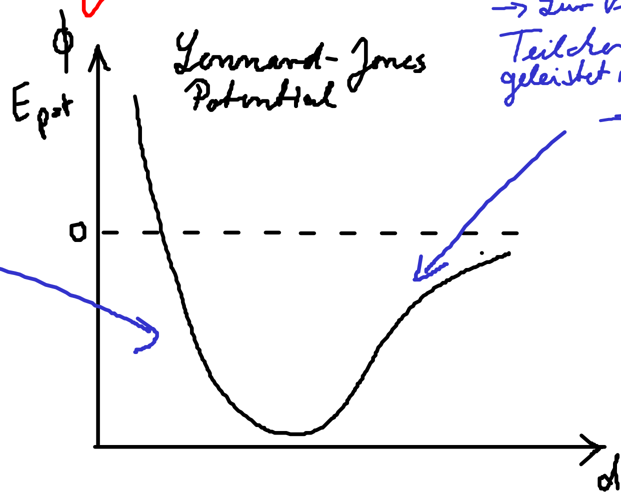
μ kann < 0 oder > 0 sein!

dh: Erwärmung oder Abkühlung bei Expansion des realen Gases

Molekulare Deutung

Teilchen stoßen sich ab → werden schneller, wenn sie sich von einander weg bewegen → Gas erwärmt sich



Teilchen ziehen sich an → zur Vergrößerung des Teilchenabstandes muß Arbeit geleistet werden → Gas kühlt ab

Welcher Effekt überwiegt hängt von p + T ab

aus $\mu = -\frac{1}{c_p}\left\{T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m\right\}$ und vdW Gleichung: $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b) = RT$

ergibt sich: $$\boxed{\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}}$$ Nicht exakt! Näherung

$\Rightarrow \mu > 0$ (Abkühlen bei Expansion) wenn $\frac{2a}{RT} > b$

und $\mu < 0$ (Erwärmen bei Expansion) wenn $\frac{2a}{RT} < b$

damit ist die Inversionstemperatur ($\mu = 0$) $$\boxed{T_I = \frac{2a}{Rb}}$$

also:

$\left.\begin{array}{l}\text{kleines Kovolumen } b \rightarrow \\ \text{(großer Binnendruck } a) \\ \text{große Anziehungskräfte} \rightarrow\end{array}\right\}$ großes T_i

Bsp H_2: $a = 0{,}2509 \frac{L^2 bar}{mol^2}$ $\Rightarrow T_I = 227\,K$

$b = 2{,}661 \cdot 10^{-2}\,L/mol$ (exp. $T_I = 202\,K$)

He: $a = 0{,}03503 \frac{L^2 bar}{mol^2}$ $\Rightarrow T_I = 36\,K$

$b = 2{,}37 \cdot 10^{-2}\,L/mol$ (exp. $T_I = 40\,K$)

Aus $\mu = -\frac{1}{c_p}\left\{T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m\right\}$ und vdW Gleichung: $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b) = RT$

ergibt sich: $\boxed{\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}}$ Nicht exakt! Näherung.

$\Rightarrow \mu > 0$ (Abkühlen bei Expansion) wenn $\frac{2a}{RT} > b$

und $\mu < 0$ (Erwärmen bei Expansion) wenn $\frac{2a}{RT} < b$

damit ist die Inversionstemperatur

($\mu = 0$) $\boxed{T_I = \frac{2a}{Rb}}$

also:

kleines Kovolumen b →
(großer Binnendruck a)
große Anziehungskräfte →

} großes T_i

Bsp H_2: $a = 0{,}2509\ \frac{L^2 bar}{mol^2}$ $\Rightarrow T_I = 227\,K$

$b = 2{,}661 \cdot 10^{-2}\ L/mol$ (exp. $T_I = 202\,K$)

He: $a = 0{,}03503\ \frac{L^2 bar}{mol^2}$ $\Rightarrow T_I = 36\,K$

$b = 2{,}37 \cdot 10^{-2}\ L/mol$ (exp. $T_I = 40\,K$)

2. HS der TD

Durch Expansionsprozesse (isotherm / adiabatisch) kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden → Volumenarbeit des Gases
Nachteil: nicht zyklisch

Zyklisch:

z.B. Dampfmaschine (Mitte 18 Jh)

Dampf ($p \sim 100$ bar, 500°C) treibt Kolben nach außen, kühlt dabei ab, wird durch Ventil zum kühlen geleitet, kondensiert, und wird in Behälter zurück gepumpt.

Carnot-Prozess

Prototyp der zyklischen Wärmekraftmaschinen (WKM)

periodisch arbeitende Maschinen zur Umwandlung von therm. in mechanische Energie

nach 1. HS wäre eine vollständige Umwandlung erlaubt. ist aber nicht möglich!

Einschränkung des 1. HS durch 2. HS

1. Formulierung des 2. HS

Eine period. arbeitende Maschine, die nur mech. Arbeit unter Abkühlung eines Wärmereservoirs verrichtet ist unmöglich!

Perpetuum mobile 2. Art ist unmöglich!

Definition der Entropie S

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

$\boxed{\Delta S = 0}$ für reversible Prozesse
(S_{ges} somit konst)

reversibel $A \rightleftarrows B$ Umkehrung möglich

irreversibel $A \longrightarrow B$ Spontaner Prozess für $S > 0$, ohne Umkehr

Bedingung für reversible Prozesse

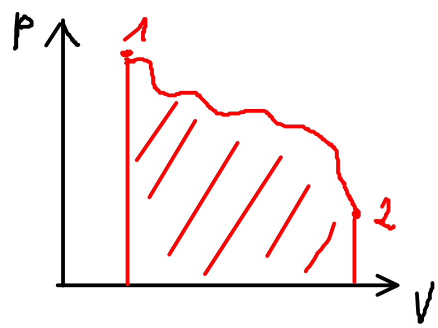
$\rightarrow$ keinerlei Reibung

$\rightarrow$ kein ΔT, Δn oder Δp Gradient

Praktisch <u>nicht</u> durchführbar, aber jeder Prozess kann durch eine Reihe reversibler Ersatzprozesse beschrieben werden.

Arbeit im pV-Diagramm:

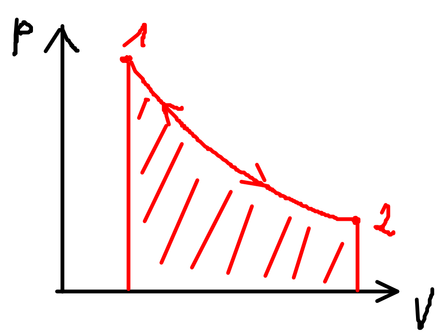
generell:



$$dW = p \cdot dV$$

$$W = \int_1^2 dW = -\int_1^2 p\,dV \quad \text{(wegabhängig)}$$

reversibel:



geleistete Arbeit $1 \rightarrow 2$ ΔW_A

$\hat{=}$ $=$

aufgenommene Arbeit $2 \rightarrow 1$ ΔW_B