

Thema:

Grundlegende Prinzipien, wie Systeme aus Atomen / Molekülen Wärme und mechanische Energie mit ihrer Umgebung austauschen und dabei ihren Zustand ändern.

- Beschreibung thermodynamischer Systeme
- Hauptsätze der Thermodynamik
- Zustandsänderungen
- Entropie
- Kreisprozesse
- Wärmekraftmaschinen
- Freie Energie
- Reale Gase

Ensemble von Atomen/Molekülen, die sich in definiertem Raumbereich befinden, durch makroskopische Zustandsgrößen beschrieben werden, und in Wechselwirkung mit einer Umgebung stehen.

Drei grundlegende Typen von Systemen:

- **Abgeschlossenes System:**

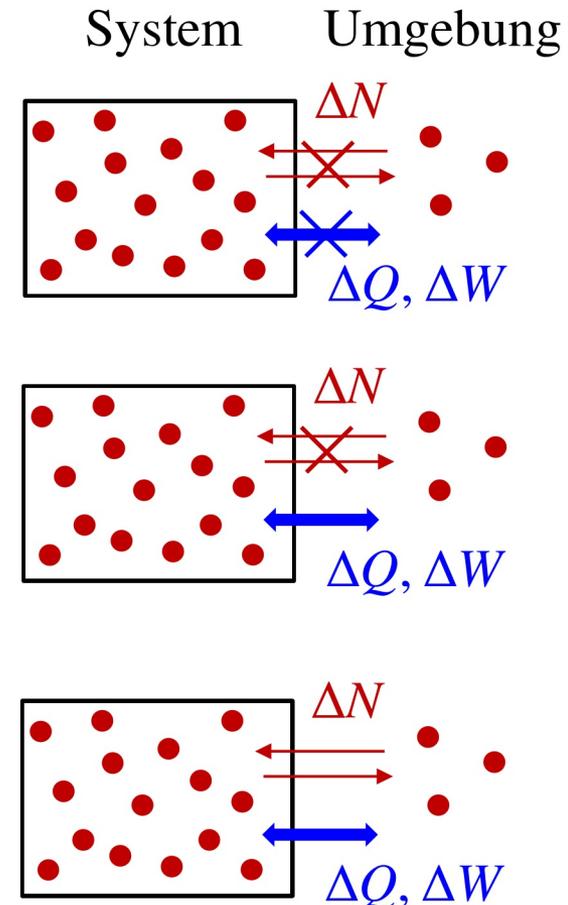
Völlig isoliert von Umgebung, kein Austausch von Stoffteilchen, Wärme, Energie.

- **Geschlossenes System:**

Austausch von Wärme und mechanischer Energie mit der Umgebung, aber nicht von Teilchen des Stoffs.

- **Offenes System:**

Sowohl Wärme und mechanische Energie als auch Teilchen des Stoffs können mit der Umgebung ausgetauscht werden.



Gesamtheit der makroskopisch beobachtbaren Systemeigenschaften, die durch äußere Bedingungen festgelegt sind. Dazu gehören speziell:

- Volumen
- Chemische Zusammensetzung
- Druck
- Temperatur

Ein System ist durch diese Zustandsgrößen eindeutig festgelegt.

Sind die Zustandsgrößen zeitlich konstant, sagt man das System ist stationär bzw. befindet sich in einem Gleichgewichtszustand.

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:

Für alle Systeme existiert eine Temperatur T genannte makroskopische Zustandsgröße, die den Wärmezustand des Systems charakterisiert. Haben zwei Systeme die gleiche Temperatur, dann sind sie im **thermodynamischen Gleichgewicht**.

Langsame (quasistatische) Zustandsänderungen können häufig als eine Folge von Gleichgewichtszuständen beschrieben werden.

Bs. ideales Gas

Im Gleichgewicht gilt:

- Zustandsgleichung $p \cdot V = n_{Mol} \cdot R \cdot T$
- Innere Energie $U = \frac{1}{2} f \cdot n_{Mol} \cdot R \cdot T$

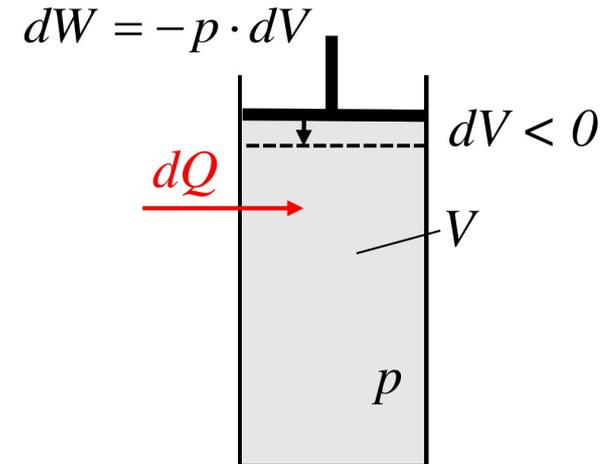
Beispiele für Zustandsänderungen:

- Isobar $\rightarrow p = \text{konst.}$
- Isotherm $\rightarrow T = \text{konst.}$
- Isochor $\rightarrow V = \text{konst.}$
- Adiabatisch \rightarrow kein Wärmeaustausch ($dQ = 0$)

Konvention für Änderungen der Energie:

Positives Vorzeichen = Energie wird dem System aus Umgebung zugeführt

Negatives Vorzeichen = Energie wird vom System an Umgebung abgegeben.



Beispiele für Zustandsänderungen:

- Isobar $\rightarrow p = \text{konst.}$

Bs.: thermische Ausdehnung eines Gases bei konst. Druck

\rightarrow isobarer Ausdehnungskoeffizient:

$$\gamma_V \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \text{konst.}$$

- Isotherm $\rightarrow T = \text{konst.}$

Bs.: Kompression eines Gases durch äußeren Druck

\rightarrow isotherme Kompressibilität:

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

- Isochor $\rightarrow V = \text{konst.}$

Bs.: Druckerhöhung in Gas bei Erwärmung

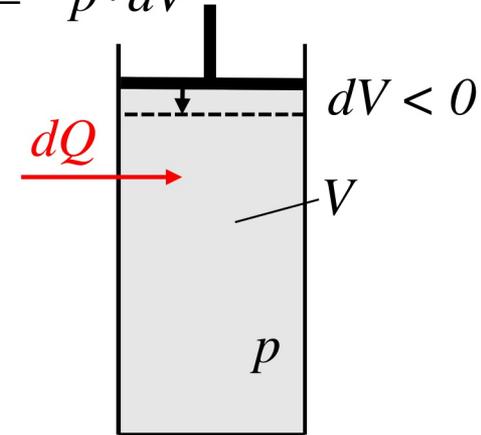
\rightarrow isochorer Spannungskoeffizient:

$$\gamma_p \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

- Adiabatisch \rightarrow kein Wärmeaustausch ($dQ = 0$)

Bs.: Adiabatische Kompression eines Gases

$$dW = -p \cdot dV$$



Die Koeffizienten bei unterschiedlichen Zustandsänderungen sind nicht unabhängig von einander.

Betrachte als Beispiel die totale Änderung des Volumens $V(p, T)$, wenn sich sowohl p und T ändern:

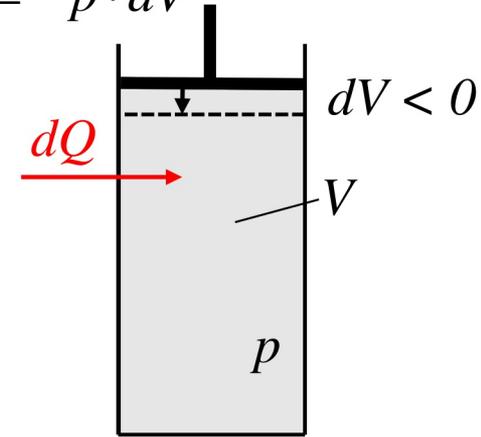
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$= -\kappa V dp + \gamma_V V dT$$

Isobarer Prozess: $dV = 0 \rightarrow \gamma_V V dT = \kappa V dp$

$$\gamma_V = \kappa \left(\frac{dp}{dT} \right)_V = \kappa \cdot p \cdot \gamma_p$$

$$dW = -p \cdot dV$$



$$\gamma_V \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\gamma_p \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Konvention für Änderungen der Energie:

Positives Vorzeichen = Energie wird dem System aus Umgebung zugeführt

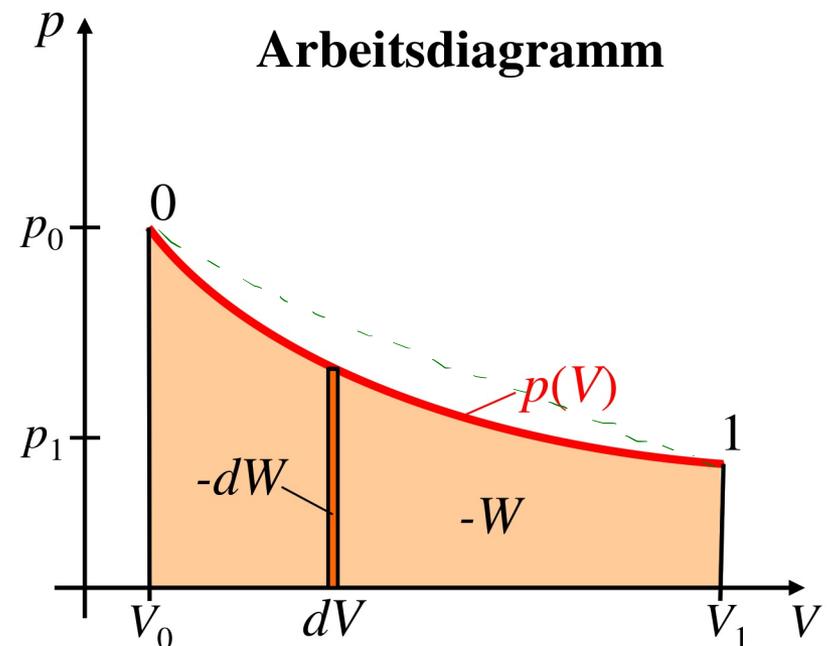
Negatives Vorzeichen = Energie wird vom System an Umgebung abgegeben.

Bei quasistatischer Volumenvergrößerung von V_0 auf V_1 verrichtet das System an der Umgebung die Arbeit:

$$W = \int_{V_0}^{V_1} dW = - \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV < 0$$

Wird das Volumen durch externen Druck quasistatisch von V_1 auf V_0 verkleinert, wird dem System aus der Umgebung die folgende Arbeit zugeführt:

$$W = \int_{V_1}^{V_0} dW = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV > 0$$



1. Hauptsatz (Energieerhaltungssatz):

Die Änderung der inneren Energie bei einer Zustandsänderung ist gleich der Summe aus der zugeführten Wärmeenergie und der am System verrichteten Arbeit (mechanische Arbeit, elektrische Arbeit, chemische Arbeit, ...):

$$dU = dQ + dW$$

$\int Q$ (kein vollständiges Differential)

- Wärmezufuhr erhöht innere Energie und führt dazu, dass das System Arbeit leistet: $dQ = dU - dW$
- Ein System kann nicht mehr Arbeit leisten, als man ihm in Form von Wärme zuführt (Es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art): $dW = dU - dQ$
- 1. Hauptsatz für ideales Gas:
 $dU = dQ - p \cdot dV$

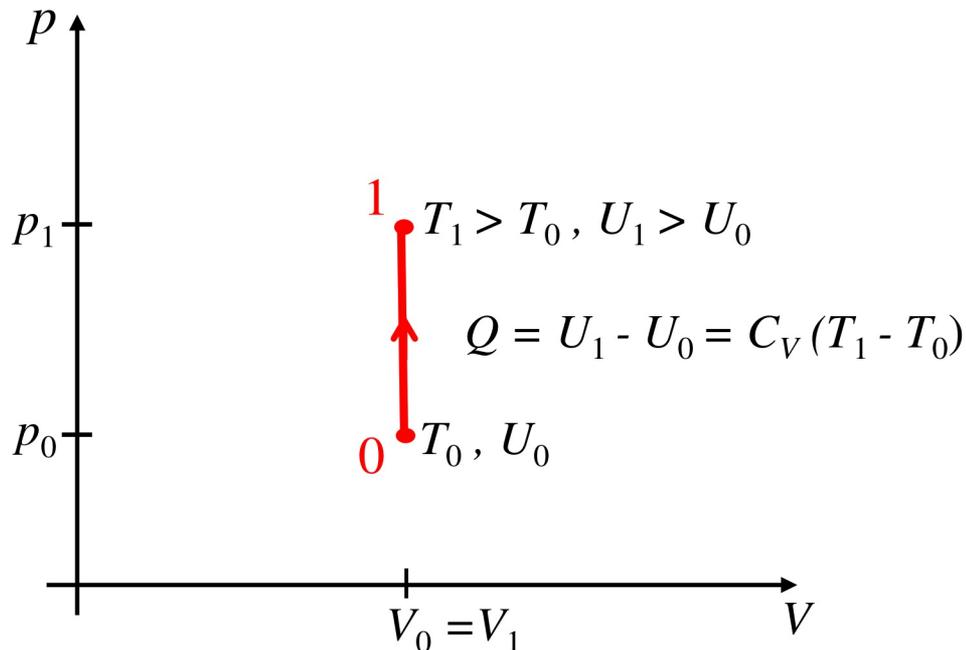
Für die Zustandsänderungen von 1 Mol eines idealen Gases gilt:

$$pV = RT$$

- Isochore Prozesse ($V = \text{konst.}$): $dV = 0$

$$dQ = dU = C_V \cdot dT$$

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



Für die Zustandsänderungen von 1 Mol eines idealen Gases gilt:

- Isobare Prozesse ($p = \text{konst.}$): $dp = 0$

Mit Einführung der Zustandsgröße **Enthalpie** $H = U + p \cdot V$

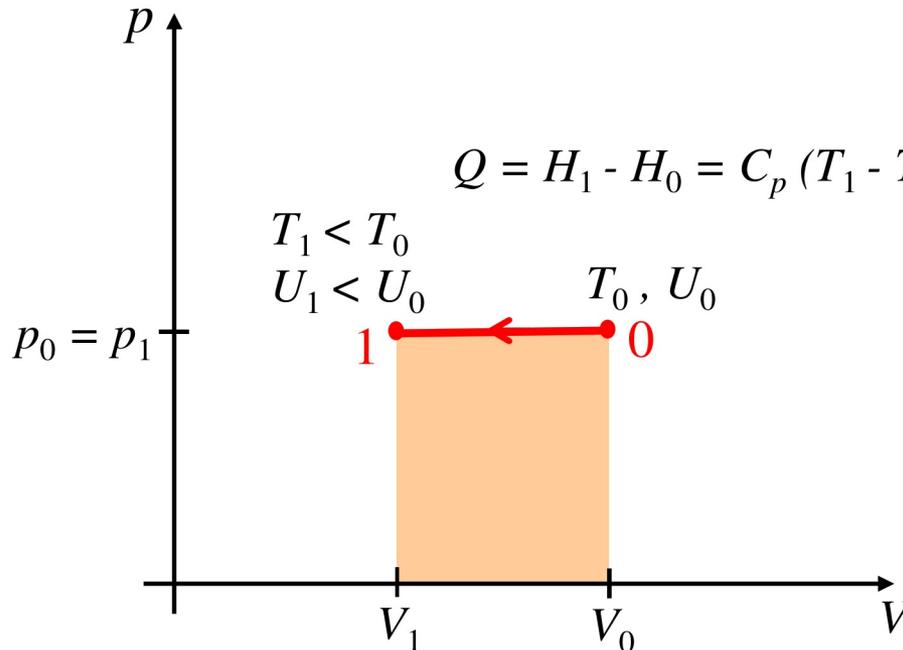
lautet der erste Hauptsatz bei isobaren Prozessen: $dH = dU + dp \cdot V + p \cdot dV$

$$dH = dU + p \cdot dV = dQ = C_p \cdot dT$$

d.h. Enthalpiezunahme entspricht der zugeführten Wärmemenge.

$$\rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p = \frac{1}{2} (f + 2) \cdot R$$



$$Q = H_1 - H_0 = C_p (T_1 - T_0) = \frac{1}{2} (f + 2) R (T_1 - T_0)$$

Für die Zustandsänderungen von 1 Mol eines idealen Gases gilt:

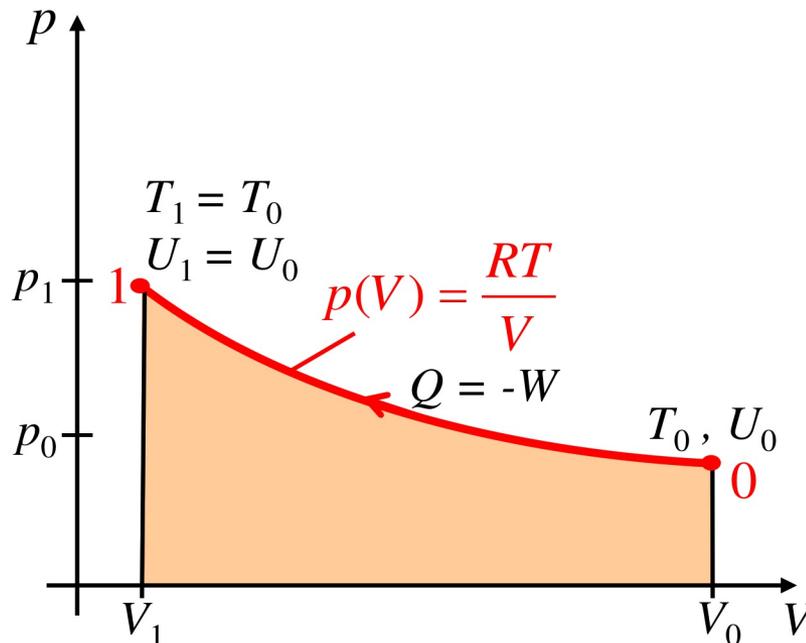
- Isotherme Prozesse ($T = \text{konst.}$): $dT = 0 \longrightarrow dU = 0$

$$dQ = p dV = -dW$$

Vollständige Umwandlung der Wärme in abgegebene Arbeit.

$$p = \frac{RT}{V}$$

$$W = -\int_{V_0}^{V_1} p(V) dV = -RT \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_0}{V_1}$$



Für die Zustandsänderungen von 1 Mol eines idealen Gases gilt:

- Adiabatische Prozesse ($dQ = 0$):

$$dU = C_v \cdot dT = -p dV \quad ; \quad p = \frac{RT}{V}$$

$$C_v \cdot \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$C_v \cdot \ln T = -R \cdot \ln V + K \quad ; \quad K \equiv \text{Konst.}$$

$$\ln(T^{C_v} \cdot V^R) = K \quad ; \quad C_p = C_v + R$$

$$T^{C_v} \cdot V^{C_p - C_v} = e^K$$

$$T \cdot V^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = (e^K)^{1/C_v} \quad ; \quad K \equiv \frac{C_p}{C_v}$$

$$T \cdot V^{K-1} = \text{konst.}$$

$$T = \frac{pV}{R} \rightarrow p \cdot V^K = \text{konst.}$$

Für die Zustandsänderungen von 1 Mol eines idealen Gases gilt:

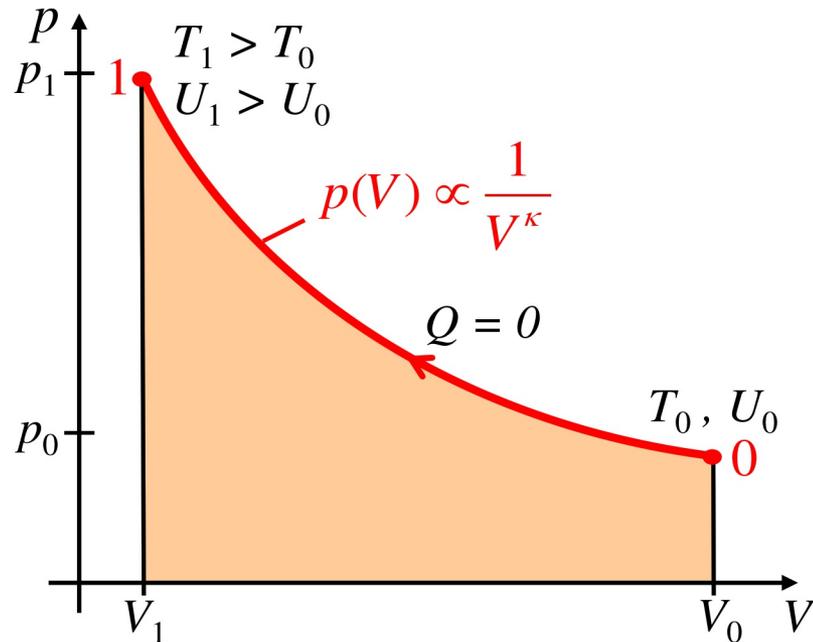
- Adiabatische Prozesse ($dQ = 0$):

$$dU = C_v \cdot dT = -p dV$$

V , p und T hängen hier über die Adiabatengleichungen zusammen:

$$p \cdot V^\kappa = \text{konst.}; \quad T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konst.}$$

Dabei ist der Adiabatenindex $\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f} > 1$ für ein ideales Gas ~~5/3~~



$$P_0 V_0^\kappa = P_1 V_1^\kappa$$

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV = - \int_{V_0}^{V_1} P_0 V_0^\kappa \cdot V^{-\kappa} dV$$

$$= -P_0 V_0^\kappa \left[\frac{1}{1-\kappa} \cdot V^{1-\kappa} \right]_{V_0}^{V_1}$$

$$= \frac{P_0 V_0^\kappa}{\kappa-1} \left[V_1^{1-\kappa} - V_0^{1-\kappa} \right]$$

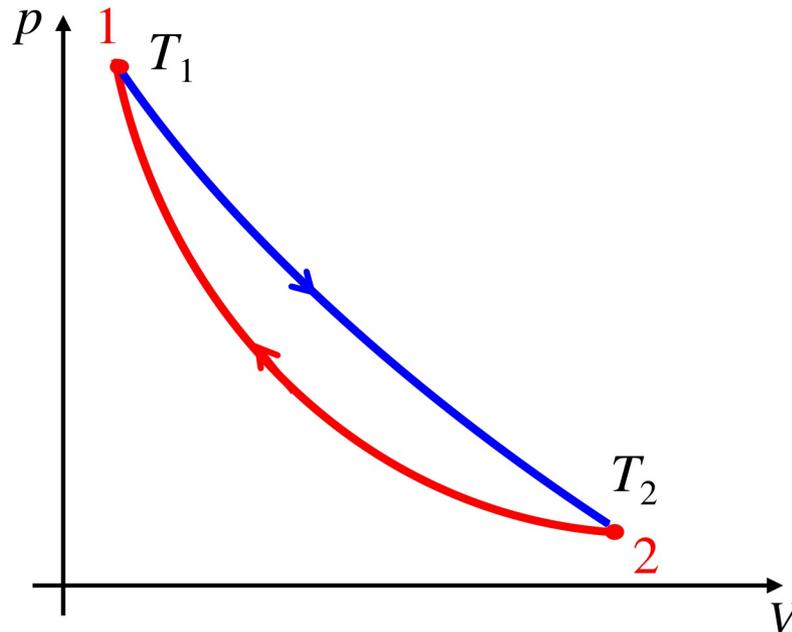
$f=3 \rightarrow \kappa = \frac{5}{3}$

$$W = \frac{P_0 V_0}{\kappa-1} \left[\left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{\kappa-1} - 1 \right] = \frac{P_0 V_0}{\kappa-1} \left[\frac{T_1}{T_0} - 1 \right]$$

Durchläuft das System eine Reihe von Zustandsänderungen, die es zum Schluss zurück in den Ausgangszustand bringen, dann spricht man von einem Kreisprozess.

Reversible Kreisprozesse verlaufen vollständig umkehrbar hinsichtlich der Zustandsänderungen und des zugehörigen Austauschs von Wärme und Arbeit:

- keine Verluste von Arbeit in Wärme durch Reibung
- keine Verluste aufgrund von Wärmeleitung zwischen Gebieten mit endlich großen Temperaturdifferenzen
- quasistatischer Prozessverlauf (System immer im Gleichgewicht)



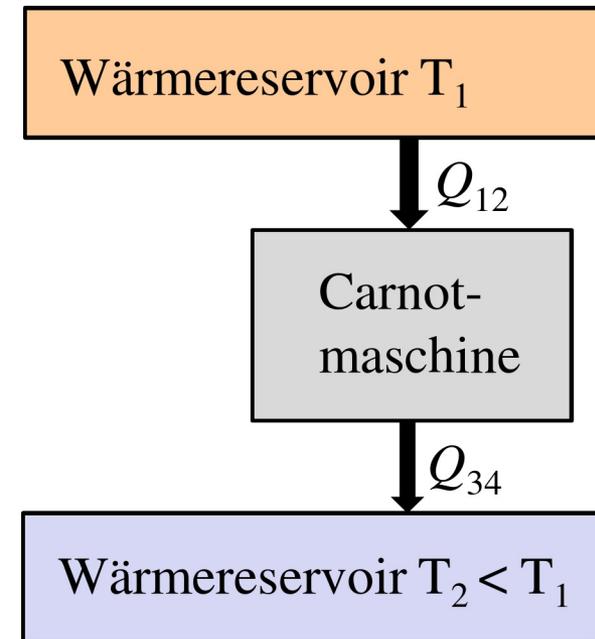
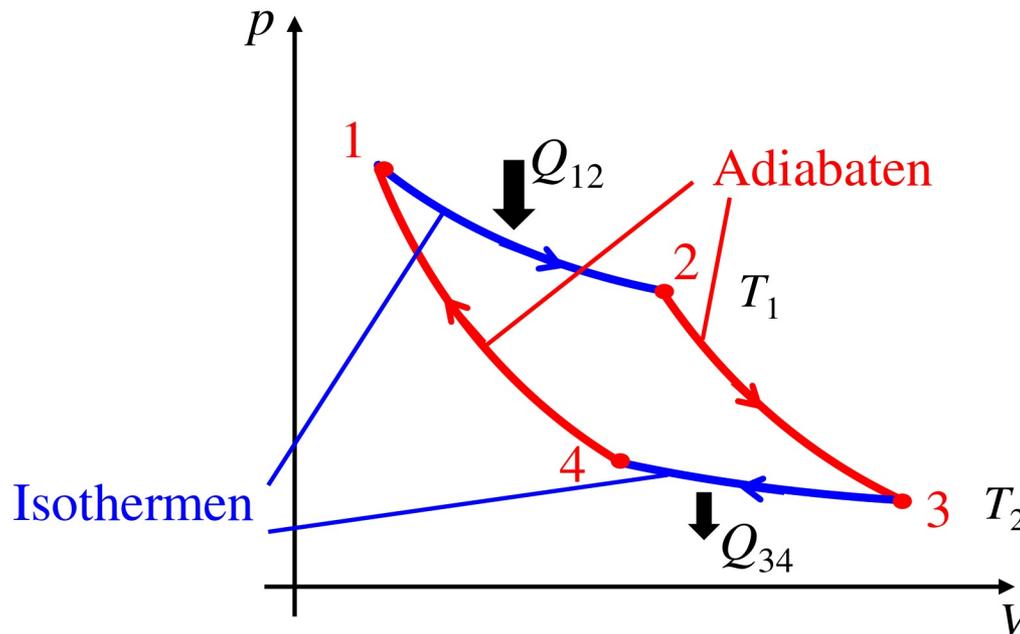
Idealer reversibler Kreisprozess eines idealen Gases, bestehend aus:

1 → 2: isothermer Expansion $Q_{12} = -W_{12} = RT_1 \ln(V_2 / V_1)$

2 → 3: adiabatischer Expansion $Q_{23} = 0$; $W_{23} = U(T_1) - U(T_2)$

3 → 4: isothermer Kompression $-Q_{34} = W_{34} = RT_2 \ln(V_3 / V_4)$

4 → 1: adiabatischer Kompression $Q_{41} = 0$; $W_{41} = U(T_2) - U(T_1) = -W_{23}$



Idealer reversibler Kreisprozess eines idealen Gases, bestehend aus:

1 → 2: isothermer Expansion $Q_{12} = -W_{12} = RT_1 \ln(V_2 / V_1)$

2 → 3: adiabatischer Expansion $Q_{23} = 0$; $W_{23} = U(T_1) - U(T_2)$

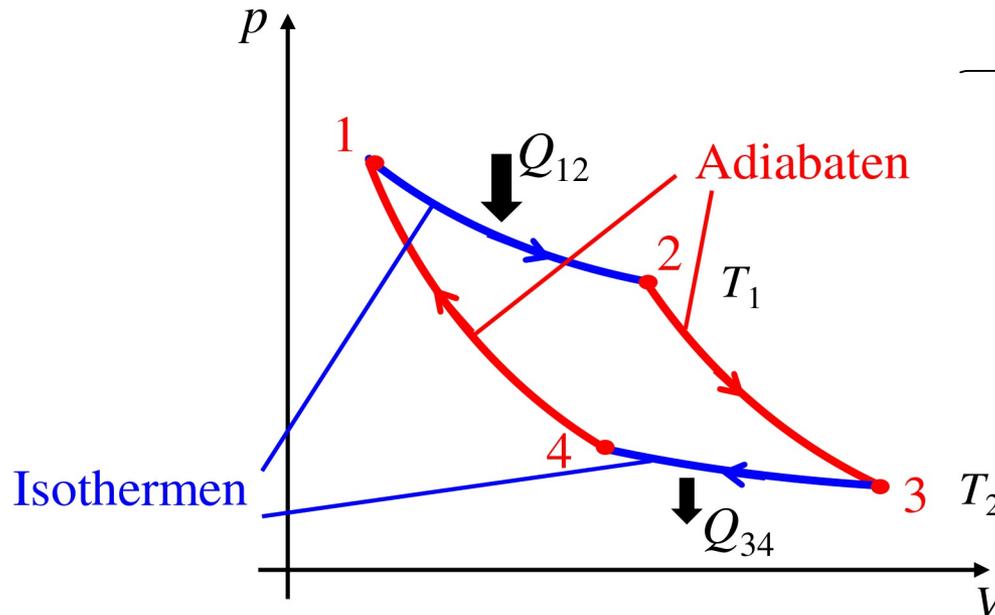
3 → 4: isothermer Kompression $-Q_{34} = W_{34} = RT_2 \ln(V_3 / V_4)$

4 → 1: adiabatischer Kompression $Q_{41} = 0$; $W_{41} = U(T_2) - U(T_1) = -W_{23}$

Geleistete Nettoarbeit: $W = W_{12} + W_{34} = R T_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_3^{\kappa-1}$$

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_4^{\kappa-1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$


$$W = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(V_1 / V_2) < 0$$

Wirkungsgrad:

$$\eta_C = \frac{W}{Q_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

2. Hauptsatz:

Wärme fließt spontan nur von wärmeren zum kälteren Körper.

bzw.

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als dem Carnotprozess.

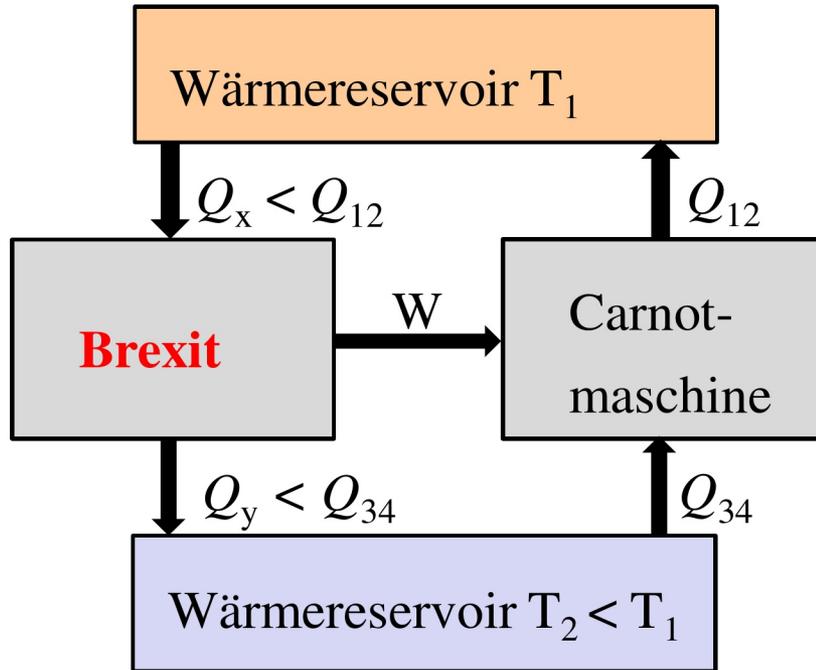
Carnot Prozess als:

• Kältschrank:
$$\epsilon_{\max} = \frac{Q_{34}}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

• Wärmepumpe:
$$\epsilon_{\max} = \frac{Q_{12}}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta}$$

Gedankenexperiment:

„**B**reathtakingly **e**fficient and **e**xtraordinary **i**ntelligent **t**ransmitter“ mit $\eta > \eta_{\text{Carnot}}$



2. Hauptsatz:

Wärme fließt spontan nur von wärmeren zum kälteren Körper.

bzw.

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als dem Carnotprozess.

bzw.

Es gibt keine Perpetuum mobile 2. Art, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die ohne äußere Energiezufuhr ein Wärmereservoir abkühlt und diese Wärmeenergie vollständig in mechanische Arbeit umwandelt.

- Jede vollständig reversible Kreisprozess hat den gleichen Wirkungsgrad $\eta = \eta_C = (T_1 - T_2) / T_1$ wie der Carnotprozess.
- Die thermodynamische Temperaturskala (Kelvin) ist dadurch definiert, dass für den Unterschied zu einer Referenztemperatur T_R gilt:

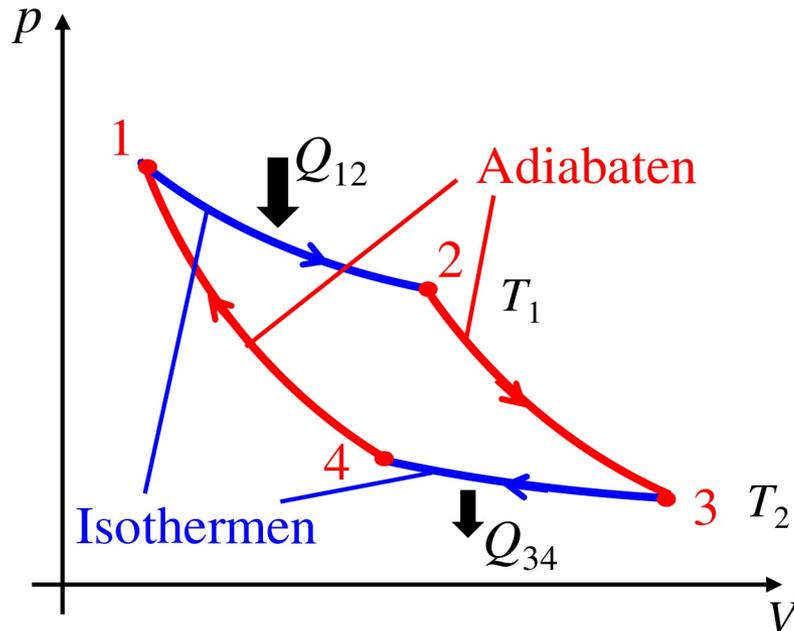
$$T = T_R (1 - \eta_C)$$

$$= T_R \left(1 - \frac{W}{W_{12}} \right)$$

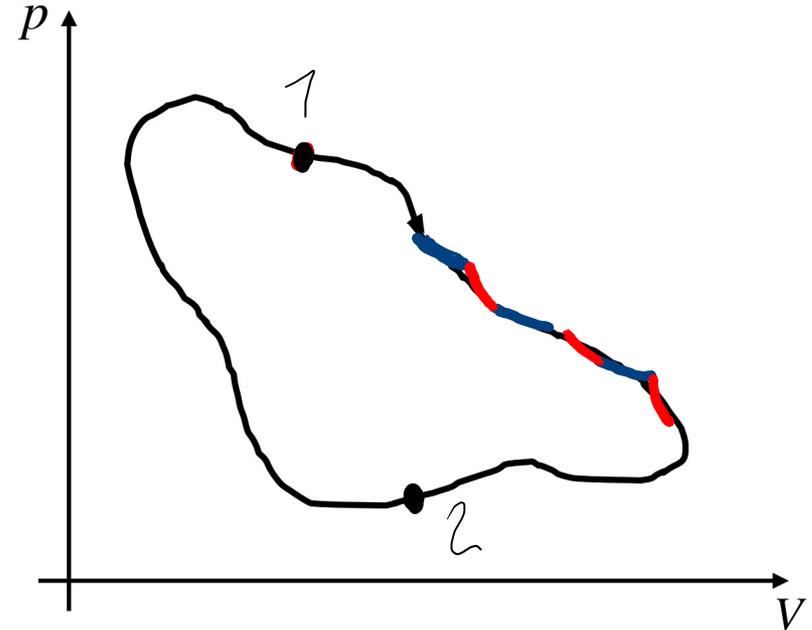
6 / 20 Wärmeaufnahme/-abgabe in reversiblen Prozessen

Carnot-Prozess

$$Q_{12} / T_1 = R \ln(V_2 / V_1)$$
$$\overset{||}{-} Q_{34} / T_2 = R \ln(V_3 / V_4) = R \ln(V_2 / V_1)$$



Beliebiger ideal reversibler
Kreisprozess

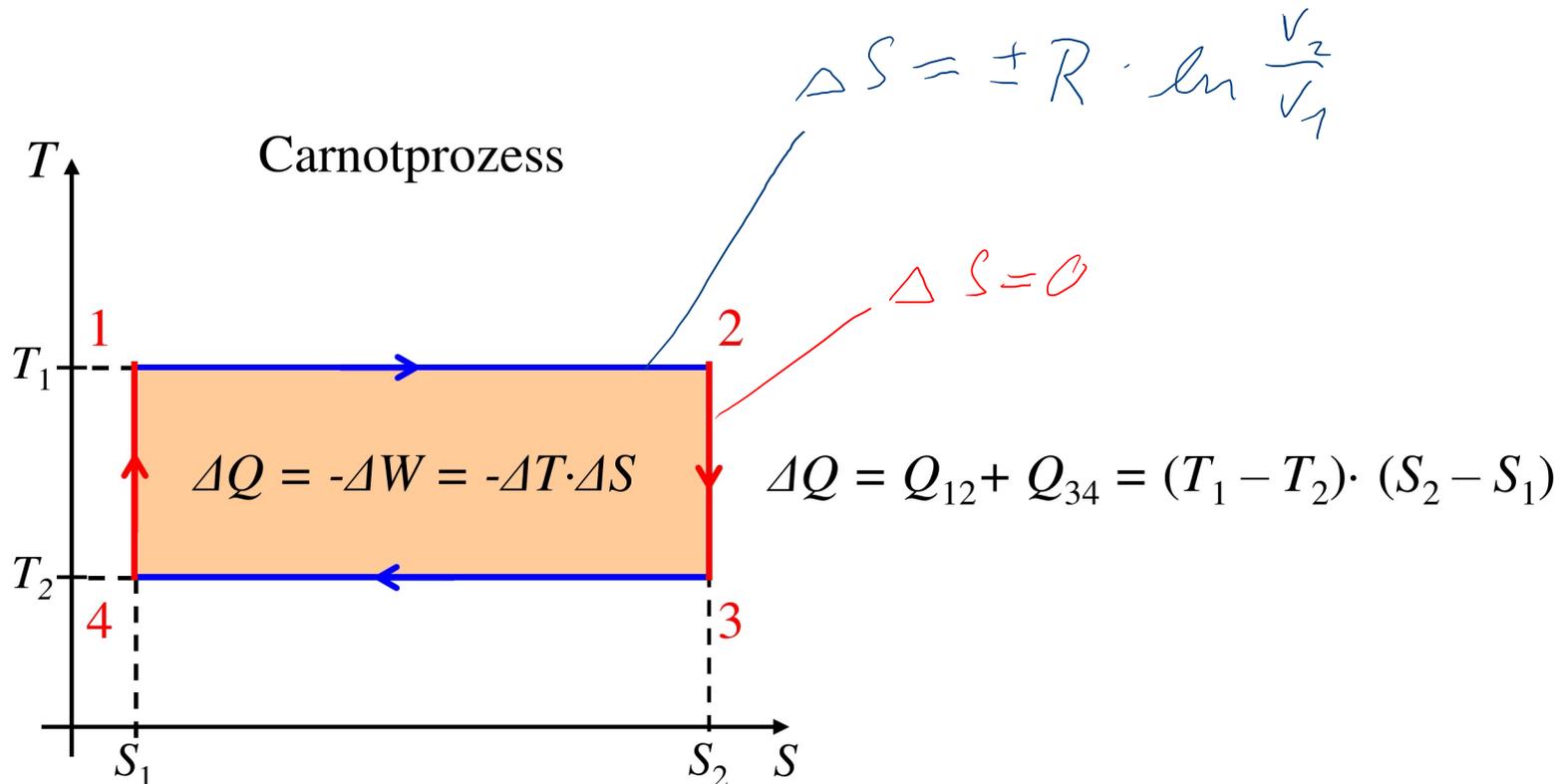


Auf einem infinitesimalen Stück eines reversiblen Kreisprozesses wird bei der Temperatur T die reversible Wärmemenge dQ_{rev} aufgenommen. Die Größe

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

definiert die Änderung einer Zustandsgröße S , die **Entropie** genannt wird.

Bei Durchlaufen eines reversiblen Kreisprozesses ändert sich die Entropie nicht.



Allgemein gilt:
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = C_V \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V}$$

- Adiabatische Prozesse: $\Delta S_{\text{adiab}} = 0$

- Isotherme Prozesse: $\Delta S_{\text{isotherm}} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$

- Isobare Prozesse:

$$\Delta S_{\text{isobar}} = C_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad C_V = C_P - R$$

$$= C_P \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- Isochore Prozesse:

$$\Delta S_{\text{isochor}} = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= C_P \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Für die Zustandsänderungen von 1 Mol eines idealen Gases gilt:

- Adiabatische Prozesse: $\Delta S_{adiab} = 0$
- Isotherme Prozesse: $\Delta S_{isotherm} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
- Isobare Prozesse: $\Delta S_{isobar} = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
- Isochore Prozesse: $\Delta S_{isochor} = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$

Bei irreversiblen Prozessen gilt: $\Delta S = \frac{\Delta Q_{irrev}}{T}$

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie bei irreversiblen Prozessen immer zu: $\Delta Q_{irrev} > 0 \rightarrow \Delta S > 0$

Irreversible Entropieänderung bei Temperatenausgleich:

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

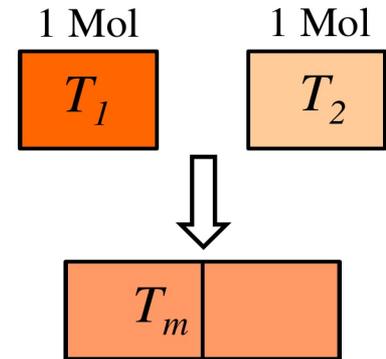
$$\Delta Q_1 = C_V \cdot (T_m - T_1)$$

$$-\Delta Q_2 = C_V \cdot (T_2 - T_m)$$

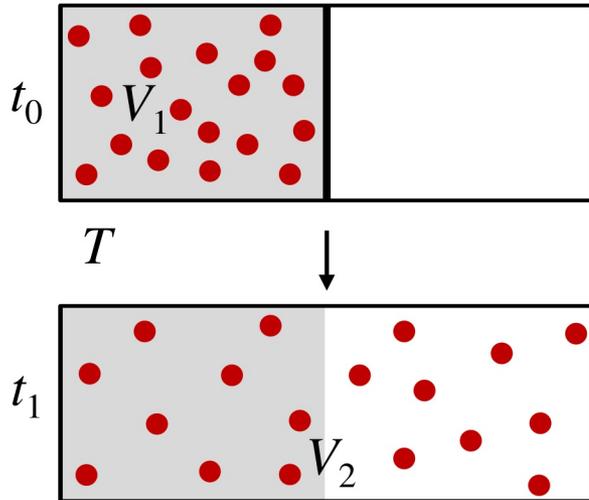
$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_m} \frac{dQ}{T} = C_V \cdot \int_{T_1}^{T_m} \frac{dT}{T} = C_V \cdot \ln \frac{T_m}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = C_V \cdot \ln \frac{T_m}{T_2}$$

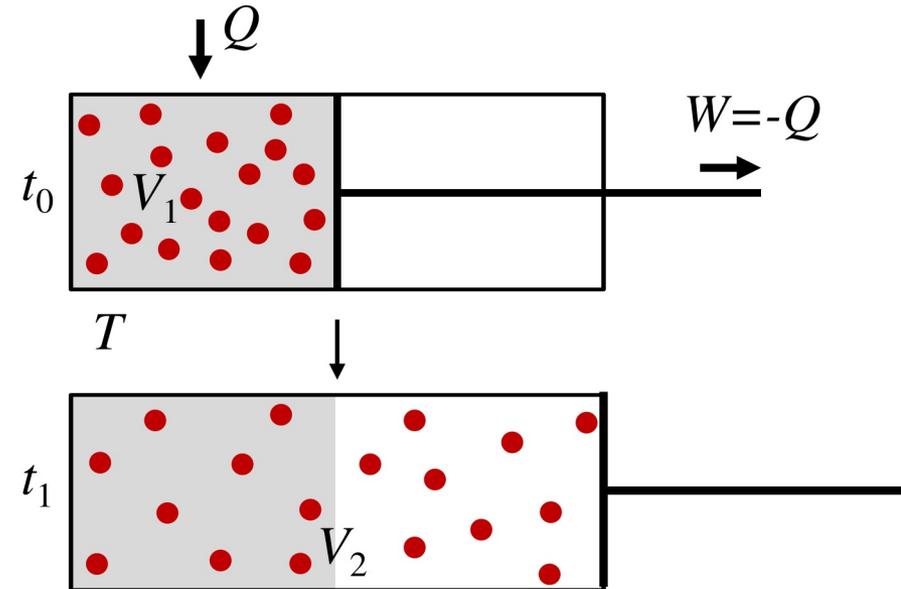
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \cdot \ln \frac{T_m^2}{T_1 \cdot T_2} > 0$$



Entropieänderung bei
irreversibler Expansion:



Entropieänderung bei
reversibler Expansion:



$$\Delta S_{\text{irrev.}} = \Delta S_{\text{isotherm}} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Wahrscheinlichkeit 1 Molekül in V_1 zu finden:

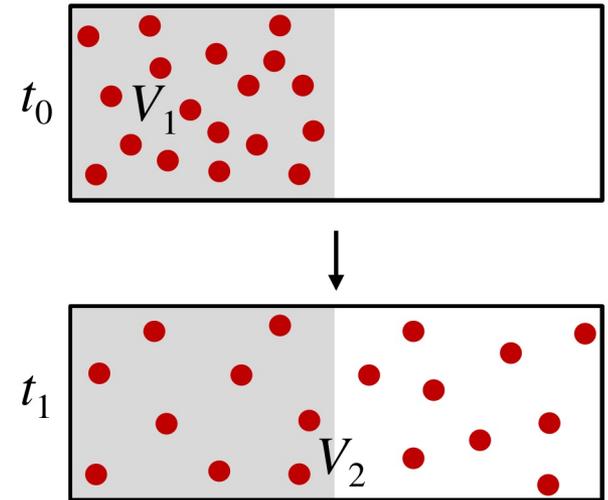
$$t_0: w_1 = 1$$

$$t_1: w_1 = (V_1/V_2)$$

Wahrscheinlichkeit N Moleküle in V_1 zu finden:

$$t_0: w_N = 1^N = 1$$

$$t_1: w_N = (V_1/V_2)^N$$



$$\text{Bs.: } 1 \text{ Mol } (N = N_A); V_2 = 2 \cdot V_1$$

$$w_{N_A} = 2^{-6 \cdot 10^{23}} = 10^{-1.8 \cdot 10^{23}}$$

$$\ln w_{N_A} = N_A \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}; \quad k_B \cdot \ln w_{N_A} = -R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \cdot \underbrace{\ln w(V_2)}_{=1} - k_B \cdot \underbrace{\ln w(V_1)}_{=0} = k_B \cdot \ln \frac{w_{\text{final}}}{w_{\text{initial}}} = -R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Wahrscheinlichkeit 1 Molekül in V_1 zu finden:

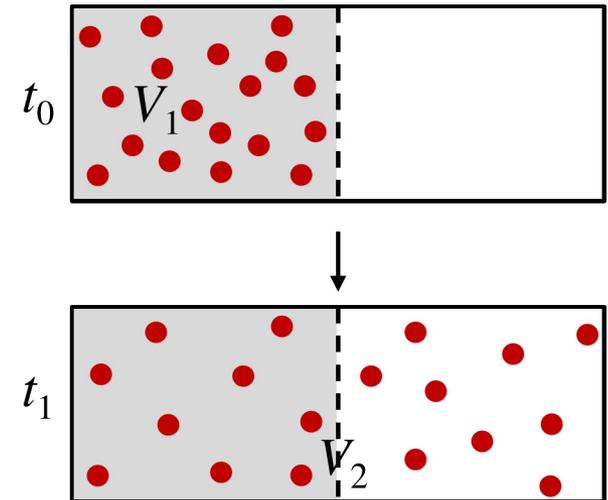
$$t_0: w_1 = 1$$

$$t_1: w_1 = (V_1/V_2)$$

Wahrscheinlichkeit N Moleküle in V_1 zu finden:

$$t_0: w_N = 1^N = 1$$

$$t_1: w_N = (V_1/V_2)^N$$



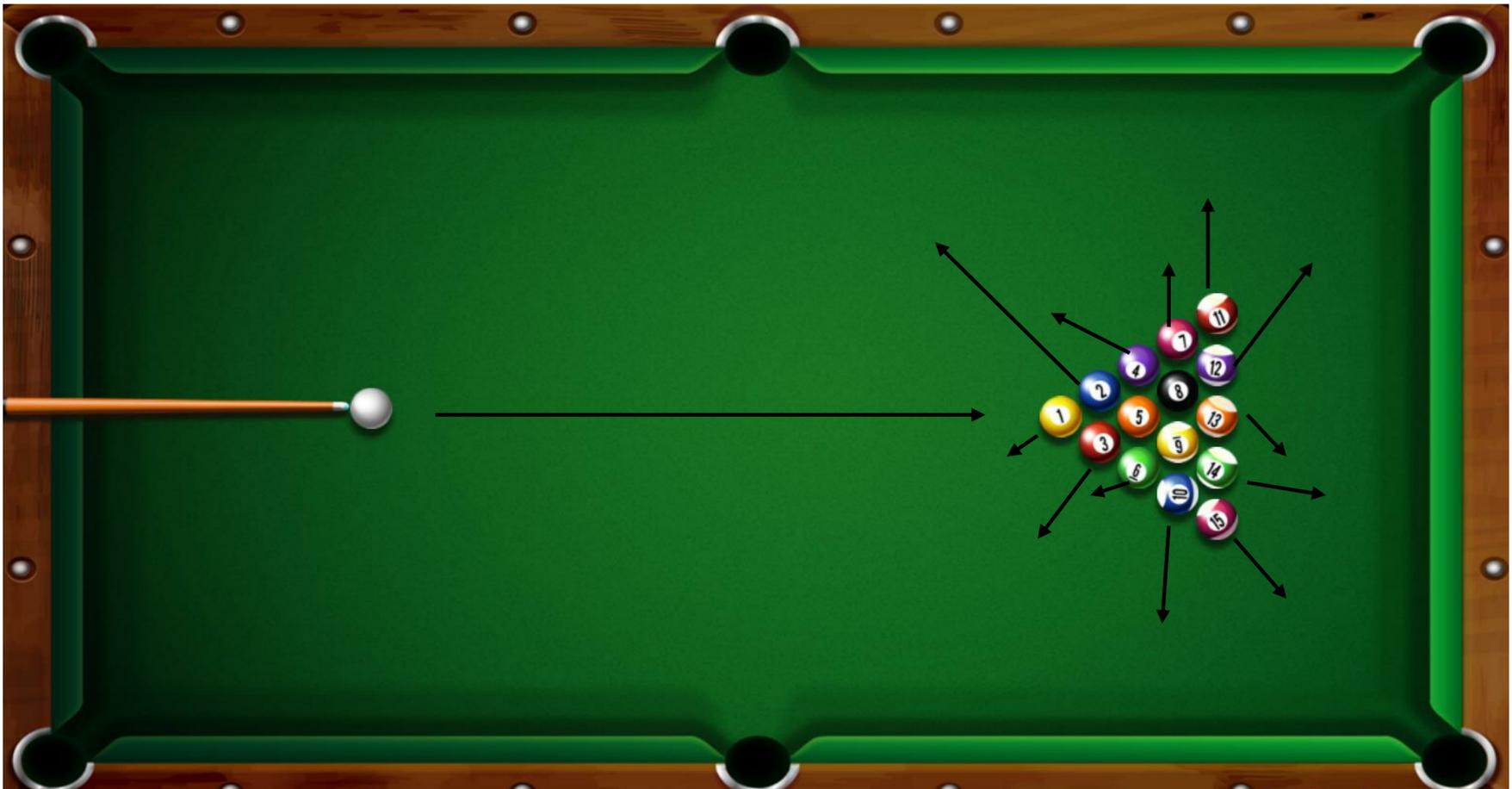
Boltzmannsche Entropiegleichung:

Die Entropie ist proportional zum Logarithmus der Anzahl der mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten W eines thermodynamischen Zustands.

$$S = k_B \cdot \ln W$$

Zustandsänderungen in einem abgeschlossenen System sind irreversibel, wenn

- Ihre Umkehr zum Ausgangszustand nicht von allein möglich ist.
- Die Entropie sich dabei vergrößert.



Die freie Energie (freie Helmholtzsche Energie) ist definiert über: $F \equiv U - T \cdot S$

Mit dem 1. Hauptsatz gilt: \otimes

$$dF \leq dW - S \cdot dT = -p \cdot dV - S \cdot dT$$

Dabei gilt das Gleichheitszeichen nur bei reversiblen Prozessen.

Ein isothermes System kann maximal eine Arbeit leisten, die der Abnahme seiner freien Energie entspricht. Umgekehrt kann die freie Energie maximal um die an ihm geleistete Arbeit zunehmen:

$$dF \leq dW$$

Spontane Prozesse ($dW = 0$) in einem isothermen System, d.h. Prozesse in einem System bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen, erfolgen immer in die Richtung, in der die freie Energie F abnimmt. Die Entropie nimmt dabei zu.

$$\otimes \quad dU = dQ_{\text{irrev}} + dQ_{\text{rev}} + dW = dQ_{\text{irrev}} + T \cdot dS + dW$$

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT = \underbrace{dQ_{\text{irrev}}}_{\text{W\u00e4rme, die durch irrev. Prozesse verloren geht}} + dW - S \cdot dT$$

W\u00e4rme, die durch irrev. Prozesse verloren geht

Anmerkung zum \leq Zeichen in vorheriger Herleitung:

$$1. HS: \quad dU = dQ + dW$$

\uparrow
Wärme die zwischen System und
Umgebung ausgetauscht wird

Vollständig reversible Prozesse:

$$dQ = dQ_{rev} = T \cdot dS$$

Vollständig irreversibler Prozess (adiabatisch):

Entropie erhöht sich, ohne dass Wärme mit Umgebung ausgetauscht wird, d.h. $dS > 0$, $dQ = 0$

Prozess mit reversiblen und irreversiblen Anteilen:

$$dQ \leq T \cdot dS$$

da die Entropieerhöhung größer ist, als die Entropieerhöhung aufgrund der ausgetauschten Wärme.

$$\Rightarrow dU \leq T \cdot dS + dW$$

$$dF \leq dW - S \cdot dT$$

Die freie Enthalpie (freie Gibbsche Energie) ist definiert über:

$$G \equiv H - T \cdot S = U + pV - T \cdot S \quad dG = dU + p \cdot dV + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Mit dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dG = dQ_{irrev} + V \cdot dp - S \cdot dT \leq V \cdot dp - S \cdot dT$$

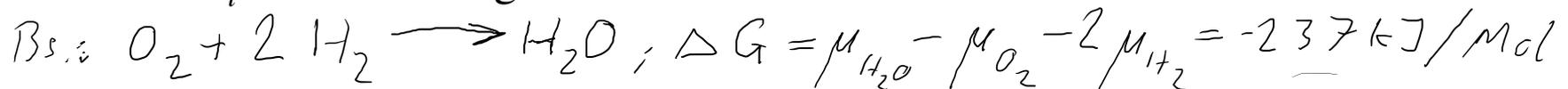
Dabei gilt das Gleichheitszeichen nur bei reversiblen Prozessen.

Spontane Prozesse in einem System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, erfolgen immer in die Richtung, in der die freie Enthalpie G abnimmt.

Bei einem System aus mehreren Komponenten nennt man die freie Enthalpie von 1 Mol der Komponente i das chemische Potential μ_i . Die gesamte freie Enthalpie des Systems ist dann

$$G = \sum v_i \mu_i$$

wobei v_i die Stoffmengen in Mol sind.



Innere Energie: $dU = -p dV + T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$

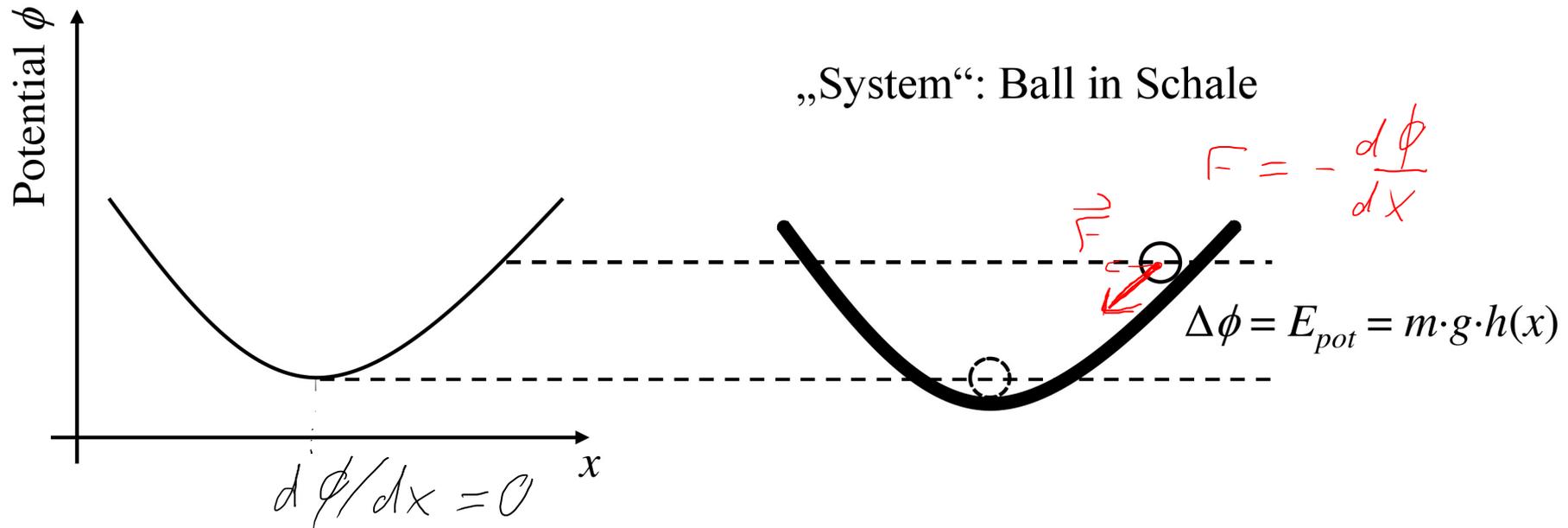
Enthalpie: $dH = V dp + T dS = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS$

Freie Energie: $dF = -p dV - S dT = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$

Freie Enthalpie: $dG = V dp - S dT = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Vergleiche Potentialbegriff in der Mechanik:



$V = \text{konst.}, T = \text{konst.} :$

Irreversible Prozesse: $dU \ll T \cdot dS - p \cdot dV + S \cdot dT - S \cdot dT$
 $= d(T \cdot S) - S \cdot dT - p \cdot dV$

$dV = 0, dT = 0 : dU - d(TS) = d(U - TS) = dF < 0$

Innere Energie:
$$dU = -p dV + T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

Enthalpie:
$$dH = V dp + T dS = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS$$

Freie Energie:
$$dF = -p dV - S dT = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$$

Freie Enthalpie:
$$dG = V dp - S dT = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

Thermodynamisches Gleichgewicht besteht dann, wenn alle irreversiblen Prozesse zum Erliegen gekommen sind. Für abgeschlossene Systeme ($dQ = 0$) im Gleichgewicht ist die Entropie daher maximal.

Das zugehörige thermodynamische Potential im Gleichgewicht ist minimal.

$V = \text{konst.}, S = \text{konst.}: U = U(V, S) = \text{konst.};$ Gleichgewicht = Minimum in U

$p = \text{konst.}, S = \text{konst.}: H = H(p, S) = \text{konst.};$ Gleichgewicht = Minimum in H

$V = \text{konst.}, T = \text{konst.}: F = F(V, T) = \text{konst.};$ Gleichgewicht = Minimum in F

$p = \text{konst.}, T = \text{konst.}: G = G(p, T) = \text{konst.};$ Gleichgewicht = Minimum in G

3. Hauptsatz:

Die Entropie reiner Stoffe strebt bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur gegen Null:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

bzw.

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ist ein Zustand maximaler Ordnung, der nur eine Realisierungsmöglichkeit hat:

$$S = k_B \cdot \ln 1 = 0$$

bzw.

Es ist prinzipiell unmöglich den absoluten Temperaturnullpunkt zu erreichen.

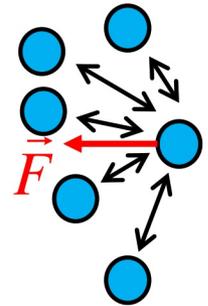
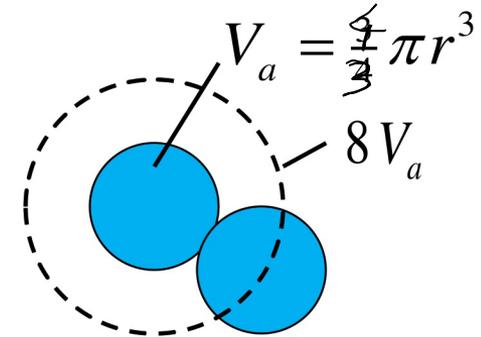
Der absolute Wert der Entropie S bei Temperatur T (pro Mol) lässt sich mittels der Wärmekapazität bestimmen:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{C \cdot dT}{T} \quad \rightarrow \quad S(T) = \int_0^T \frac{C}{T'} dT'$$

Reale Gase unterscheiden sich vom idealen Gas in:

- 1) Endlichem Volumen V_a der Gasmoleküle
→ verfügbares Volumen bei einem Mol ist $V_m - N_A \cdot 4V_a$
 - 2) Gegenseitige Anziehung der Moleküle führt nahe Wand zu effektiver Erhöhung des Drucks um Binnendruck a/V^2
- Entsprechende Modifikation der Gasgleichung führt zur **van-der-Waals Gleichung** für reale Gase ($V_m = \text{Molvolumen}$):

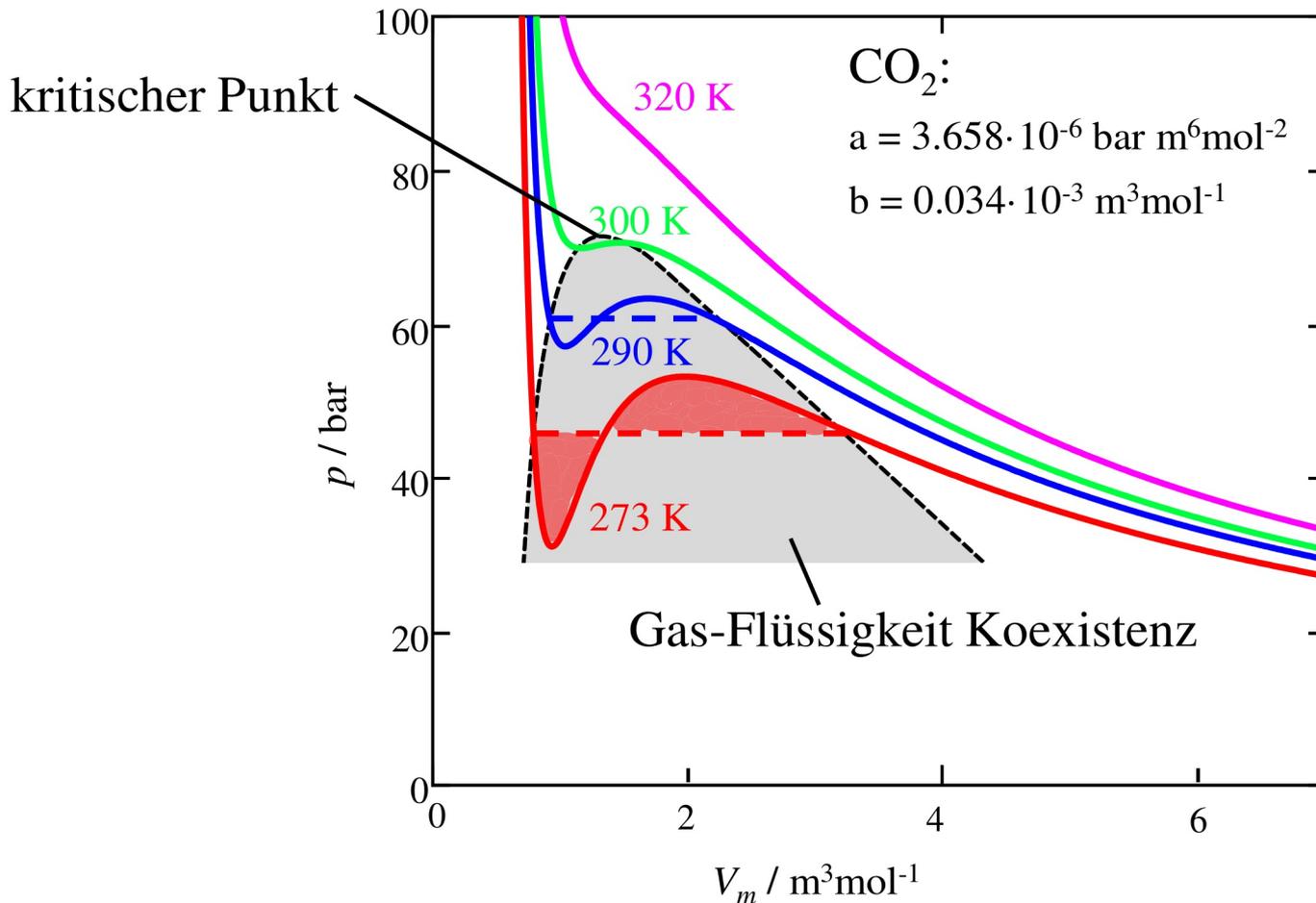
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$



Die van-der-Waals Parameter a und b sind von Gasart abhängige Materialkonstanten.

$$V = \sum_{n=1}^{N_A} [V_m - (n-1) \cdot 8V_a] = V_m - 4N_A \cdot V_a$$

- Verhalten bei geringen Drücken, hohen Temperaturen entspricht idealem Gas.
- Bei tiefen Temperaturen Kondensation des Gases → konstanter Druck des Gases im Bereich der Verflüssigung



Experiment: Druckverflüssigung von SF₆



Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks p_D von der Verdampfungswärme ΔH_V ist durch die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** gegeben:

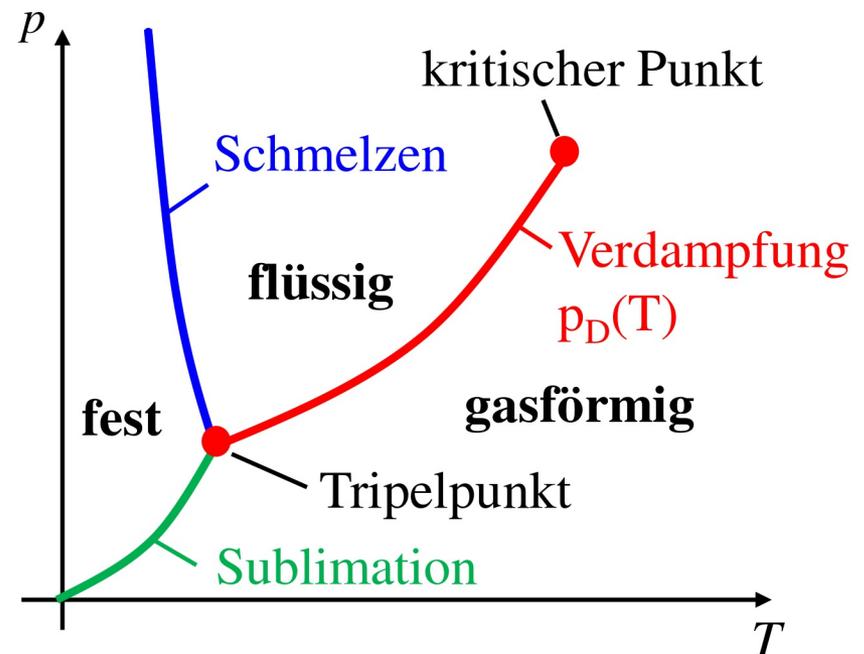
$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{\Delta H_V}{(V_{m, Gas} - V_{m, Flüss.}) \cdot T}; \quad V_{m, Gas}, V_{m, Flüss.} \equiv \text{Molvolumen Gas, Flüssigkeit}$$

Analoge Beziehungen gelten für andere Phasenübergänge, z.B. Schmelzen von Festkörpern (Fest-Flüssig):

$$\frac{dp_S}{dT} = \frac{\Delta H_S}{(V_{m, Flüss.} - V_{m, Festk.}) \cdot T}$$

Dampfdruck- und Schmelzkurve laufen im Tripelpunkt zusammen (3-Phasen-Koexistenz).

Oberhalb des kritischen Punkts nur eine Phase (Dampf immer höherer Dichte).

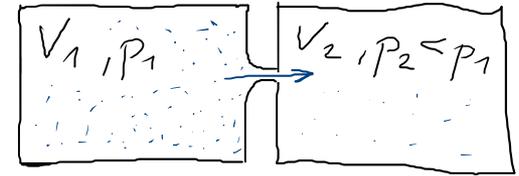


Verflüssigung von Gasen durch adiabatische Expansion

Expansion idealer und realer Gase gegen konstanten äußeren Druck:

$$dQ = C_V \cdot dT = -p \cdot dV \implies dT = -p/C_V \cdot dV$$

Expansion realer Gase ohne Volumenarbeit (Joule-Thomson-Effekt):

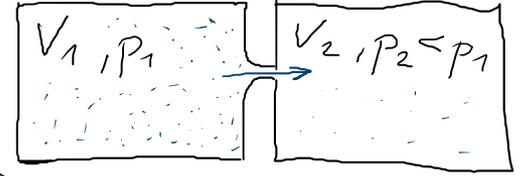


Verflüssigung von Gasen durch adiabatische Expansion

Expansion realer Gase ohne Volumenarbeit (Joule-Thomson-Effekt):

$$dQ = dH = 0$$

$$H = U + p \cdot V \quad ; \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad ; \quad \text{VdW-Gl.}$$



$$= \frac{f}{2} RT - \frac{a}{V} + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot V = RT \cdot \left(\frac{f}{2} + \frac{V}{V-b} \right) - \frac{2a}{V}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V dT = 0$$

$$dT = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V} \cdot dV = \frac{\frac{bT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RV^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V}{V-b}} \cdot dV \approx \frac{bRT - 2a}{\left(\frac{f}{2} + 1 \right) RV^2} dV$$

$$V-b \approx V$$

Ideale Gase: $a=0, b=0 \rightarrow dT=0$

Reale Gase unterhalb Inversionstemperatur: $T < T_i = \frac{2a}{bR} \Rightarrow dT \ll 0$

Reale Gase: $U = \underbrace{\frac{f}{2} RT}_{E_{kin}} + E_{pot}$; E_{pot} ist durch Volumenarbeit gegen den Binnendruck gegeben:
 $E_{pot} = \int_{\infty}^V P_{Binnen} dV' = \int_{\infty}^V \frac{a}{V'^2} dV' = -\frac{a}{V}$