

makroskopische Betrachtung

Makrozustand $\hat{=}$ Gesamteigenschaften des Systems

Interessant v.a.: Änderung der Entropie

S ist (wie n, p, V, T) Zustandsfkt

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} \quad [S] = J/K$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

dQ_{rev} : während rev Zf ausgetauschte
Wärmemenge

nur S -Differenzen sind definiert. S ist (wie E_{pot}) nur bis auf eine willkürlich addierte Konstante definiert

Absolute Eichung erfolgt mit 3. HS (definiert $S=0$)

Erläuterung der makroskopischen Def von S :

Therm. Wirkungsgrad:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{Carnot}$$

< irreversible Prozesse
= reversible Prozesse

3. HS der Thermodynamik

Erinnerung: Leistungszahl einer Wärmepumpe: $\epsilon_{WP} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{T_K}{T_W - T_K}$
dh: $T \rightarrow 0 \Rightarrow \epsilon_{WP} \rightarrow 0$

\Rightarrow Die Arbeit die man nutzt um ein Reservoir abzukühlen wird immer weniger effektiv, je kälter das Reservoir ist.

zB $T_K = 10^{-3} \text{K}, T_W = 1 \text{K} \Rightarrow \epsilon = 0,001 \Rightarrow 1 \text{kJ Energie bringt } 1 \text{J Kühlung}$

→ mit endlich vielen Schritten kann der absolute Nullpunkt nicht erreicht werden (3. HS 1. Version)

der absolute Nullpunkt ist nicht erreichbar!

tieftste bisher erreichte Labortemperatur $\approx 5 \cdot 10^{-8} \text{K}$

W Nernst: Entropieänderungen (Reaktions entropie ΔS) bei Reaktionen zwischen reinen kristallinen Festkörpern streben bei Annäherungen an den absoluten Nullpunkt gegen Null

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Nernst'sches Wärmetheorem
3. HS 2. Version

Planck's Erweiterung:

da $\Delta S = \sum_i^k \nu_i s_i$ folgt $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_i^k \nu_i s_i = 0$ \forall Reaktionen

Das kann nur gelten, wenn die molaren Entropien aller Stoffe beim absoluten Nullpunkt = 0 sind (oder zumindest gleich sind)

Postulat: die Entropie ideal kristallisierter, reiner Festkörper ist am absoluten Nullpunkt = 0

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{\text{ideal FK}} = 0$$

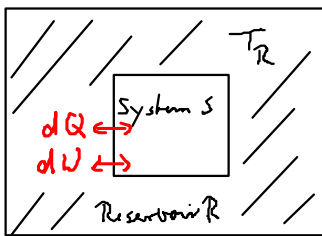
Freie Energie und freie Enthalpie

abgeschlossenes System: $\Delta R = 0 \rightarrow S$ ist ausreichend für die Beschreibung des System-GG (Stabilität des Systems)

nicht abgeschlossenes System: zusätzlich müssen innere Energie ($\Delta R \neq 0$) bzw. Enthalpie ($\Delta H \neq 0$) berücksichtigt werden
 \rightarrow freie Energie bzw. freie Enthalpie

Betrachte ein allgem. abgeschlossenes System.

Prozess (ZÄ) im Thermostat (Reservoir) mit großer Wärmekapazität (also $\Delta T_R = 0$)



$$dS_{ges} = dS_R + dS_S$$

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

$$dQ_R = -dQ_S$$

Clausius'sche Ungleichung:

$$dS - \frac{dQ_S}{T} \geq 0$$

† beliebigem ZÄ

Zur Betrachtung des System für 2 Fälle:

a) isochor ($dV=0$)

b) isobar ($dp=0$)

für a)
isochor

$$dQ_S|_v = dR_S$$

\rightarrow

$$dS_S - \frac{dR_S}{T} \geq 0$$

bzw

$$T dS_S \geq dR_S$$

bzw

$$dS|_{n,v} \geq 0$$

$$dR|_{S,v} \leq 0$$

Bedeutung:

Kriterium für Freiwilligkeit von ZÄ

für b)
isobar

$$dQ_s|_p = dH_s \rightarrow$$

$$dS_s - \frac{dH_s}{T} \geq 0$$

$$\text{bzw } T dS_s \geq dH_s$$

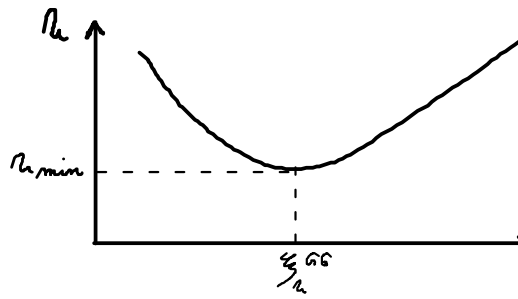
bzw

$$dS|_{H,p} \geq 0$$

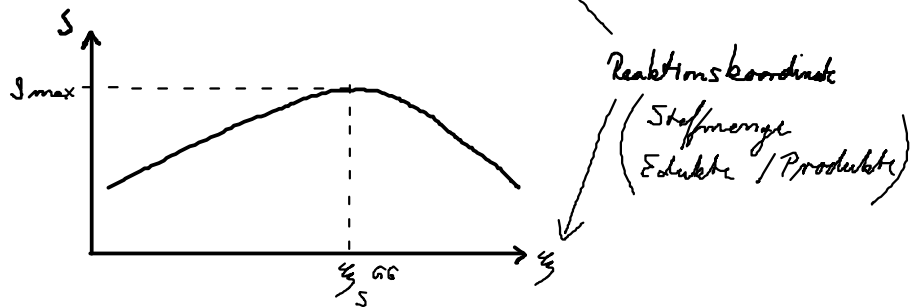
$$dH|_{S,p} \leq 0$$

Wir sehen: es gibt 2 "widerstrebende" Tendenzen für die Triebkraft von freiwilligen Prozessen in einem System!

1) System strebt
Minimum von R, H an



und 2) System strebt
Maximum von S an



$\xi_{H, min}$ muss nicht gleich $\xi_{S, max}$ sein!

Achtung: Obige Erkenntnis (Zustand strebt min R/H und max S an) ist korrekte Sichtweise nur bei Beschränkung auf ein System!

Die molekular wichtige Größe für ein abgeschlossenes Gesamtsystem ist alleine die Entropie S es gilt weiterhin $dS_{ges} \geq 0$ z. HS

Im System: ξ_a^{GG} muß nicht gleich ξ_s^{GG} sein!

kann durch neue energetische Zustandsvariablen berücksichtigt werden

Def

$U = Q + W$	innere Energie
$H = U + pV$	Enthalpie
$(\neq) A = U - TS$	freie Energie
$G = H - TS$	freie Enthalpie

für freiwillige, spontane Prozesse gilt:

$$dU \leq 0 \quad \text{für } V, S = \text{const}$$

$$dH \leq 0 \quad \text{für } p, S = \text{const}$$

$$dA \leq 0 \quad \text{für } V, T = \text{const}$$

$$dG \leq 0 \quad \text{für } p, T = \text{const}$$

exotherm

exergonisch

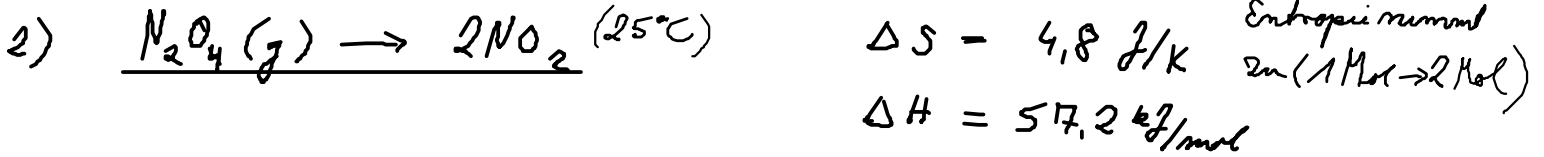
Überlegungen zur Bedeutung von G:

- Auch endotherme Reaktionen ($\Delta H > 0$) laufen freiwillig ab, wenn $T \cdot \Delta S > \Delta H$!
- im GG gilt $\Delta G = 0$ (Triebkraft = 0)
- höhere T \rightarrow GG verschiebt sich zum GG punkt der Entropie (max S)
- tiefere T \rightarrow GG verschiebt sich zum GG punkt der Enthalpie / Energie (min H / U_2)

Beispiele:

1) Freiwillige endotherme Reaktionen

$$G = H - TS \quad || \quad \Delta H_s > 0 \quad \Delta G_s < 0 \rightarrow T\Delta S_s > \Delta H_s$$
$$\Delta S_s > \frac{\Delta H_s}{T} = -\Delta S_R \rightarrow \Delta S_G > 0$$



$$\Delta G = 57 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 4,8 \text{ J/K} = +56 \text{ kJ}$$

\rightarrow Reaktion läuft nicht ab (nicht vollständig ca 10%)

Erst durch Erhöhung der Temp können ΔR negativ werden!



$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = -272 \text{ J/K} < 0 \\ \Delta H = -224 \text{ kJ/mol} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Entropie} \\ \text{wird erniedrigt} \end{array} \rightarrow \Delta G = -743 \text{ kJ}$$

exotherm *freiwillig*

4) Spontane Kristallisation

$$\Delta S_G = \underbrace{\Delta S_R}_{-\frac{\Delta H_m}{T}} + \Delta S_s$$

\leftarrow aus reversiblen Ersatzprozessen berechenbar < 0 für fl \rightarrow f

Schmelzenthalpie

$> 0 \rightarrow$ dadurch wird Prozess erlaubt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

freiwillig wenn $(\Delta G < 0)$

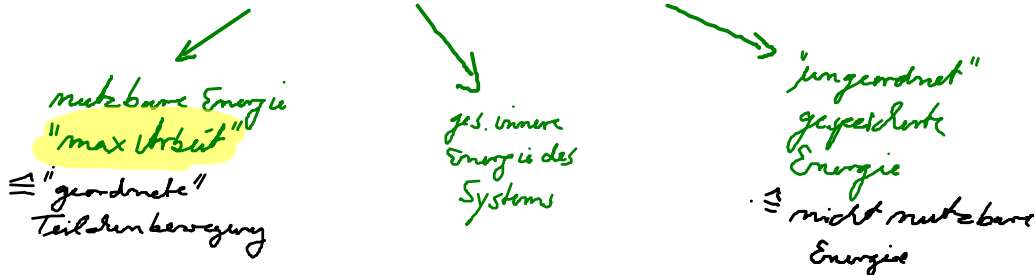
1) $\Delta S_s \geq 0$

oder 2) $\Delta H_s < 0$ (exotherm)

$$\Delta H < -T\Delta S$$

Interpretation von A:

$$A = \mu - TS$$



maximale am System geleistete rev. Arbeit bei isothermen Prozessen

Interpretation von G: $T, p = \text{const}$

$$\begin{aligned}
 d\mu &= dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}} \\
 &= TdS + dW_{\text{rev}} \\
 &= TdS - pdV + dW_{\text{mv}}
 \end{aligned}$$

Aufteilung der rev. Arbeit W_{rev} in
 Volumenarbeit und andere Arbeit
 W_{mv} (nicht Volumenarbeit)
 (z.B. elektr. → galvanische Zelle)

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \underbrace{d\mu + pdV}_{dH} &= TdS + dW_{\text{mv}} \\
 \underbrace{dH - TdS}_{dG} &= dW_{\text{mv}} \\
 dG &= dW_{\text{mv}}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = dW_{\text{mv}}}$$

maximale rev. Nicht-Volumenarbeit bei isothermen, isobaren Prozessen

4 TD Funktionen, die eine Energie darstellen

Zusammenhänge:

$$\text{1HS } dQ = dU + dW$$

Betrachte geschlossene Systeme
rev. Prozesse
nur Volumenarbeit

$$1) \quad dU = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$2) \quad H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV)$$

$$dH = dU + Vdp + pdV$$

$$dH = TdS - \cancel{pdV} + Vdp + \cancel{pdV}$$

$$dH = TdS + Vdp$$

analog

$$3) \quad dA = -SdT - pdV$$

$$4) \quad dG = -SdT + Vdp$$

4 charakteristische Funktionen

Hilfreich: Juggenheimschema

(Siehe Folien auf meiner Website)

Thermodynamische Potentiale

$$U = U(S, V) \quad \text{partielle Ableitung}$$

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

(Fundamentalgleichung)

$$H = H(S, p)$$

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

$$A = A(T, V)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV = -S dT - p dV$$

$$G = G(T, p)$$

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

⇒

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \leftarrow \text{rein TD Definition von } T$$

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

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

G, H, A, Ω sind Zustandsfunktionen \rightarrow die Differentiale $dG, dH, dA, d\Omega$ sind vollständig

allg.:
 $\rightarrow df = g(x,y) dx + h(x,y) dy$
 ist genau dann ein totales Diff wenn gilt:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

damit folgt bspw aus $\underbrace{\left(\frac{\partial Q}{\partial S}\right)_V}_{=T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_S}_{=-P} dV$

das: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

analog:

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

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

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

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial Q}{\partial S}\right)_V}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_S}{\partial S}\right)_V$$

(charakteristische Gleichung)

Maxwell Gleichungen
 (Maxwell Relationen)