Karlsruher Institut für Technologie

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #8

December 19, 2018

Prof. Dr. Florian U. Bernlochner | IETP - KIT

ÜBERBLICK ÜBER DIE VORLESUNG

1. Grundbegriffe und Hauptsätze
2. Das ideale Gas
3. Die kinetische Gastheorie
4. Transportvorgänge
5. Pänomenologische Thermodynamik
6. Thermodynamische Prozesse
7. **Thermodynamische Potentiale**
8. **Reale Gase**
9. Das Plancksche Strahlungsgesetz

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Zusammenfassung der letzten Vorlesung:

Bekannten thermodynamischen Potentiale von Vorlesung 1 - 6:
$U(S, V)$, $S(U, V)$

Experimentell werden oft T & V oder P & T festgehalten. Entsprechend haben wir uns Potentiale hergeleitet, welche solche Systeme beschreiben:

- **freie Energie** $F(T, V, N)$
- **Gibbssche freie Energie** $G(T, P, N)$
- **Enthalpie** $H(S, P, N)$

Strategie: Um ein Potential als eine Funktion einer neuen (sog. konjugierten) Variablen zu finden, Legendre-transformieren wir ein bestehendes Potential entsprechend.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Es ist f Funktion von **zwei unabhängigen** Variablen x und y, mit **vollständigem Differential**

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\mathrm{d}y = p\,\mathrm{d}x + v\,\mathrm{d}y$$

mit $\mathrm{d}f$ konvex in $x \forall y$. Führen neue Funktion $g = f - p\,x$ ein

$$\begin{aligned}\mathrm{d}g &= \mathrm{d}f - p\,\mathrm{d}x - x\,\mathrm{d}p = p\,\mathrm{d}x + v\,\mathrm{d}y - p\,\mathrm{d}x - x\,\mathrm{d}p \\ &= -x\mathrm{d}p + v\mathrm{d}y\end{aligned}$$

mit $x = -\frac{\partial g}{\partial p}$ und $v = \frac{\partial g}{\partial y}$

$\rightarrow$ g Funktion von p und y mit passendem vollständigem Differential.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Z.B. Enthalpie $H(S, P, N)$ haben wir aus **Legendre-Transformation** der inneren Energie $U(S, V, N)$ mit $V \to -P$ bzw. $U \to U + PV$ gefunden:

$$H(S, P, N) = [U + P\,V]\,(S, P, N)$$

- Das Differential hat in der Tat die gewünschte Form

$$\begin{aligned} \mathrm{d}(U + PV) &= \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) \\ &= T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P \\ &= \underbrace{T\,\mathrm{d}S}_{Q_{\mathrm{rev}}} + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N \end{aligned}$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Maxwell-Relationen: folgen aus der **Integrabilitätsbedingung**

Sei $Z(x, y)$ eine Zustandsgröße, x und y die gewählten unabhängigen Zustandsvariablen. Das Vollständiges Differential ist

$$\mathrm{d}Z = X\,\mathrm{d}x + Y\mathrm{d}x \qquad \text{mit} \quad X = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y, \; Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$$

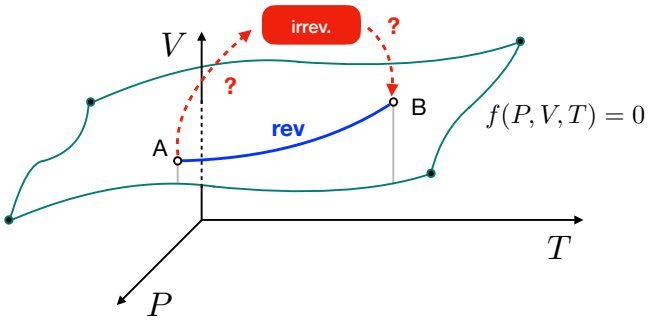
und es muss gelten

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right)_x = \frac{\partial}{\partial x}\left(\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right)_y .$$

Z.B. haben wir damit gezeigt: $\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_S = \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_P$, $\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V$, etc.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Konzept der Mannigfaltigkeit der GG-Zustände: $f(P, V, T)$ beschreibe ein thermodynamisches Potential



→ Irreversible Prozesse verlassen Mannigfaltigkeit (können nicht mit wenigen Parametern beschrieben werden), können aber Endzustände erreichen, welche wieder auf Mannigfaltigkeit landen.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.6 Das thermodyn. Potential Ω

Für unser letztes Potential wollen wir T, V und μ als Variablen haben. Die entsprechende Legendre-Transformation ist $F \to F - \mu N$

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= [F - \mu N](T, V, \mu) \\ &= [U - TS - \mu N](T, V, \mu)\end{aligned}$$

Überprüfen des Differentials ergibt

$$\begin{aligned}\mathrm{d}(F - \mu N) &= \mathrm{d}F - \mathrm{d}(\mu N) \\ &= -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu - \mu\mathrm{d}N \\ &= -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu\end{aligned}$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Wir definieren das grosse Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = [U - TS - \mu N](T, V, \mu)$$
$$\mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$$

mit $\left.\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right|_{V,\mu} = -S, \qquad \left.\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right|_{T,\mu} = -P, \qquad \left.\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right|_{T,V} = -N$

Aus der **Integrabilitätsbedingung** folgt eine weitere **Maxwell-Relation**:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial T} \quad \Rightarrow \quad -\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.7 Das chemische Potential und Homogenität

Bisher haben wir oft ignoriert, dass sich in einem thermodyn. Systeme die Teilchenzahl N ändern kann.

Wir haben das chemische Potential definiert als

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

d.h. μ entspricht der Energieänderung pro hinzugefügtem Teilchen für $S = \text{const}$ und $V = \text{const}$.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Für mehrere Teilchensorten gilt in den diskutierten Potentialen

$$\mu \, \mathrm{d}N \to \sum_i \mu_i \, \mathrm{d}N_i \, ,$$

und entsprechend

$$U(S,V,N) = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \,\mathrm{d}N_i$$

$$H(S,P,N) = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \,\mathrm{d}N_i$$

$$F(T,V,N) = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \,\mathrm{d}N_i$$

$$G(T,P,N) = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \,\mathrm{d}N_i$$

$$\Omega(T,V,\mu) = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - \sum_i N_i \mathrm{d}\mu_i$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Eine Funktion $f(x_1, \ldots, x_n)$ heisst homogen der Ordnung k falls

$$f(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \ldots, x_n)$$

Sei $k = 1$ und f homogen erster Ordnung. Dann ist

$$f(x_1, \ldots, x_n) = \sum_i^n \left.\frac{\partial f}{\partial x_i}\right|_{x_j \neq x_i} \cdot x_i$$

Herleitung: Wir leiten f nach λ ab und setzen $\lambda = 1$, i.e. vereinfacht für $f(x)$

$$f(x) = \left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} f(\lambda x)\right|_{\lambda=1}$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die Funktion $U(S, V, N)$ ist homogen erster Ordnung, i.e. für

$$\left.\begin{array}{c} S \to \lambda S \\ V \to \lambda V \\ N_{(j)} \to \lambda N_{(j)} \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad U \to \lambda U$$

Wir folgern:

$$\begin{aligned} U &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} \left(U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \right)_{\lambda=1} \\ &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} \left(\lambda\, T\, S - \lambda\, P\, V + \lambda\, \mu N \right)_{\lambda=1} \\ &= TS - PV + \mu N \end{aligned}$$

Alle thermodynamischen Potentiale: homogon erster Ordnung (ohne Beweis)

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Zum Beispiel: Gibbsche freie Energie

$$
\begin{aligned}
G(T,P,N) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left(G(T,P,\lambda N)\right)_{\lambda=1} \\
&= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left(-S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \lambda\,\mu\,\mathrm{d}N\right)_{\lambda=1} \\
&= \mu\,\mathrm{d}N
\end{aligned}
$$

Interessant! Demnach ist $-S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P = 0$!?

Mit ähnlichen Rechnungen finden wir für die anderen Potentiale:

$$
\begin{aligned}
F &= -P\,V + \mu\,N\,, \\
H &= T\,S + \mu\,N\,, \\
\Omega &= -P\,V\,.
\end{aligned}
$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Alternative Herleitung von $-S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P = 0$:

Das **vollständige Differential** von $U = TS - PV + \mu N$ ist

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N + N\,\mathrm{d}\mu$$

allerdings wissen wir auch, dass

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$$

Subtraktion ergibt die Gibbs-Duhem Gleichung:

$$0 = S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P + N\,\mathrm{d}\mu$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.8 Zusammenfassung Maxwell-Relationen

Aus den **Integrationsbedingungen** der thermodyn. Potentiale folgt:

- $U(S,V)$: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
- $H(S,P)$: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
- $F(T,V)$: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
- $G(T,P)$: $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Beispiel: Zustandsgleichungen

- kalorische: $U(T,V) = n\,c_V\,T$
- thermische: $P(T,V) = \frac{n\,R\,T}{V}$

Kann man aus dem allg. Gasgesetz auf die Form der inneren Energie herleiten?

Wir betrachten

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S &= \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V\right) \\ &= \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + P\,\mathrm{d}V\right). \end{aligned}$$

Es gilt aber auch

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V.$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Der Vergleich der $\mathrm{d}V$-Terme ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \mathrel{\widehat{=}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

wobei wir für $\mathrel{\widehat{=}}$ die **Maxwell-Relation** der freien Energie F benutzt haben.

Es folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

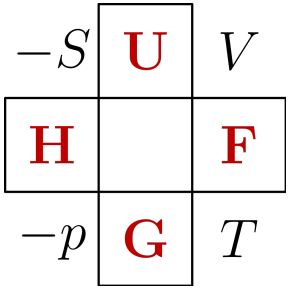
Für das ideale Gasgesetz $P(T, V) = \frac{nRT}{V}$ folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{und damit} \qquad \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = n c_v \, \mathrm{d}T$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.9 Wie soll ich mir das merken?

Guggenheim-Quadrat to the rescue:



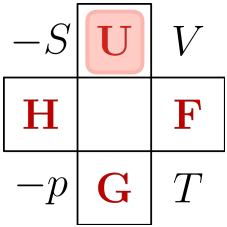
Merksätze:

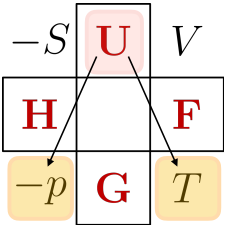
- **U**nheimlich **v**iele **F**orscher **t**rinken **g**erne **P**ils **h**interm **S**chreibtisch.
- **SUV-F**ahrer **t**ragen **g**erne **p**inke **H**emden.

Die **linken Ecken**, erhalten ein $-$ Zeichen

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Herleitung von dU = ?

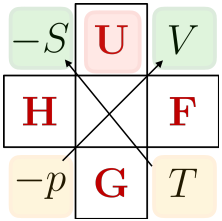




dU = [Vorfaktor] $\times$ [Differential]
$+$ [Vorfaktor] $\times$ [Differential]

dU = $-$ P $\times$ [Differential]
$+$ T $\times$ [Differential]

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

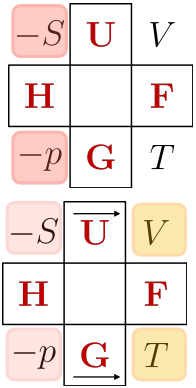


$$\mathrm{d}U = -P \times \mathrm{d}V + T \times \mathrm{d}S$$

Bei den Differentialen ignorieren wir die Vorzeichen

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

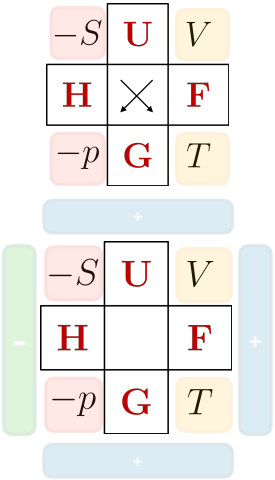
Herleitung der Maxwell-Relationen, z.B. $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$



$$?\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_? = ?$$

$$?\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_? = ?\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_?$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE



$$?\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = ?\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

8. REALE GASE

8.1. Van-der-Waalsche Zustandsgleichung

Bisher haben wir immer **ideale** Gase betrachtet.

Für solche gilt: $P\,V = n\,R\,T$ (→ Vorlesung 2)

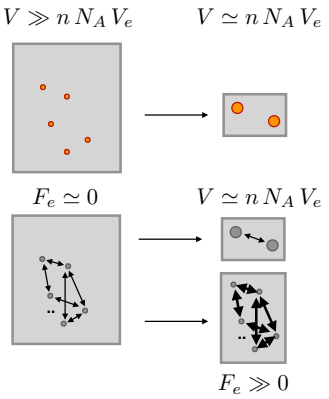
Welche Annahmen wurden gemacht?

- **verschwindendes** Eigenvolumen der Gasteilchen und
- **verschwindende** Wechselwirkung der Gasteilchen

  i.e. keine anziehenden und abstossenden Kräfte zwischen den Gasteilchen

8. REALE GASE

Wann sind diese Annahmen problematisch?



- Wenn Eigenvolumen **aller** Gasteilchen nicht vernachlässigbar klein ist: $V \simeq n\,N_A\,V_e$

  mit V_e dem Eigenvolumen eines einzelnen Gasteilchens.

- Wenn Kräfte zwischen Teilchen **groß** wird **oder** Volumenstücke am Rand relativ zum Gesamtvolumen groß werden.

8. REALE GASE

Johannes Diderik Van der Waals
(1837 - 1923)

Hauptarbeit hierzu in seiner Dissertation über ”Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes”

8. REALE GASE

1. Modifikation: Beitrag des **Eigenvolumens**:

Das **eigentliche Gasvolumen** ist kleiner als das **Volumen** seines **Behältnisses**

Ansatz: ziehe Beitrag des Eigenvolumens ab:

$$V \to V - n\,b$$

mit b einem Term, welcher von V_e abhängt. Das Gasgesetz wird damit zu

$$P\,(V - n\,b) = n\,R\,T$$

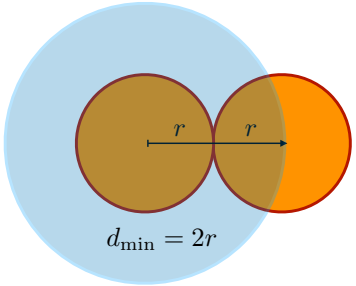
Wie berechnet man b?

8. REALE GASE

Das ausgeschlossene Volumen umfasst **nicht nur Eigenvolumen** der betrachteten Gasteilchen

$\rightarrow$ Wir werden gleich zeigen, dass das tatsächliche absorbierte Volumen pro Teilchen $4 \times V_e$ ist.

Jedes Teilchen ist umgeben von einer Sphäre von Radius $d = 2r$, welche nicht vom Zentrum anderer Teilchen eingenommen werden kann:



- Das verbotene Volumen für zwei Teilchen ist dann

  $2\,b' = \frac{4\pi}{3}\, d_{\min}^3 = 8 \times \frac{4\pi}{3}\, r^3$

$\rightarrow$ bzw. $b = b' N_A = 4 \times V_e$

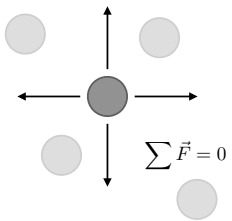
8. REALE GASE

2. Modifikation: Kraft zwischen Gasteilchen

Ansatz: **kurzreichweitige** anziehende Wechselwirkung $\rightarrow$ nur nähere Nachbaren tragen bei.

Konsequenz:

Gasteilchen im Volumen

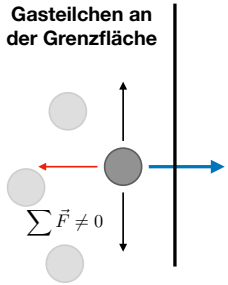


Gas näherungsweise homogen
$\rightarrow$ Kräfte heben sich im Mittel auf

$$\sum \vec{F} = 0$$

8. REALE GASE

Was passiert aber an den Grenzflächen?



Die Kräfte heben sich **nicht** auf

$$\vec{F}_{\text{tot}} = \vec{F} + \vec{F}_{\text{a}}$$

bzw.

$$F_{\text{tot}} = F - F_{\text{a}}$$

$\Rightarrow$ Der gemessene Druck $P = \frac{F_{\text{tot}}}{A}$ wird verkleinert!

8. REALE GASE

Die Kraft, welche ein Gasteilchen in das Behältnis zieht ist proportional zu

$$C = \frac{n \times N_A}{V},$$

denn $n \times N_A$ geteilt durch sein Volumen = Durchschnittliche Anzahl Moleküle pro Volumenelement.

Die Anzahl Gasteilchen an den Grenzflächen ist auch proportional zu C.

$\Rightarrow$ der gemessene Druck P nimmt ab um:

$$a' C^2 = a' n^2 \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 = a \frac{n^2}{V^2}$$

mit $a = a' N_A^2 \rightarrow$ Maß für durchschnittliche Anziehung zwischen Teilchen.

$\Rightarrow$ D.h. der **eigentliche Druck** des Gases wäre $P + a \frac{n^2}{V^2}$.

8. REALE GASE

Dies führt uns zur Van-der-Waals-Gleichung für reale Gase:

$$\left(P + a\,\frac{n^2}{V^2}\right)(V - n\,b) = n\,R\,T$$

mit

a: Kohäsionsdruckparameter mit Einheiten $[\frac{\text{Atm}\times\text{m}^6}{\text{mol}^2}]$

b: Kovolumen mit Einheiten $[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}]$

Die Werte von a und b werden experimentell oder durch Simulationen bestimmt.

8. REALE GASE

Typische (gemessene) Werte von *a* und *b*: Quelle: Wikipedia

Van-der-Waals-Konstanten in der Gasphase

Gas	Kohäsionsdruck a in $(kPa \cdot dm^6)/mol^2$ $= 10^{-3} \cdot (Pa \cdot m^6)/mol^2$ $= 10^{-3} \cdot (J \cdot m^3)/mol^2$	Kovolumen b in cm^3/mol $= 10^{-6} \cdot m^3/mol$
Ammoniak (NH_3)	422,4	37,1
Argon (Ar)	136,3	32,2
Benzol (C_6H_6)	52,74	304,3
Chlor (Cl_2)	657,4	56,2
Decan ($C_{10}H_{22}$)	37,88	237,4
Helium (He)	3,45	23,7
Kohlendioxid (CO_2)	363,7	42,7
Luft (80 % N_2, 20 % O_2)	135,8	36,4
Methan (CH_4)	225	42,8
Neon (Ne)	21,3	17,1
Octan (C_8H_{18})	18,82	119,3
Sauerstoff (O_2)	137,8	31,8
Stickstoff (N_2)	140,8	39,1
Wasser (H_2O)	557,29	31
Wasserstoff (H_2)[1]	24,7	26,6

8. REALE GASE

Wie verhält sich nun z.B. die Innere Energie? Verbinden Relation von **Folie 18**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

mit der nach P aufgelösten VdW-Gleichung:

$$P = \frac{R\,T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

mit dem molaren Volumen $V_m = \frac{V}{n}$.

$\Rightarrow$ Es ist dann $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$ und damit $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} = a\,\frac{n^2}{V^2}$

8. REALE GASE

Damit folgt für

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \\ &= n\,c_v\,\mathrm{d}T + a\,\frac{n^2}{V^2}\,\mathrm{d}V \end{aligned}$$

Wir erhalten für die Innere Energie

$$U(T,V) = n\,c_v\,T - a\frac{n^2}{V}$$

mit $c_v = \frac{f}{2}R$ und f der Anzahl Freiheitsgrade des Gases.

8. REALE GASE

8.2 Graphischer Verlauf von $P(V)$

Es ist

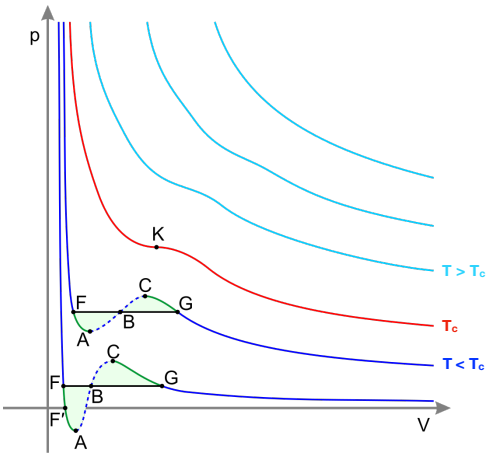
$$P_{\mathrm{vdw}} = P(V) = \frac{R\,T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \qquad ; V_m = \frac{V}{n}$$

Voranalyse:

- Für große T erwarten wir, dass Kovolumen und Binnendruck vernachlässigbar sind, $P_{\mathrm{vdw}} \to P_{\mathrm{ideal}}$, bzw. $PV \simeq n\,R\,T$
- kleine $T \to$ hier wird es interessant. Anziehende Kraft (Binnendruck) versus kinetische Energie des Gases.

8. REALE GASE

Isotherme ($T =$ konst.) mit der Van-der-Waals-Konstruktion:



$T > T_c$: $PV \approx nRT$

T_c: kritische Temperatur

$T < T_c$: Maxima (A) und Minima (C) treten auf

$\rightarrow$ Bereich mit $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$!

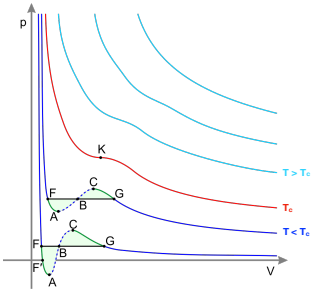
8. REALE GASE

8.3 Kritische Temperatur und Phasenumwandlung

Analyse:

- Bei $T > T_c$ ist $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$

Keine Bereiche existieren wo bei konstantem Druck das Volumen variiert und die Temperatur gleich bleibt



$\rightarrow$ **Keine Phasenübergänge**

- Bei $T = T_c$: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$; $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

Auflösen des Gleichungssystems ergibt:

$$T_c = \frac{8}{27\,b\,R}; P_c = \frac{a}{27b^2}; V_c = 3b$$

8. REALE GASE

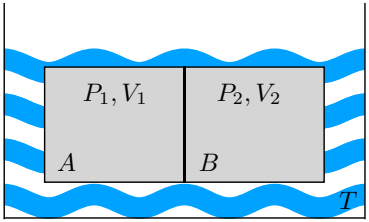
Einige Beispiele für die kritische Temperatur:

- He: $T_c = 5.2$ K
- H_2: $T_c = 33.2$ K
- N_2: $T_c = 126$ K
- O_2: $T_c = 154.3$ K
- CO_2: $T_c = 304.1$ K
- H_2O: $T_c = 647.3$ K = 374.1 °C

Nur **unter** diesen Temperaturen kann ein Phasenübergang stattfinden, i.e. können diese Gase verflüssigt werden.

8. REALE GASE

Gedanken-Experiment zur Phasenumwandlung: $T = \text{konst.}$, $V = V_1 + V_2 = \text{konst.}$



- Es sei $P_1 = P_2$ und das reale Gas sei im Bereich wo $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$
- Eine **Druckschwankung** erzeuge eine kleine Wandverschiebung

$\rightarrow$ $P_1 > P_2 \Rightarrow V_1 > V_2$

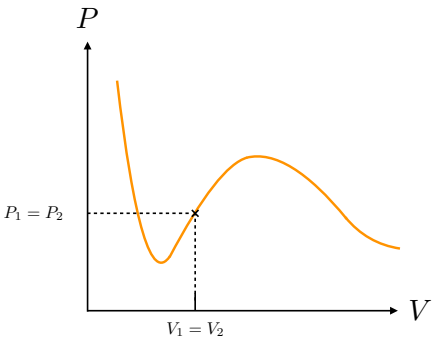
In einem idealen Gas oder im einem realen Gas mit $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ würde das System relaxieren.

Aber wegen $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ wächst die Druckdifferenz!

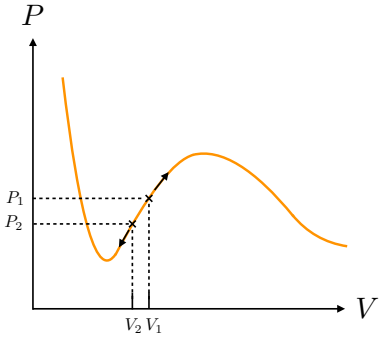
8. REALE GASE

Situation im *P*-*V*-Diagramm:

Ausgangssituation:



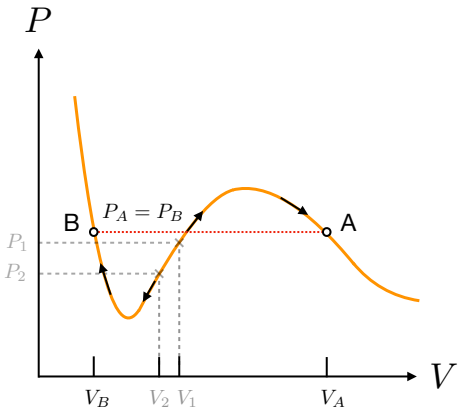
Druckschwankung:



Das Volumen von *A* wächst und das Volumen von *B* sinkt bis wieder $P_A = P_B$ herrscht.

8. REALE GASE

Endsituation:



Folgerungen:

- Gas mit kleinerem Endvolumen (B) hat sich spontan verflüssigt
- Ohne Trennwand: **Teilchenaustausch** zwischen koexistierenden Phasen

$\rightarrow$ Gleichgewichtsdruck P_0 stellt sich ein

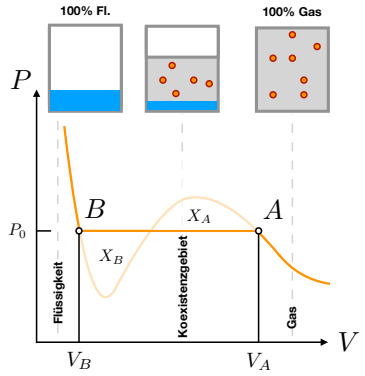
$\widehat{=}$ **Dampfdruck der Flüssigkeit**

Aber: Zustände von $P(V)$ mit Bereichen $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ existieren in realen Systemen nicht.

8. REALE GASE

Für reale Systeme sieht das P-V-Diagramm deshalb wie folgt aus:

$T = \text{konst.}$



Welcher Druck P_0 stellt sich ein?

Forderung: Prozesse laufen immer noch reversibel ab!

$\rightarrow$ Betrachte **Kreisprozess** entlang Kurve $A \rightarrow B$ und zurück entlang Gerade $B \rightarrow A$

$\widehat{=}$ keine Arbeit wird geleistet / verbraucht

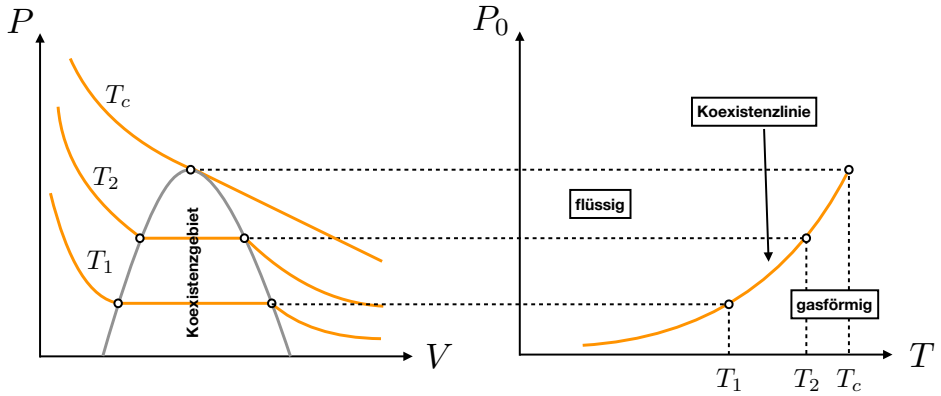
$$W_{BA} = \int_{V_B}^{V_A} P(V)\,\mathrm{d}V = P_0\,(V_A - V_B) \stackrel{!}{=} -W_{AB}$$

Äquivalent: Fläche $X_A = X_B$ (Maxwell-Konstruktion)

8. REALE GASE

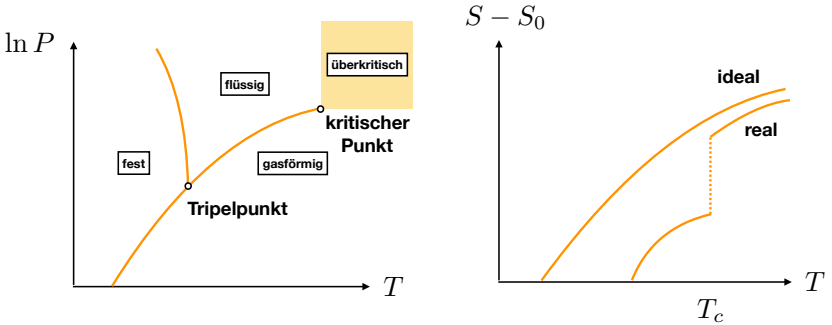
8.4 Dampfdruckkurven und Phasendiagramme

Man stellt deshalb die P-V-Kurven von realen Gasen oft nach der Maxwell-Konstruktion dar:



8. REALE GASE

Alternativ zeichnet man ein **Phasendiagramm**:



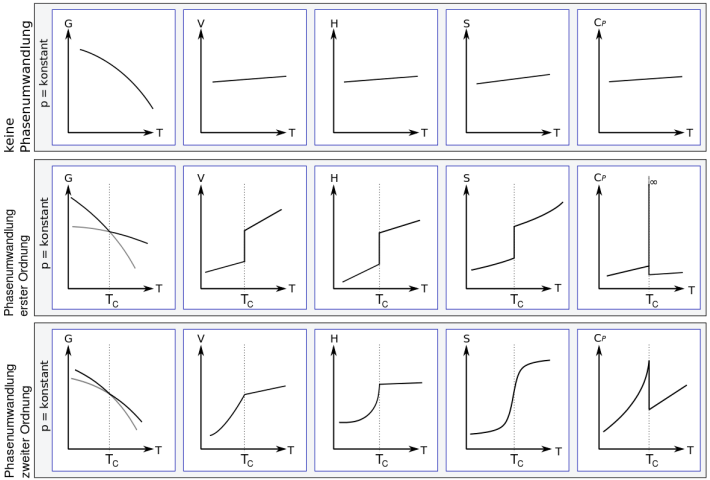
Phasenübergänge meist mit sprunghaften Änderungen der Entropie verknüpft

→ Sprung: **Phasenübergang 1. Ordnung**

Messbar durch Änderung der latenten Wärme: $Q_L = T\,\Delta S$

8. REALE GASE

Einfluss auf andere thermodynamische Potentiale / Größen:



7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE & 8. REALE GASE

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Wie haben wir die Gibbs-Duhem Gleichung hergeleitet? Diskutieren sie explizit den Zusammenhang zwischen homogenen Funktionen, unserem Integrationstrick ($f(x) = \partial_\lambda f(\lambda x)|_{\lambda=1}$) und dem gefundenen Resultat für die Gibbssche freie Energie
- Welche zwei Modifikationen hat Van-der-Waals in das ideale Gasgesetz eingebracht? Warum reduziert sich bei einer anziehenden Kraft der Aussendruck?
- Angenommen wir hätten ein Ionengas (i.e. netto eine abstossende Kraft). Wie müssten sie die VdW-Gleichung modifizieren?
- Was ist die Maxwell-Konstruktion und wie modifiziert sie P-V-Diagramme?