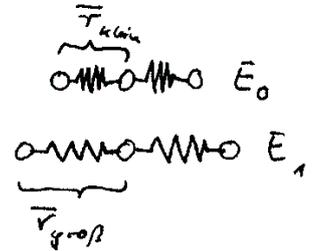
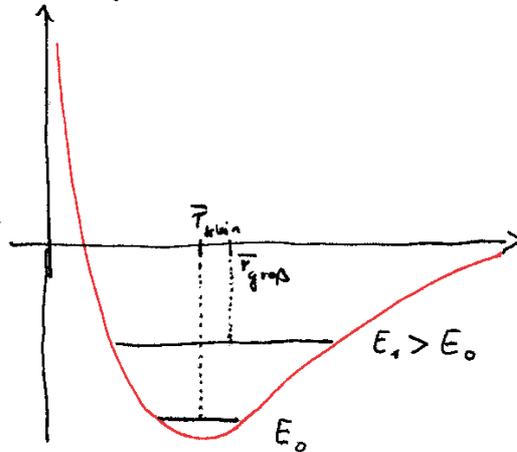


10. Thermodynamik

①

Wärmeausdehnung im Atommodell:



⇒ mit steigender Energie wandert der Mittelwert ~~der~~ der ~~Abschnitts~~ Atomschwingung (= Abstand der Atome)

⇒ Größe des Festkörpers steigt mit Energie / Temperatur

→ Ausdehnung in 1. Ordnung linear:

$$L(T) = L(0) \cdot (1 + \alpha \cdot T) \Rightarrow \frac{\Delta L}{L} = \text{const, bei } p = \text{const}$$

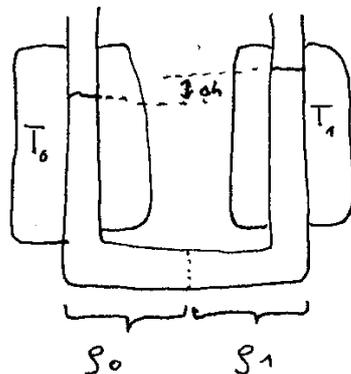
$$[\alpha] = \frac{1}{K} \quad \text{mit } \alpha = \frac{\Delta L}{L \cdot T}$$

= rel. Längenausdehnung pro 1K

Ausdehnung von Flüssigkeiten:

Dulong-Petit:

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$



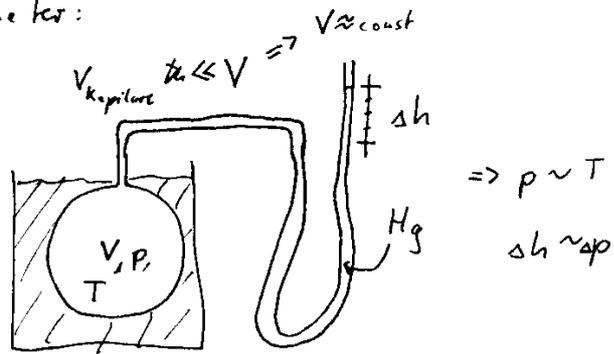
T_0, T_1 : Kälte-/Wärmebad

da $S_0 > S_1$ ist auch

$$V_0 < V_1 \Rightarrow \Delta h \neq 0$$

Gay-Lussac: $V = \text{const} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{const}$

→ Gas Thermometer:



spezifische Wärme:

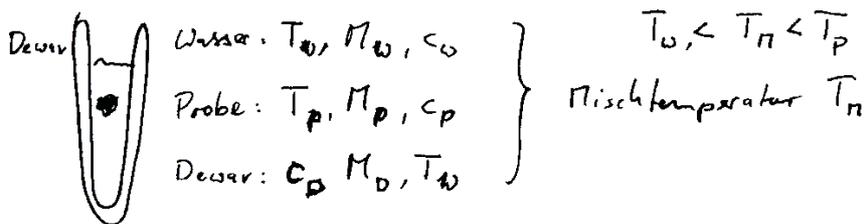
Körper (M) erwärmt sich bei zuführen der Arbeit ΔW um ΔT es gilt:

$$\Delta W = c \cdot M \cdot \Delta T$$

c : spez. Wärme.

1 kcal = Energie, um 1 kg Wasser von 14,5 auf 15,5°C zu erhitzen

Misch Kalorimeter:



$$\Delta W_{\text{ab}} = c_p \cdot M_p \cdot (T_p - T_M)$$

$$\Delta W_{\text{auf}} = (c_w \cdot M_w + c_D \cdot M_D) \cdot (T_M - T_w)$$

$$\Delta W_{\text{ab}} = \Delta W_{\text{auf}} \Rightarrow c_p \text{ bestimmbar.}$$

mit $R = N_A \cdot k$ gilt: $p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T = \nu \cdot N_A \cdot k \cdot T$ (2)

mit $C = M_{\text{mol}} \cdot c$ gilt: $\Delta Q = \Delta W = \nu \cdot C \cdot \Delta T$
 c : spez. Wärmekapazität

innere Energie: $U = \frac{f}{2} N \cdot k \cdot T = \frac{f}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$

$V = \text{const} \Rightarrow \Delta Q = \Delta U = \frac{f}{2} R \cdot \nu \cdot \Delta T = C_V \cdot \Delta T$

$\Rightarrow \boxed{C_V = \frac{f}{2} \cdot R}$ bei $V = \text{const.}$ $[C_V] = 1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

bei soll $p = \text{const}$ gelten, so kann man erst bei $V = \text{const}$ erwärmen und dann $\Delta W = \underbrace{p \cdot A \cdot \Delta x}_{= F} = p \cdot \Delta V = p \cdot \Delta V$ verrichten

$\Rightarrow \Delta Q = C_V \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V = C_V \cdot \Delta T + R \cdot \Delta T =$

$= (C_V + R) \cdot \Delta T = C_P \cdot \Delta T$

$\Rightarrow \boxed{C_P = C_V + R}$ bei $p = \text{const.}$

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

$\Rightarrow \boxed{\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f + 2}{f} = 1 + \frac{2}{f}}$ Adiabatenindex

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

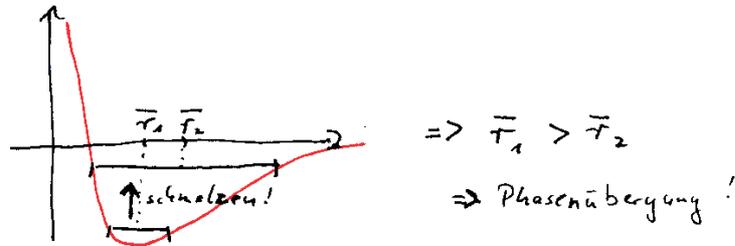
Erwärmung von Festkörpern ($V \approx \text{const}$) [Dulong-Petit]:

$\boxed{C_V = 6 \cdot \frac{1}{2} R = 3R}$

(3 Schwingungsfreiheitsgrade)

Schmelzen / Verdampfen

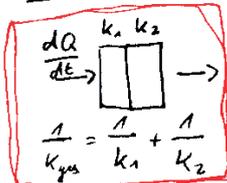
da bei diesen Vorgängen trotz $\Delta W > 0$ $T = \text{const}$ gelte
muss die zugeführte Energie / Wärme vollständig in
pot. Energie übergehen.



Konvektion: Strömungen aufgrund von Dichteunterschieden, die
durch Wärmeunterschiede ausgelöst werden
(warme Luft steigt auf).

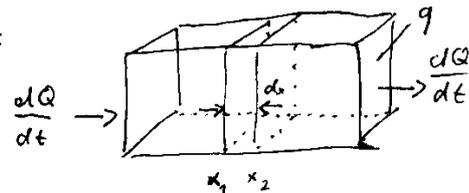
Bénard - Instabilität: ~~Es~~ unter best. Bedingungen ^{können} ~~kommen~~
sich in einer Flüssigkeit mit Wärmegradient
stabile "Konvektionswalzen" ausbilden
→ Selbstorganisation.

Wärmeleitung: $\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot q \cdot \frac{dT}{dx} = -\lambda \cdot q \cdot \frac{\Delta T}{d} = k \cdot F \cdot \Delta T$



$[\lambda] = 1 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$: Wärmeleitvermögen

allg. nicht-stationärer Fall:



an x_1 : $T(x_1)$

an x_2 : $T(x_2) = T(x_1) + \frac{\partial T}{\partial x} \cdot dx$

$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = 1$

\Rightarrow an x_1 : $\frac{dQ_1}{dt} = -\lambda \cdot q \cdot \frac{\partial T(x_1)}{\partial x}$

an x_2 : $\frac{dQ_2}{dt} = -\lambda \cdot q \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(T(x_1) + \frac{\partial T}{\partial x} \cdot dx \right)$

$\Rightarrow \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} = -\lambda \cdot q \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cdot dx = -\lambda \cdot dV \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$

mit $dQ = c \cdot m \cdot dT$ und $m = \rho \cdot dV$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

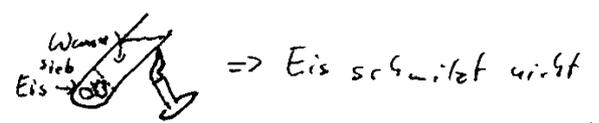
Wiedemann-Franz-Gesetz:

$\sigma \frac{A}{l} = \text{el. Leitf\u00e4higkeit}$

$$\lambda = a \cdot T \cdot \sigma \quad \text{mit} \quad a = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2}$$
$$[a] = 1 \frac{V^2}{K^2}$$

W\u00e4rmeleitung in Metallen: vorwiegend durch Sto\u00df von e^- / Transport von e^-

\Rightarrow bei el. nicht-leitende Fl\u00fcssigkeiten leiten W\u00e4rme schlechter als el. leitende Fl\u00fcssigkeiten, da sie keine frei bewegl. e^- besitzen.



Wärmestrahlung:

(4) (2)

abgestrahlte Leistung von der Fläche dF in dem Raumwinkel $d\Omega$:

$$\frac{dW}{dt} = E^* \cdot dF \cdot d\Omega \quad [E^*] = 1 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sr}}$$

A : Absorptionsvermögen.

$$\text{Es gilt: } K(T) = \frac{E^*(T)}{A(T)} = \text{const für } T = \text{const}$$

bei $A=1$ ist der Körper ein "schwarzer Körper". Dann

$$\text{Es gilt: } \frac{E_1^*}{A_1} = \frac{E_2^*}{A_2} \quad \text{mit } A_2=1 \Rightarrow E_2^* = \frac{E_1^*}{A_1} = \text{const.}$$

Wegen $A_1 \in [0, 1]$ hat ein schwarzer Körper also das größte Emissionsvermögen aller Körper fester Temp.

Strahlungsdichte: Ein Detektor misst $\frac{dW}{dt}$ im Raumwinkel $d\Omega$

Es ist die abstrahlende Fläche dF wird und Θ gesehen.

$$\text{Es gilt dann: } \frac{dW}{dt} = S^* \cdot \overbrace{\cos \Theta \cdot dF}^{\text{eff. Fläche}} \cdot d\Omega$$

$$\Rightarrow [S^*] = 1 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sr}} \quad \text{Strahlungsdichte}$$

Damit erhält man die Strahlungstärke:

$$J(\Theta) = \int_F S^* \cdot dF \quad [J] = 1 \frac{\text{W}}{\text{sr}} = 1 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{sr}}$$

$$\text{spektrale Größen: } \int_0^\infty S_\nu^* d\nu = S^*$$

entsprechend A_ν

Damit ~~es~~ absorbiert eine schw. Fläche in einem ^{dF} strahlenden Hohlraum:

$$\frac{dW_A}{dt} = A_v \cdot S_v^* \cdot dF \cdot d\Omega \cdot dv$$

\uparrow \uparrow
 Absorption schw. Körper
 Hohlraum

Die Fläche emittiert dabei:

$$\frac{dW_E}{dt} = E_v^* \cdot dF \cdot d\Omega \cdot dv$$

Die $\cos \theta$ -Anteile entfallen, weil die Strahlung isotrop ist.
 im therm. Gleichgewicht ($T = \text{const}$) muss also gelten:

$$\frac{dW_A}{dt} = \frac{dW_E}{dt} \Leftrightarrow A_v \cdot S_v^* = E_v^*$$

$$\Leftrightarrow S_v^* = \frac{E_v^*}{A_v}$$

Kirchhoff'sches Gesetz.

für einen schwarzen Körper $A_v \equiv 1$ ist $S_v^* = E_v^*$

Abstrahlung eines weißen Körpers:

$$\frac{dW}{dt} = \sigma \cdot S \cdot T^4$$

Stefan-Boltzmann-Gesetz.

S : Fläche $[S] = \text{m}^2$

Hauptsätze der Thermodynamik

⑤

Wird das Volumen eines Systems ~~Druck~~ gegen den Druck p um dV verändert, so wird dabei die Arbeit $p \cdot dV$ verrichtet. Wird das Volumen verringert, so wird $-p \cdot dV$ zugeführt. ($dV < 0$).

innere Energie bei $p = \text{const}$ und $V = \text{const}$:

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot v \cdot R \cdot T$$

Ausdehnun

isobarer Ausdehnungskoeffizient: $\gamma_V = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

isochorer Spannungskoeffizient: $\gamma_P = \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

isotherme Kompressibilität: $\gamma_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$\Rightarrow dV = \frac{\partial V}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial V}{\partial P} \cdot dP = V \cdot \gamma_V \cdot dT - V \cdot \gamma_T \cdot dP$$

1. Hauptsatz: dU : Änderung der inneren Energie
 dW : am System verrichtete Arbeit
 dQ : zugeführte Wärmemenge

$$dU = dW + dQ$$

- Perpetuum mobile 1. Art: $dU > dW + dQ$

- für ideale Gase gilt: $dU = dQ - p \cdot dV$

→ isochore Prozesse ($V = \text{const}$): $\Rightarrow dV = 0$

$$\leadsto dU = dQ = C_V \cdot dT \quad (\text{ideale Gase})$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V = \text{const}}}$$

→ isobare Prozesse ($p = \text{const}$) $\Rightarrow dp = 0$

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

def. Erhaltungsgröße "Enthalpie": $H := U + p \cdot V$

$$\Rightarrow dH = \underbrace{dU + p \cdot dV}_{= dQ} + \underbrace{V \cdot dp}_{= 0, \text{ da } p = \text{const}} = dQ$$

$$\Leftrightarrow \cancel{dH} \quad dH = dQ = C_p \cdot dT$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{dH}{dT} \right)_{p = \text{const}} = C_p}$$

→ isotherme Prozesse: ($T = \text{const}$) $dT = 0$

$$\text{da } U = \frac{f}{2} \cdot v \cdot R \cdot T \quad \text{ist } dU = 0, \text{ falls } \overset{T = \text{const.}}{dT} = 0$$

$$\Rightarrow dU = dQ - p \cdot dV = 0$$

$$\Leftrightarrow dQ = p \cdot dV$$



→ Isothermen (p - V -Diagramm) sind Hyperbeln

$$\underline{p = \frac{v \cdot R \cdot T_k}{V}}$$

→ Arbeit bei isothermer Ausdehnung:

$$W = \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = - \overset{v \cdot R \cdot T_k}{v \cdot R \cdot T_k} \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -v \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$= R \cdot T \cdot v \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

→ adiabatische Prozesse ($dQ=0$):

$$dU = \underbrace{dQ}_{=0} + dW = dW = \overbrace{-p \cdot dV}^{\text{?}} = C_V \cdot dT$$

mit $p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$ folgt:

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

$$\Leftrightarrow \cancel{\nu \cdot R} - \nu \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = C_V \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow C_V \cdot \ln T = -\nu \cdot R \cdot \ln V + \text{const}$$

$$\Rightarrow \ln T^{C_V} + \ln V^{\nu \cdot R} = \text{const}$$

$$= \ln (T^{C_V} \cdot V^{\nu \cdot R}) = \text{const}$$

mit $C_p = C_V + R \Rightarrow C_V = C_p - R \Rightarrow R = C_p - C_V$

$$\Rightarrow T^{C_V} \cdot V^{\nu(C_p - C_V)} = \text{const.} \quad \left| \sqrt[\frac{C_V}{\nu(C_p - C_V)}]{\dots} \right.$$

$$\Rightarrow T \cdot V^{\nu \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right)} = \boxed{T \cdot V^{\nu(K-1)} = \text{const}}$$

$$T = \frac{p \cdot V}{\nu \cdot R} \quad \text{mit } \nu = \text{const}, R = \text{const} \quad \left[\nu = 1 \text{ mol!} \right]$$

$$\boxed{p \cdot V^K = \text{const}} \rightarrow \text{Adiabaten Gleichung}$$

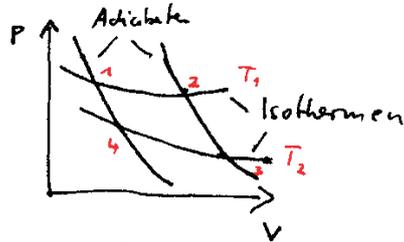
$$p = \frac{\text{const}}{V^K} \quad \text{da } K > 1 \text{ ist diese}$$

steiler als Isotherme.

2. Hauptsatz:

Wärme fließt von selbst immer nur vom Wärmere zum Kälteren Depot.

Carnot-Kreisprozess:



- ① $1 \rightarrow 2$: isotherme Expansion ($du=0$) $dQ_1 = +p \cdot dV$
- ② $2 \rightarrow 3$: adiabatische ~~Expansion~~ Expansion $dQ_2 = 0$
- ③ $3 \rightarrow 4$: isotherme Kompression ($du=0$) $dQ_3 = +p \cdot dV$
- ④ $4 \rightarrow 1$: adiabut. Kompression $dQ_4 = 0$

① $dQ_1 = p \cdot dV$

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{12} = \int_1^2 dQ_1 = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R \cdot T_1}{V} \cdot dV = R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

② $dQ_2 = 0 \Rightarrow du = dW = -p \cdot dV = \Delta W_{23}$

③ $dQ_3 = p \cdot dV$

$$\Delta Q_3 = +\Delta W_{34} = \int_3^4 dQ_3 = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

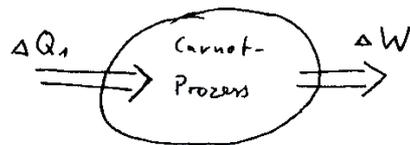
④ $dQ_4 = 0 \Rightarrow du = dW = -p \cdot dV = \Delta W_{41} = -\Delta W_{13}$
 $du \cdot dV_2 = -dV_4$

$$\Rightarrow \Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{34} = R \cdot T_1 \cdot \ln(V_2/V_1) + R \cdot T_2 \cdot \ln(V_3/V_4)$$

$$\left. \begin{array}{l} 2 \rightarrow 3 : T_1 \cdot V_2^{k-1} = T_2 \cdot V_3^{k-1} \\ 4 \rightarrow 1 : T_1 \cdot V_1^{k-1} = T_2 \cdot V_4^{k-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \ln \frac{V_3}{V_4} = -\ln \frac{V_2}{V_1} \Leftarrow$$

$$\Rightarrow \Delta W = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Zustandswechsel	1. HS	Zustandsraumkurven	sonstiges
isotherm $T = \text{const.}$	$T = \text{const.}; dT = 0; du = 0$ da $u \propto T \cdot \text{const}$ $dQ = -dW = + p \cdot dV$	$p = \frac{v \cdot R \cdot T}{V} = p(V) \propto \frac{1}{V}$	$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{p \cdot dV}{T} = \frac{v \cdot R \cdot dV}{V}$ $\Rightarrow S = v \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + S_0$
isochor $V = \text{const.}$	$dV = 0 \Rightarrow dW = 0$ $dU = dQ = C_V \cdot dT$ mit $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V = \text{const}}$	$p = \frac{v \cdot R}{V} \cdot T \neq p$ $\Leftrightarrow p(T) \propto T$	$\Delta W = 0$
isobar $p = \text{const.}$	$dQ = C_p \cdot dT = dU + p \cdot dV$ mit $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p = \text{const}}$	$V(T) = \frac{v \cdot R}{p} \cdot T$ $\Leftrightarrow V(T) \propto T$	Enthalpie: $H := U + p \cdot V$ $dH = dQ = C_p \cdot dT$
adiabatisch $dQ = 0$	$dU = dW = -p \cdot dV = C_V \cdot dT$	$p(V) = \frac{\text{const}}{V^k}; k = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}$ für $v = 1 \text{ mol}$	$dS = 0; S = \text{const}$ $\Delta S = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$



$$\leadsto \eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \text{"Wirkungsgrad"} \quad (4)$$

mit $\Delta Q_1 = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$

$$\Rightarrow \eta = \frac{R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}}{R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta$$

Perpetuum mobile 2. Art:

periodische Maschine, die ohne Zufuhr ext. Arbeit Wärme von einem kälteren in ein wärmeres Depot transportiert.

Bsp.: Schiff, das dem Ozean zur ~~Ext~~ Energiegewinnung abkühlt
(nach 1. Hauptsatz nicht verboten!)

reduzierte Wärme $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$

$$\boxed{\text{Entropie } dS = \frac{dQ}{T}} = \text{"Änderung genommene/abgegebene rd. Wärmemenge auf infinites. Teilstück auf-"}$$

S ist unabhängig vom Weg im Zustandsdiagramm.

\Rightarrow Entropie S ist Zustandsgröße $[S] = 1 \frac{J}{K}$

Beim Carnotprozess ändert sich Entropie nur auf den isothermen Teilstücken (sonst $dQ=0$). Es gilt:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \pm R \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

\rightarrow bei einem reversiblen Kreisprozess ist $\Delta S_{\text{ges}} = 0$

$\Leftrightarrow S_{\text{ges}} = \text{const.}$

- in abgeschlossenen Systemen ist bei abgegrenzten irreversiblen Prozessen
- Entropie-Änderung bei Einstellen einer Mischtemperatur

$$\begin{array}{ccc}
 \boxed{T_1} & \boxed{T_2} & \longrightarrow & \boxed{T_m} \boxed{T_m} \\
 m_1 = m_2 = m & & & 2m
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} \\
 T_1 < T_m < T_2
 \end{array}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_m} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_m} \frac{m \cdot c \cdot dT}{T} = m \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_m}{T_1}\right)$$

$$\text{analog: } \Delta S_2 = -m \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_m}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_m^2}{T_1 \cdot T_2}\right)$$

$$\begin{array}{ccc}
 \boxed{V_1} \quad \boxed{V_2} & \longrightarrow & \boxed{V_1 + V_2} \\
 & & T = \text{const.} \\
 & & \Rightarrow dU = 0
 \end{array}$$

$$\Rightarrow dQ = dU = p \cdot dV \quad p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{\nu \cdot R}{V}$$

$$\Rightarrow \cancel{dS} \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{p}{T} \cdot dV = \nu \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = \cancel{dS}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} dS = \nu \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad \text{da } V_2 > V_1$$

Es gilt weiter:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Ω : Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten

3. Hauptsatz

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

gilt nur für reine Stoffe

z.B. Mischkristalle haben bei $T=0$: $S_{\min} > 0$

bei $T=0$ ist der Zustand max. Ordnung erreicht. Es gibt dafür genau eine Realisierungsmöglichkeit $\Leftrightarrow \Omega = 1$

Thermodyn. Potentiale:

(8)

- innere Energie U : $[U] = 1 \text{ J}$

die gesamte Energie im System.

↳ ideales Gas: $U = \frac{f}{2} N \cdot k \cdot T$

isochore Z-Änderung: $U = c_v \cdot m \cdot T$

$$dU = \underbrace{T}_{\frac{\partial U}{\partial S}} \cdot dS - \underbrace{p}_{\frac{\partial U}{\partial V}} \cdot dV + \underbrace{\mu}_{\frac{\partial U}{\partial N}} \cdot dN$$

- Entropie S : $[S] = 1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\frac{\partial S}{\partial U}} \cdot dU + \underbrace{\frac{p}{T}}_{\frac{\partial S}{\partial V}} \cdot dV - \underbrace{\frac{\mu}{T}}_{\frac{\partial S}{\partial N}} \cdot dN$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

- freie Energie F : $[F] = 1 \text{ J}$

vor allem bei isothermen Prozessen

$$F := U - T \cdot S = \mu \cdot N - p \cdot V$$

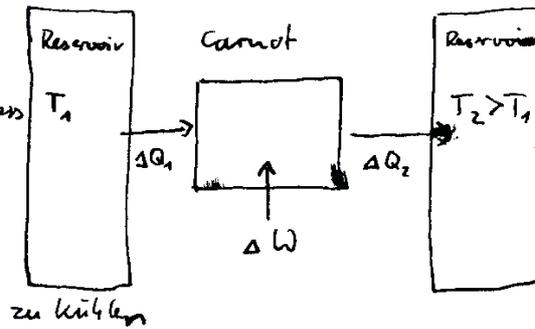
- Enthalpie H : $[H] = 1 \text{ J}$

vor allem bei isobaren Prozessen

$$H = U + p \cdot V = T \cdot S + \mu \cdot N$$

Kältemaschine:

umgekehrter Carnot-Prozess



$T_1 < T_2$; T_1 soll gekühlt werden

$$\cancel{\Delta Q} = \cancel{\Delta Q_2} - \cancel{\Delta Q_1} \geq \Delta W \quad \Delta Q_2 - \Delta Q_1 \geq \Delta W$$

Leistungszahl: $\epsilon = \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{\text{"Entzogene Wärmemenge"}}{\text{"gelistete Arbeit"}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} > 1$

$$\Rightarrow \epsilon \rightarrow \infty \text{ für } \Delta T = T_2 - T_1 \rightarrow 0$$

Wärmepumpe:

führt einem wärmeren Depot ΔQ_2 zu = umgekehrter Carnot-Prozess

$$\epsilon = \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{1}{\eta_{\text{Carnot}}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} > 1$$

realistisch: $4 \leq \epsilon \leq 10$

- reale Gase: (für $v = 1 \text{ mol}$ betrachtet)

(9)

$p \cdot V = R \cdot T$

→

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

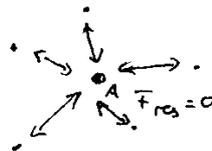
van-der-Waals-Gleichung

also: $p \rightarrow \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right)$ mit a : Stoffkonstante

$b = 4 \cdot N_A \cdot V_{\text{atom}}$

führt korrigiert den zusätzliche Druck durch die

Grenzflächen ein: $p_B = \frac{\alpha}{V_m^2} \propto \rho \rho \rho^2$

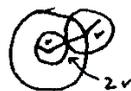


$F_{\text{res}} \propto \frac{\alpha \rho}{n_a} \cdot \frac{\alpha \rho}{F_A} \propto \rho^2 \propto \frac{1}{V^2}$

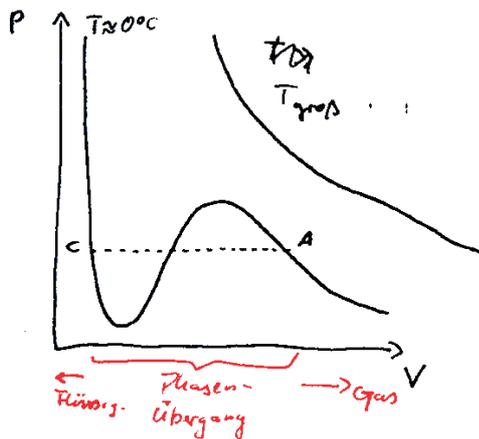
$V \rightarrow V_m - b$

führt die Beschreibung der Gasatome als ausgedehnte Kugeln ein (keine Masspunkte), so dass nicht das ges. Volumen L^3 um ein Atom für andere zur Verfügung steht, sondern:

$V_N = L^3 - \frac{4}{3} \pi (2r)^3 N = L^3 - 8 \cdot V_a \cdot N$



⇒ Berücksichtigung der WW zwischen Gasatomen, also ~~hier~~ gilt hier nicht mehr $E_{\text{kin}} \gg E_{\text{pot}}$



wird z.B. CO_2 bei 0°C komprimiert, so steigt der Druck erst langsam an. zwischen A und C bleibt er aber konstant, weil sich das CO_2 kondensiert. Danach steigt er aufgrund der niedrigen Kompressibilität von Flüssigkeit stark an.

flüssig-gas-Gleichgewicht:

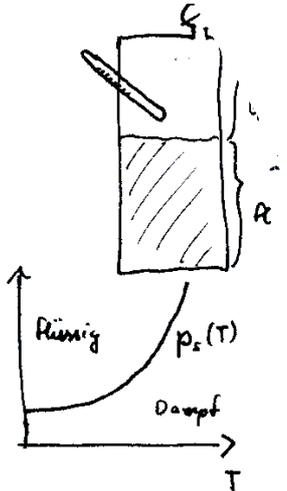
Clausius-Clapayron

Verdampfungswärme

$$\Lambda = T \cdot \frac{dp_s}{dT} \cdot (V_{\text{Dampf}} - V_{\text{flüssig}})$$

$$[\Lambda] = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$\frac{dp_s}{dT}$: Steigung der Dampfdruckkurve



Durch Näherungen: $-p_s \cdot V_D \approx R \cdot T$ (hohe Temp)

$$-V_D \gg V_{\text{fl}}$$

$$\Lambda = T \cdot \frac{dp_s}{dT} = \frac{R \cdot T}{p_s} \Rightarrow \frac{dp_s}{p_s} = \frac{\Lambda}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{dp_s}{dT} = \frac{V_D \cdot \Lambda}{R \cdot T^2} \Rightarrow \ln(p_s) = -\frac{\Lambda}{R \cdot T} + C$$

$$\Rightarrow p_s(T) = e^{-\frac{\Lambda}{R \cdot T}} \cdot p_0$$

van't-Hoff'sche Gleichung

zur Herleitung von Clausius-Clapayron:

A: alle Dampf ist kondensiert

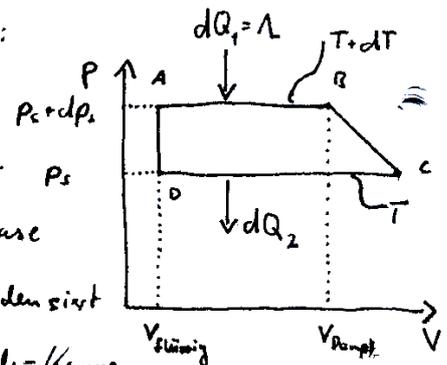
→ B (isotherme Expansion): Verdampfen der ges. Fl.

→ C (adiab. Expansion): Sys. bleibt in Dampfphase

→ D (isotherme Kompression, $p = \text{const}$): Dampf kondensiert

$\hat{=}$ A→C in van-der-Waals-Kurve

→ A (adiabatisch): Sys. bleibt flüssig

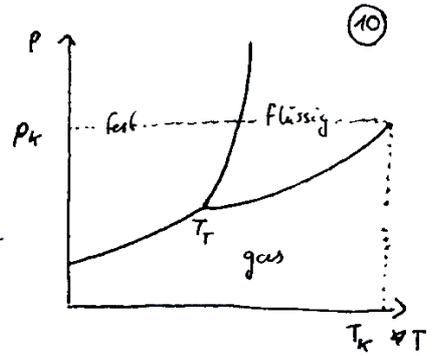


$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow B: \Delta W_1 = -(p + dp_s) \cdot (V_D - V_{fl}) \\ C \rightarrow D: \Delta W_2 = p_s \cdot (V_D - V_{fl}) \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = -dp_s \cdot (V_D - V_{fl}) = (V_{fl} - V_D) \cdot dp_s$$

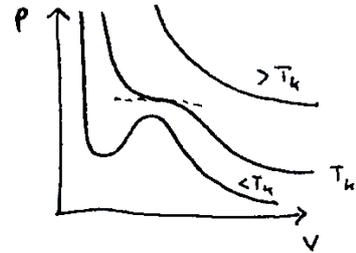
$$\eta = \frac{T + dT - T}{T + dT} = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = \frac{(V_{fl} - V_D) \cdot dp_s}{\Lambda} = \frac{dT}{T}, \text{ da } T \gg dT$$

Phasendiagramm:

Dampfdruckkurve endet in (T_k, p_k) .
 Darüber hinaus ist keine stabile flüssige
 Phase mehr existieren.



An T_k geht die van-der-Waals-
 Isotherme einen Wendepunkt statt ^{zweier} eines



Extrema:

$$\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T_k, v_k} = 0 \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_{T_k, v_k} = 0$$

Im krit. Punkt gilt weiter:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{p_k \cdot \Lambda}{R \cdot T_k^2}$$

Daraus ergeben sich die Van-der-Waals-Konstanten:

$$\boxed{a = 3p_k \cdot V_k^2 ; \quad b = \frac{1}{3} \cdot V_k}$$

- oberhalb T_k ist die kin. Energie der Gasatome größer,
 als das Potenzial (jeweils gemittelt!)

Sieden: wird der Dampfdruck $p_s(T) > p_{\text{umgebung}}$, so ent-
 stehen auch in der Flüssigkeit Dampfblasen \rightarrow Sieden

$$p_s(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{\Lambda}{RT}} \Rightarrow \ln \frac{p_s}{p_0} = -\frac{\Lambda}{R \cdot T}$$

$$p_s(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{\Lambda}{R \cdot T_0}} \cdot e^{-\frac{\Lambda}{R \cdot T}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p_s}{p_0} = \frac{\Lambda}{R} (T_0 - T) \Rightarrow T = T_0 - \frac{R}{\Lambda} \cdot \ln \frac{p_s}{p_0}$$

Wird p_s kleiner als der äußere Druck, so kondensiert der Dampf wieder.

$$\text{rel. Feuchte } p_{\text{rel}} = \frac{p_{\text{abs}}}{p_{\text{Sättigung}}} = \frac{p_{\text{Wirklich}}}{p_{\text{Sättigung}}}$$

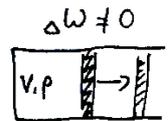
$$\Rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4 \cdot p_s(T) \quad \text{bei 40\% Luftfeuchte.}$$

p_s sinkt mit sinkender Temp. Bei fester p_{abs} wird dann p_{rel} größer. Ist $p_{\text{rel}} = 1$ erreicht, so beginnt es zu Regnen (Taupunkt / Kondensationspunkt).

Verflüssigung von Gasen:

- adiabatische Expansion: $dU = -p \cdot dV = C_v \cdot dT$

$$\Rightarrow dT = - \frac{p_a}{C_v} \cdot dV$$



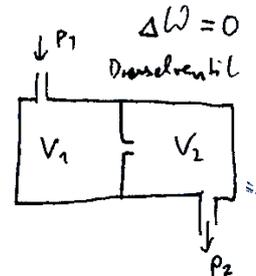
- Joule-Thomson-Effekt bei realen Gasen:

- Abkühlung durch Expansion

→ Abstand zw. Gasmolekülen wird größer

→ dazu nötige Arbeit (gegen ΔW -Pot.) kommt aus der kin. Energie

⇒ Abkühlung.



aus der Betrachtung der ^{Enthalpie H} Entropie, für die $dH=0$ gilt

$$\text{erhält man: } dT \approx \frac{b \cdot R \cdot T - 2a}{(\frac{5}{2} + 1) R V^2} \cdot dV$$

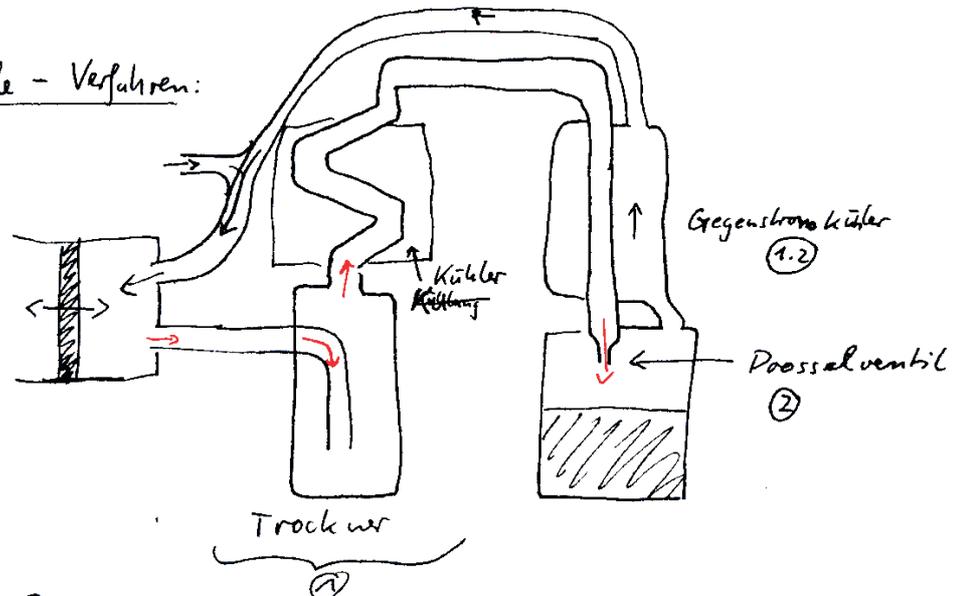
wird $T < T_I = \frac{2a}{b \cdot R}$, so ist $dT < 0$ es kommt also

zur Abkühlung

$$T_I (\text{Luft}) = 650 \text{ K}$$

$$T_I (\text{He}) = 30 \text{ K}$$

Linde - Verfahren:



- ① Gas wird komprimiert, getrocknet und gekühlt.
- ② Gas wird entspannt und zur Kühlung verwendet (1.2)
- ③ So vorgekühltes Gas durchläuft den Prozess erneut

ist $T_I < T_{\text{umgeb.}}$ so muss das Gas u.U. erst mit z.B. $N_2(\text{fl.})$ vorgekühlt und unter T_I gebracht werden.

Schmelzwärme: Wie für die Verdampfungswärme ~~kennt man~~ findet man für die Schmelzwärme:

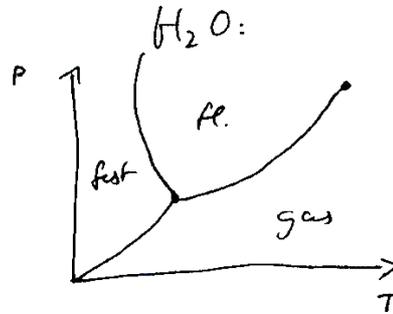
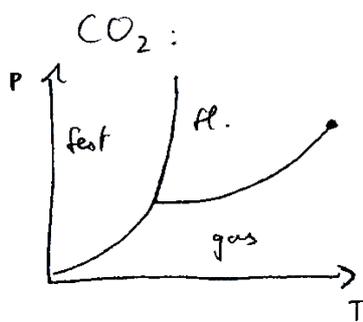
$$\Lambda_{\text{schm}} = T \cdot \frac{dp}{dT} (V_{\text{fl.}} - V_{\text{fest}})$$

da $\Delta V_{\text{schmelz}} < \Delta V_{\text{verdampf}}$ ist auch die Druckzunahme ^{$\frac{dp}{dT}$} ~~geringer~~ ^{später} ~~kleiner~~. Im (p, T) -Diagramm ist die Schmelzdruckkurve damit ~~größer~~ steiler. 240

Anomalie des Wassers:

bei den meisten Stoffen sinkt die Dichte beim Schmelzen ($\rho_{\text{fest}} > \rho_{\text{fl.}}$). Bei Wasser ist die größte Dichte aber bei 4°C erreicht. Hier gilt: $\rho_{\text{fest}} < \rho_{\text{fl.}}$ (Eis schwimmt...)
Dies liegt daran, dass sich Wasser moleküle zu

größere Verbänden zusammenfinden (H-Bridgen!)
 Damit ist der Molekülabstand in der Flüssigkeit kleiner
 "als normalerweise". Im Kristall ist der Molekülabstand
 dann größer als in der Flüssigkeit.



Koexistenz von Phasen:

- sollen zwei Phasen gleichzeitig ex., so ist dies nur auf dem ~~hohen~~ Dampfdruck/-Sublimations... Kurve möglich. Dort sind p und T nicht unabh.
- Das System hat also einen Freiheitsgrad. Am Tripelpunkt hat es gar keinen

→ Gibbs'sche Phasenregel: $f = 3 - q$

f : Anzahl der Freiheitsgrade

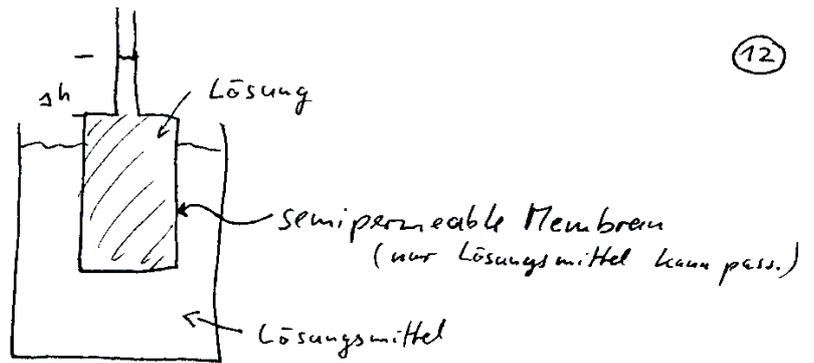
q : Anzahl der Phasen

bei k Komponenten:

$$f = k + 2 - q$$

Osmose:

(12)



Der Druck innen steigt, da das System einem Ausgleich der Konz. zustrebt (~~ist~~ wird max.)

Oben berechnet sich der Überdruck mit dem Steigrohr zu $\Delta p = \rho \cdot g \cdot \Delta h = p_{\text{osm}}$

Man findet:

$$p_{\text{osm}} \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

van t'Hoff'sches Gesetz

Das System läuft gegen einen stat. Zustand, in dem ^{„durch den“} der Überdruck Δp so viele Molek. nach außen wandern, wie durch den Konz.-Gradienten nach innen.

Dampfdruck erniedrigung:

Durch eine zus. Anziehung zw. gelösten Molekülen und Lösungsmittel, wird ein Austritt aus der Flüssigkeitsphase (= Verdampfen) unwahrscheinlicher.

⇒ Siedetemperatur steigt

⇒ Schmelztemperatur sinkt

→ Salz streuen!

