine „Zustandsgleichung“ $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$ gibt, so führt man (unter anderen. . .) die folgenden *thermodynamischen Koeffizienten* ein, die die Antwort des Systems auf Temperatur- oder Druckveränderungen charakterisieren:

$$\alpha \equiv \frac{1}{\mathcal{V}}\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N} \quad , \quad \beta \equiv \frac{1}{\mathcal{P}}\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} \quad , \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}}\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T,N}. \tag{1}$$

α heißt (thermischer) *Ausdehnungskoeffizient*, β isochorer *Spannungskoeffizient*, κ_T *isotherme Kompressibilität*.

i. Diskutieren Sie (anhand von Beispielen Ihres Alltagslebens) die physikalische Bedeutung dieser Koeffizienten. Warum wird κ_T mit einem Minus-Vorzeichen definiert?

ii. Zeigen Sie, dass die Existenz der Zustandsgleichung $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$ die Beziehung

$$\frac{\alpha}{\kappa_T \beta} = \mathcal{P} \tag{2}$$

impliziert.

Hint: Betrachten Sie das Differential der Zustandsgleichung.

iii. Berechnen Sie die Koeffizienten (1) und verifizieren Sie die Identität (2) am Fall eines klassischen idealen Gases (bei fester Molzahl n) mit der Zustandsgleichung $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = \mathcal{P}\mathcal{V} - nRT$.

6. Wärmekoeffizienten

Wie Aufgabe **5.** befasst sich diese Aufgabe mit einigen Koeffizienten, die das Verhalten eines Fluids mit Zustandsgleichung $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$ (bei fester Teilchenzahl) beschreiben. Genauer wird hier die Wärme δQ betrachtet, die bei einer Änderung vom Zustand $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$ in den infinitesimal benachbarten Zustand $(\mathcal{P} + \mathrm{d}\mathcal{P}, \mathcal{V} + \mathrm{d}\mathcal{V}, T + \mathrm{d}T)$ ausgetauscht wird. Abhängig vom verwendeten Satz unabhängiger Variablen nimmt δQ unterschiedliche Formen an:

- Variablen T und $\mathcal{V}$: $\delta Q = C_{\mathcal{V}}\,\mathrm{d}T + L_T^{\mathcal{V}}\,\mathrm{d}\mathcal{V}$ (3)
- Variablen T und $\mathcal{P}$: $\delta Q = C_{\mathcal{P}}\,\mathrm{d}T + L_T^{\mathcal{P}}\,\mathrm{d}\mathcal{P}$ (4)
- Variablen $\mathcal{P}$ und $\mathcal{V}$: $\delta Q = \lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}}\,\mathrm{d}\mathcal{P} + \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}}\,\mathrm{d}\mathcal{V}$ (5)

Dabei sind $C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$ die isochoren und isobaren Wärmekapazitäten, während die Koeffizienten $L_T^{\mathcal{X}}$ die bei der Änderung $\mathrm{d}\mathcal{X}$ der Zustandsvariable $\mathcal{X}$ unter konstanter Temperatur aufgenommene *latente Wärme* $L_T^{\mathcal{X}}\,\mathrm{d}\mathcal{X}$ angeben.

Die Unteraufgaben **i.** und **ii.** sind unabhängig voneinander.

i. Zeigen Sie, dass diese Koeffizienten die folgenden Relationen erfüllen:

a) $\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\mathcal{V}}$; **b)** $\lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\mathcal{P}}$; **c)** $L_T^{\mathcal{V}} = (C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}})\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\mathcal{P}}$;

d) $L_T^{\mathcal{P}} = (C_{\mathcal{V}} - C_{\mathcal{P}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\mathcal{V}}$.

Hint: $\mathrm{d}T = \cdots$

ii. Benutzen Sie den ersten Hauptsatz mit der Arbeit $\delta W = -\mathcal{P}\,\mathrm{d}\mathcal{V}$, um $L_T^{\mathcal{V}}$, $\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}}$ und $\lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}}$ durch geeignete partielle Ableitungen der inneren Energie und eine andere Zustandsvariable auszudrücken.
Können Sie noch einen Ausdruck für $L_T^{\mathcal{P}}$ finden? Welche Zustandsgröße taucht dabei auf?

Hint: Um sicher zu sein, ob Sie die richtigen Ausdrücke gefunden haben, können Sie die vier neuen Wärmekoeffizienten für ein klassisches einatomiges ideales Gas (vgl. Aufgabe **4.v**) berechnen, und die gefundenen Formeln prüfen.

7. Zusätzliche Relationen zwischen partiellen Ableitungen

Zusätzlich zu den Variablen x, y, z der Aufgabe **3.** betrachten wie noch eine vierte Variable w, die wie die anderen von je zwei der Variablen aufgefasst werden kann, z.B. $w = w(x, y)$.

Zeigen Sie die Relationen

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z. \tag{6}$$

und

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z. \tag{7}$$