

Thermodynamik

- 4. Reale Gase
- 5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik
- 6. Thermochemie
- 7. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
- 8. Entropieänderungen bei verschiedenen reversiblen Prozessen
 - Temperaturabhängigkeit von S
 - Entropieänderung bei reversibler Phasenumwandlung
 - Entropieänderung bei Volumenänderung (Mischen zweier idealer Gase)
 - Mikroskopische Interpretation der Entropie
- 9. Absolutwerte der Entropie – Dritter Hauptsatz der Thermodynamik
- 10. Spontane Prozesse in nicht isolierten Systemen

Bei spontanen Prozessen in isolierten Systemen nimmt die Entropie stets zu! $dS^{syst} > 0$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,p}}{T} dT$$

$$\Delta_{tr} S = \frac{\Delta_{tr} H}{T_{trans}}$$

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

$$S = k_b \ln W$$

Die Entropie aller perfekt kristallinen Stoffe bei 0 K ist 0 (Planck)

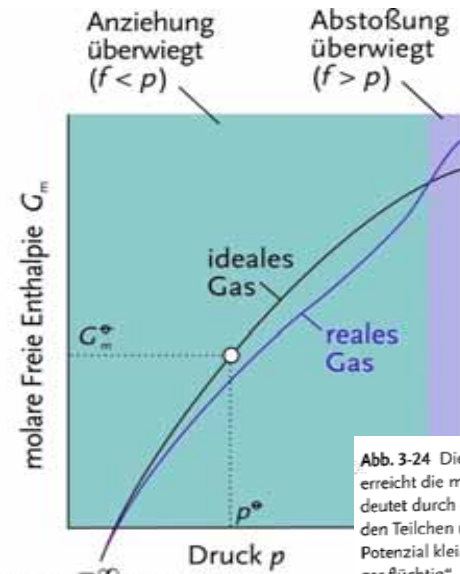
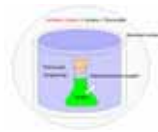
- Clausiusche Ungleichung
- Freie Energie
- Freie Enthalpie

Bei spontanen Prozessen in Systemen, die im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung stehen, gilt:

$$dS^{syst} > \frac{dq_{rev}^{syst}}{T}$$

$$dA < 0 \quad (\text{bei } V = \text{const})$$

$$A := U - TS, \quad A(V, T)$$



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-03-24

Abb. 3-24 Die molare Freie Enthalpie eines realen Gases. Für $p \rightarrow 0$ erreicht die molare Freie Enthalpie den Wert des idealen Gases (angedeutet durch die schwarze Linie). Wenn die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen überwiegen (bei mittleren Drücken), ist das chemische Potenzial kleiner als das des idealen Gases; die Moleküle sind „weniger flüchtig“. Bei hohem Druck dominieren die Repulsionskräfte; das chemische Potenzial ist dann größer als das des idealen Gases, die Moleküle sind „flüchtiger“.

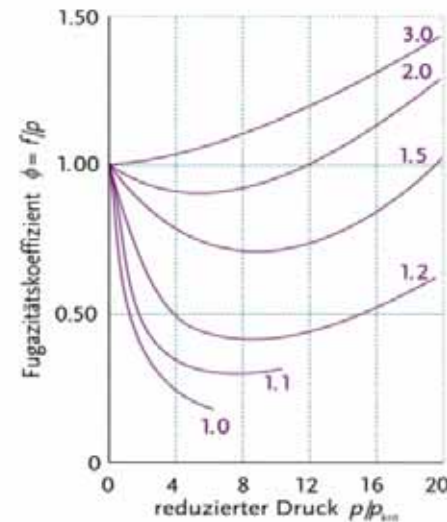
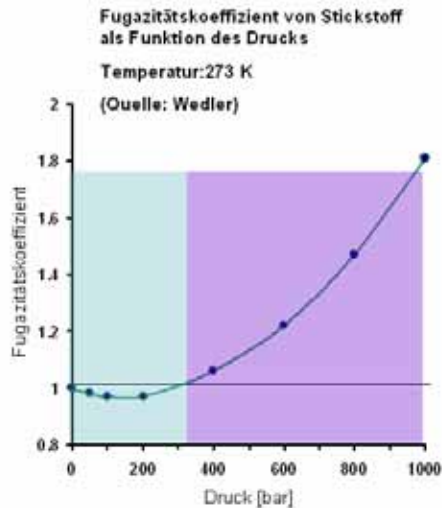
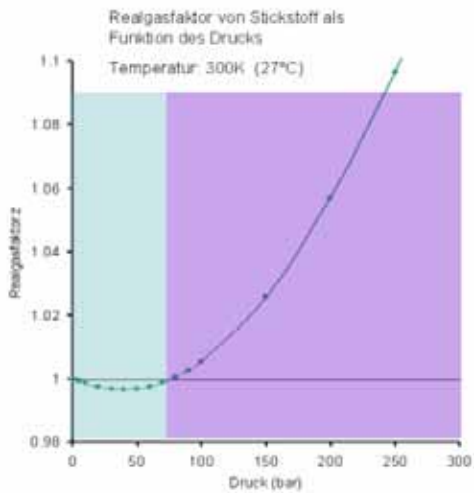


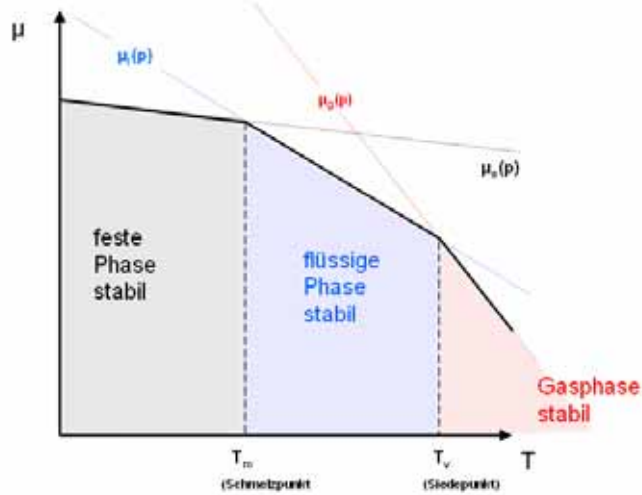
Abb. 3-25 Der Fugazitätskoeffizient eines van-der-Waals-Gases, aufgetragen als Funktion der reduzierten Variablen. Die Zahlen neben den Kurven geben die jeweilige reduzierte Temperatur an, $T_r = T/T_{krit.}$

11. Phasengleichgewichte

Phase mit kleinstem μ jeweils am stabilsten !

Gleichgewicht : $\mu_\alpha = \mu_\beta$

(spontane Reaktion: Freie Enthalpie nimmt ab)

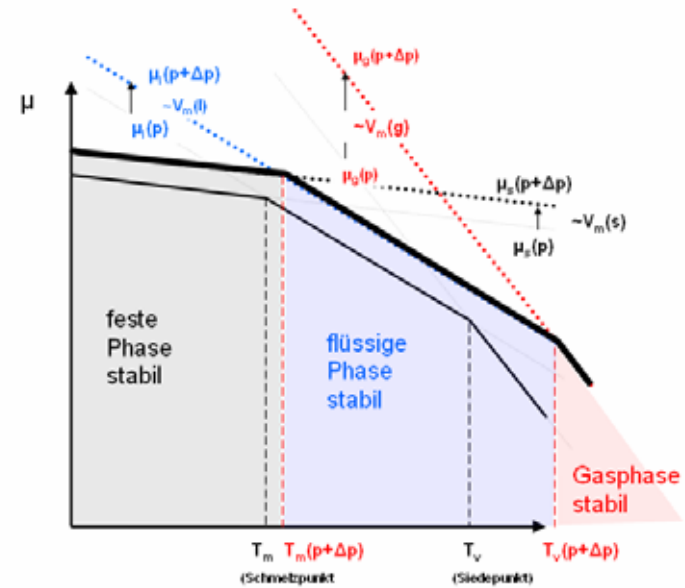


11. Phasengleichgewichte

Phase mit kleinstem μ jeweils am stabilsten !

Gleichgewicht : $\mu_\alpha = \mu_\beta$

(spontane Reaktion: Freie Enthalpie nimmt ab)



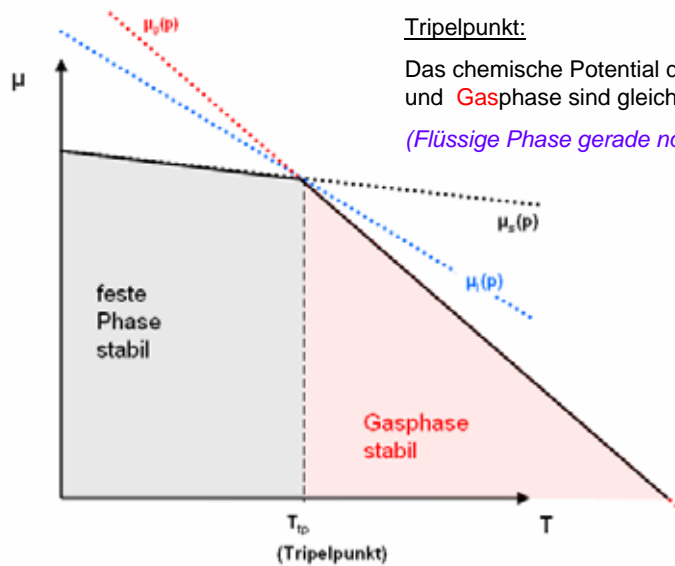
11. Phasengleichgewichte

(bei sinkendem Druck sinkt insbesondere das chemische Potential der Gasphase stark ab, bei einer best. Temperatur und einem best. Druck schneiden sich die drei Linien in einem Punkt, dem Tripelpunkt)

Tripelpunkt:

Das chemische Potential der festen, flüssigen, und Gasphase sind gleich!

(Flüssige Phase gerade noch stabil)



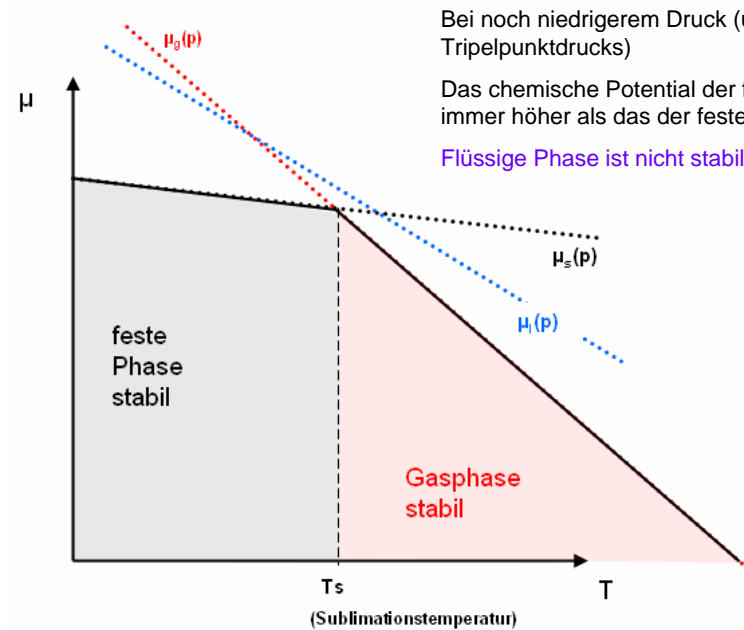
11. Phasengleichgewichte

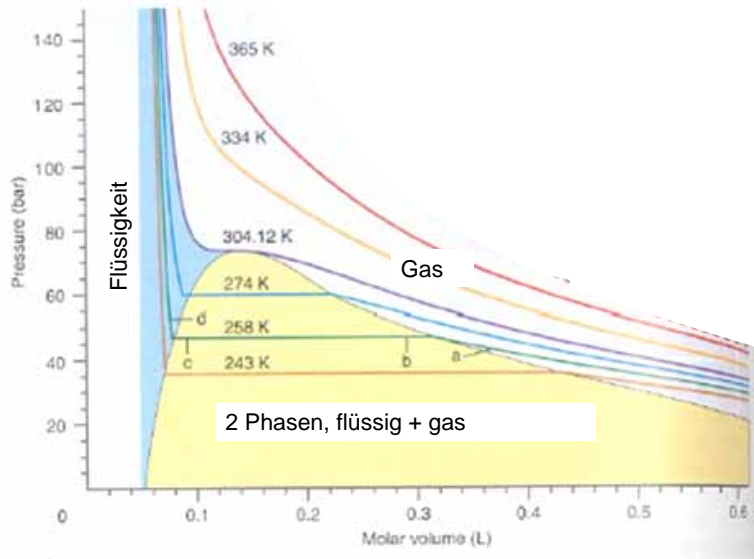
Sublimation:

Bei noch niedrigerem Druck (unterhalb des Tripelpunktdrucks)

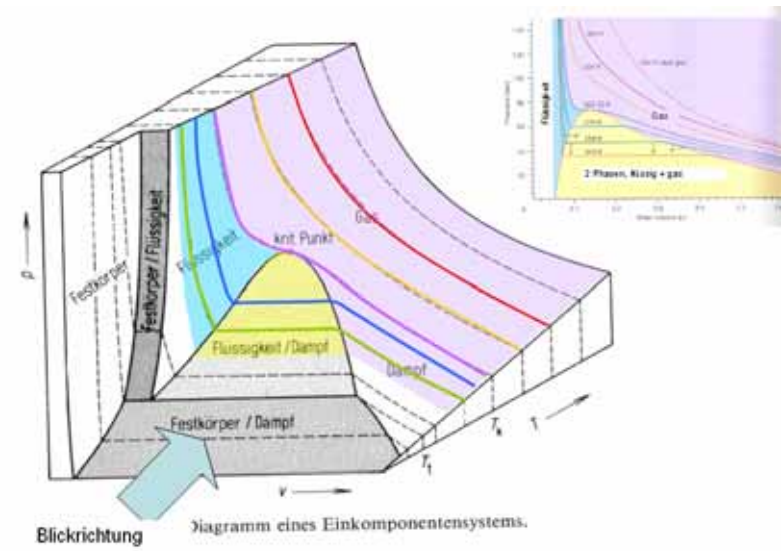
Das chemische Potential der flüssigen Phase ist immer höher als das der festen oder Gasphase

Flüssige Phase ist nicht stabil!





Quelle: Engel/Reid



Quelle: Wedler

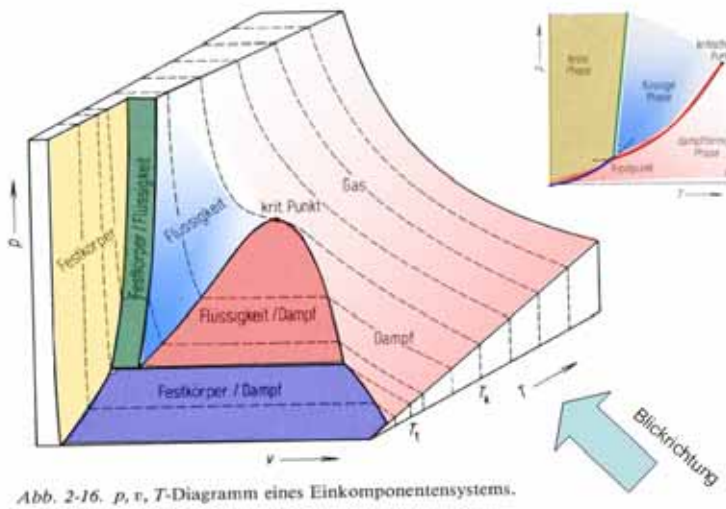
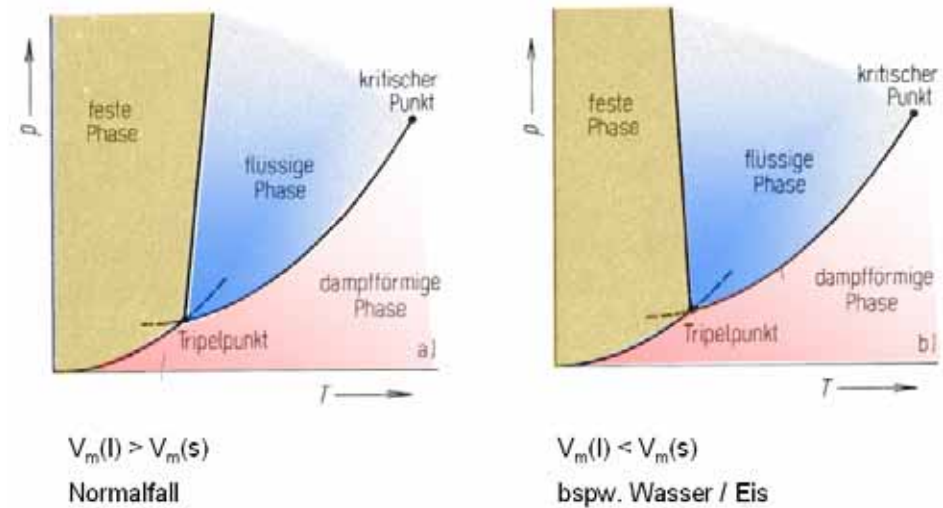


Abb. 2-16. p, v, T -Diagramm eines Einkomponentensystems.

Quelle: Wedler



Quelle: Wedler