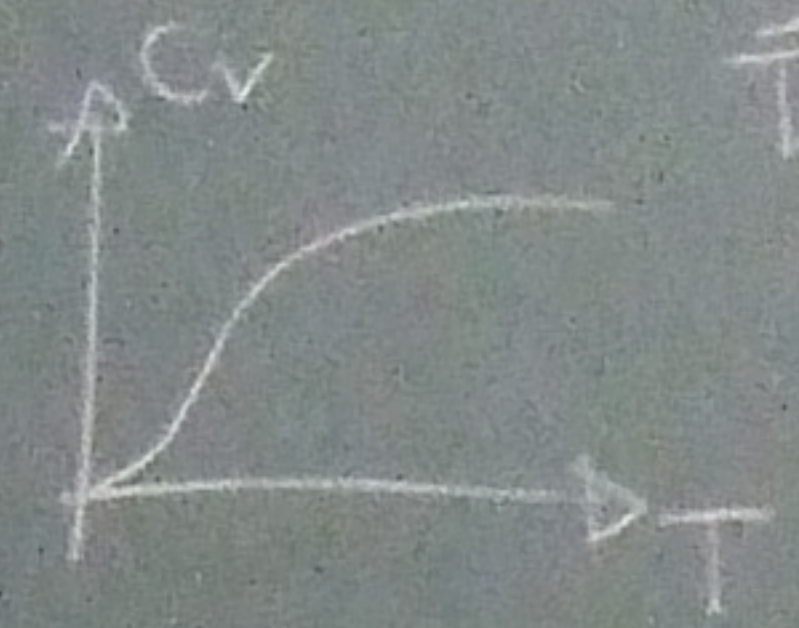


$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT$$

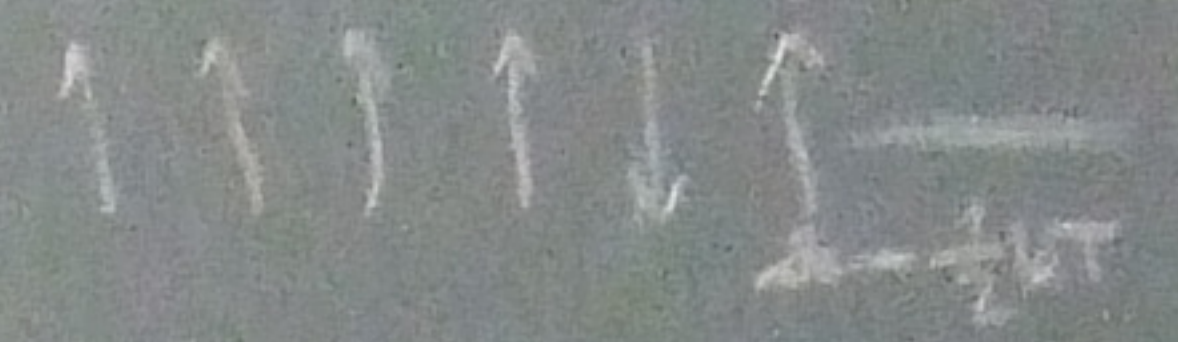


$$\Omega = 1$$

$$S = k \ln \Omega \rightarrow 0 \text{ J/K}$$

Mit  $C_v(T \rightarrow 0K)$  auch  $S(T=0K)$  interpolieren. Aus  $S = k \ln \Omega$  würde man

bei  $T=0K$  nur noch einen Mikrozustand  $\Omega = 1$  erwarten. Damit  $S \rightarrow 0 \text{ J/K}$  für  $T=0K$  tendieren (3 Hauptsatz).  
(Praktisch aber  $\Omega = \infty$  schon für  $T = \epsilon > 0K$  wegen Molekül- oder Spinnontenergie, die nur sehr wenig Energie benötigen)



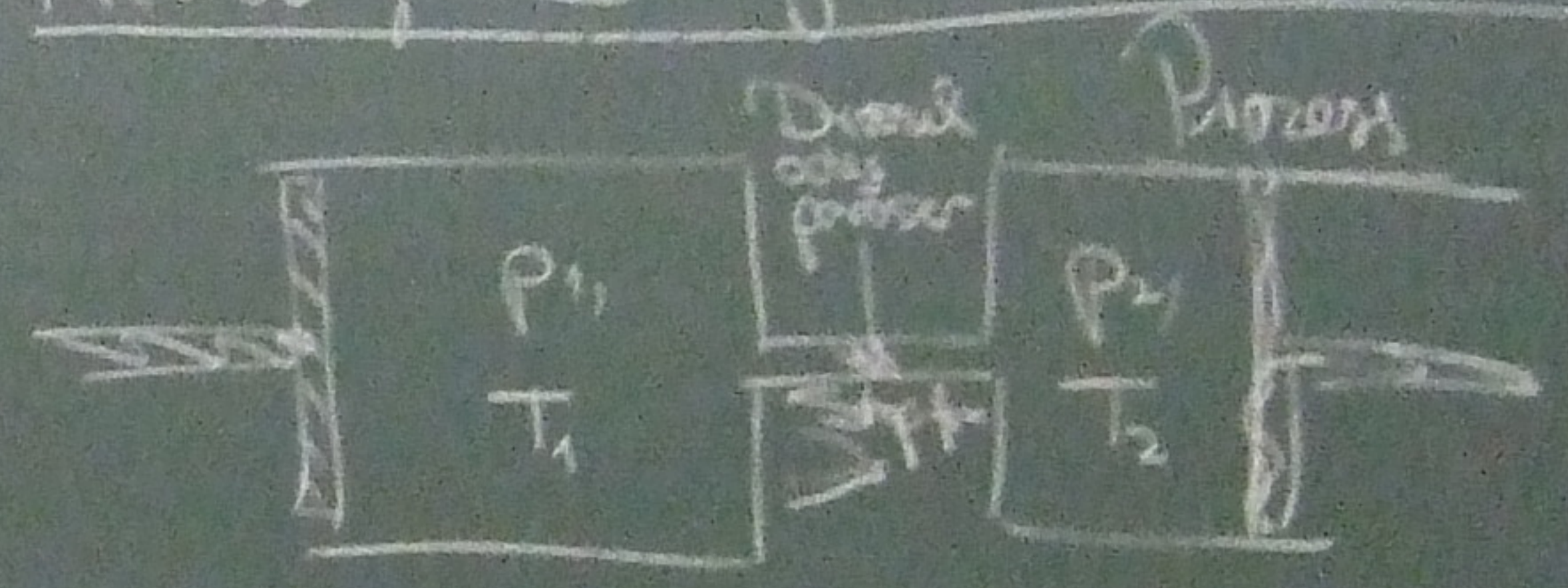
Damit das Integral nicht divergiert für  $T \rightarrow 0K$ , muß  $C_v \rightarrow 0$  asymptotisch gehen (Bsp. Debye Ferkörper)

$$\Delta Q = C_v \Delta T, \quad \Delta T = \frac{\Delta Q}{C_v \rightarrow \infty}$$

Damit ist der absolute Nullpunkt aber nicht einfacher erreichbar: schon kleine Wärmehabnahmen  $\Delta Q$  lassen die Temperatur  $\Delta T$  deutlich steigen

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C_v \rightarrow \infty} \uparrow$$

### Reale Gase II: Joule-Thomson Drossel



Die Wände links und rechts von der Drossel befinden sich auf der Temperatur  $T_1$  und  $T_2$  und sind isoliert. Deshalb gilt für den Prozess:

$$0 = \delta Q = \Delta U - \delta W = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

oder  $U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$   
 $H_2 = H_1$

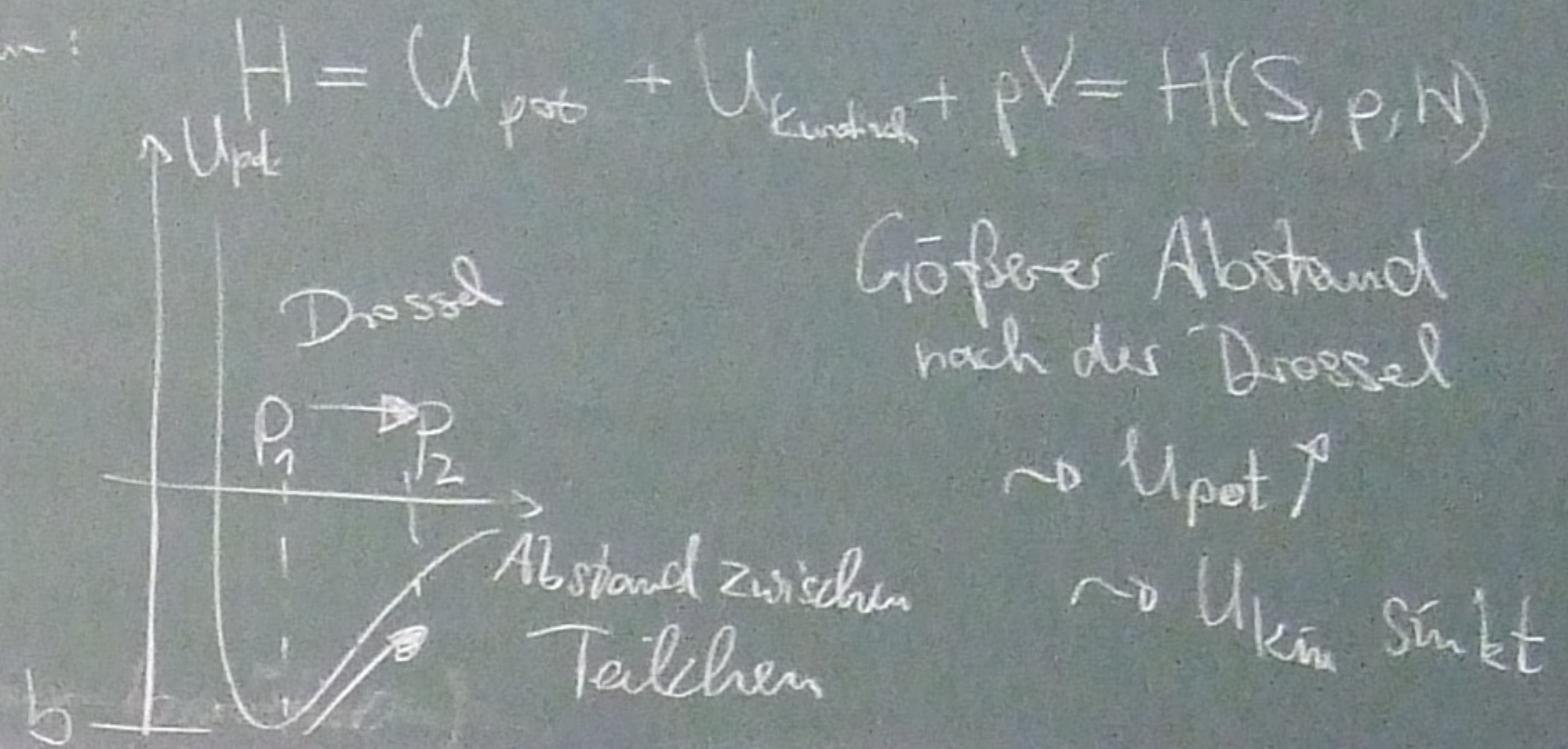
Enthalpie  $H(S, p, N)$   
 Wert konstant beim idealen Drosselprozess



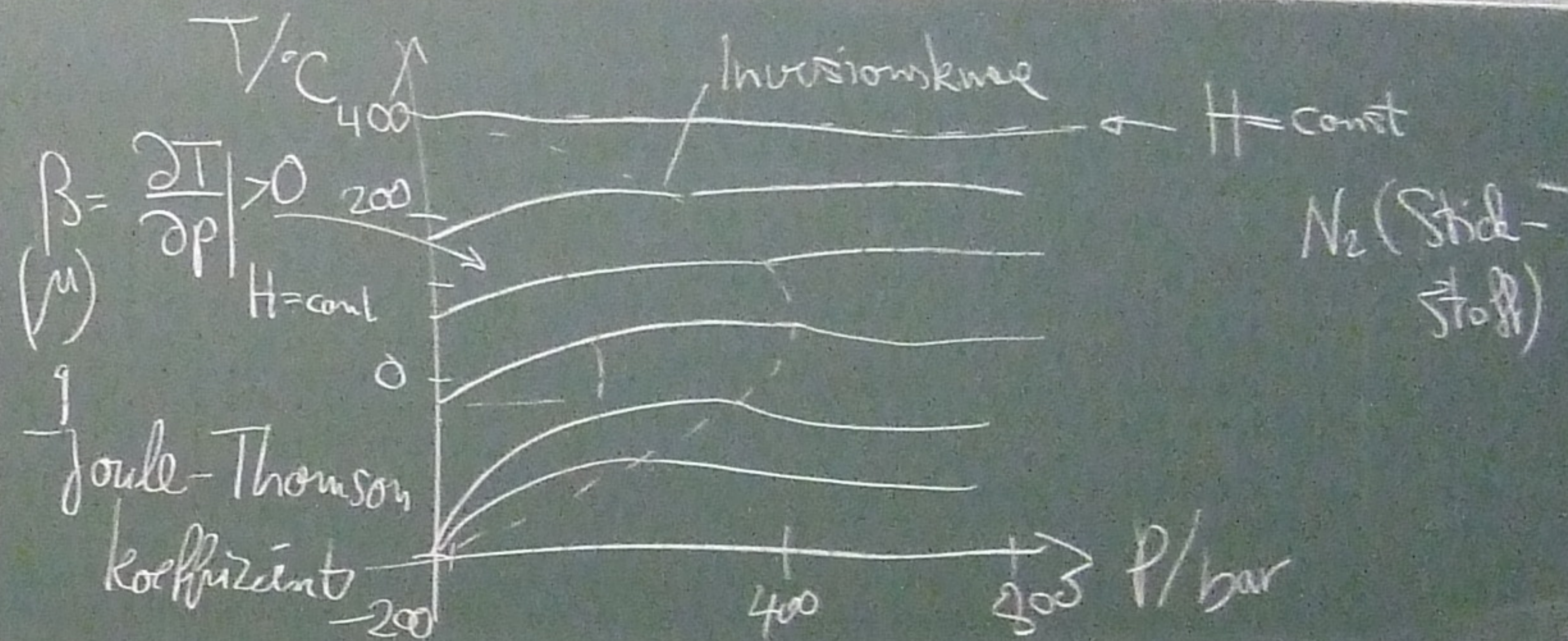
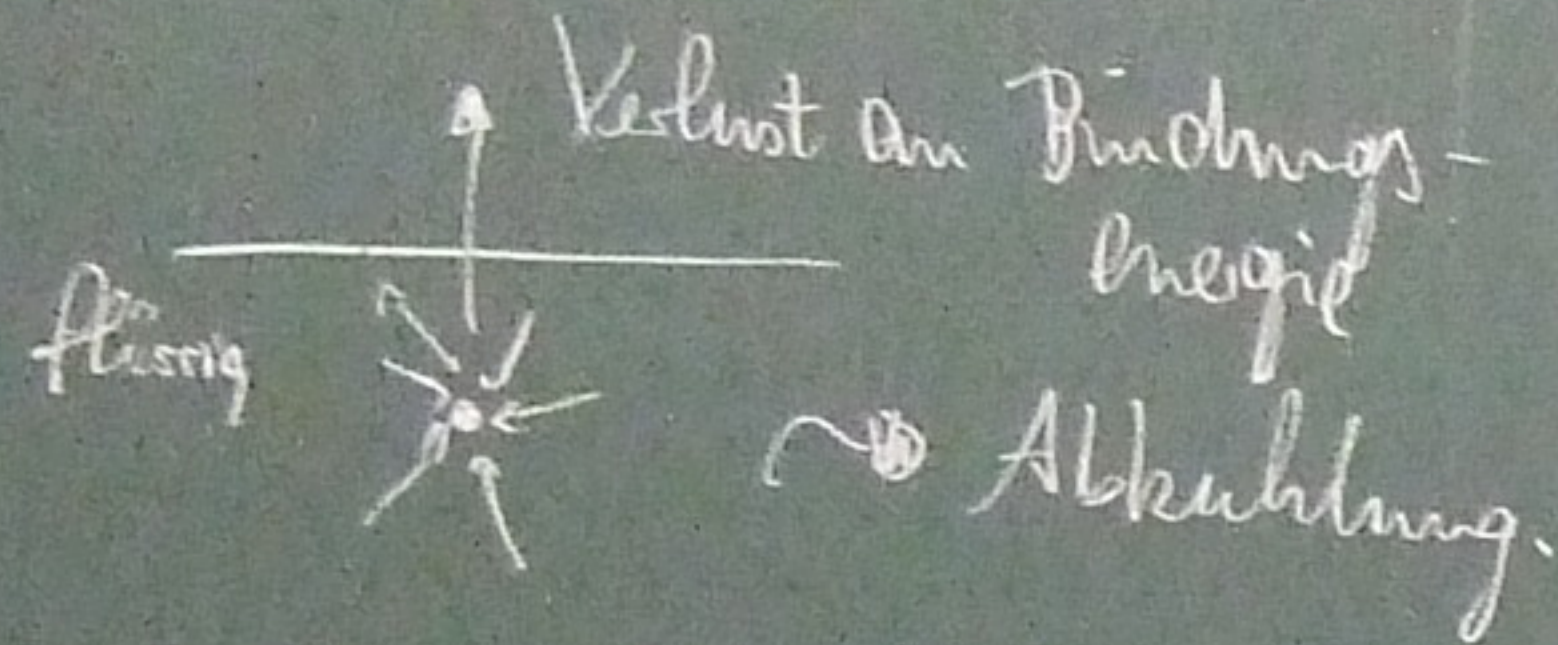
Man benützt den Drosselprozess, um reale Gase abzukühlen: aus  $H = \text{const}$  kann aus  $T_1, p_1, p_2$  die kühleren Temperatur bestimmt werden.

Idealer Fall:  $H = U + pV = \frac{f}{2} NkT + NkT \approx T$   
 $H = \text{const} \leadsto T = \text{const} \leadsto T_1 = T_2$

Aber bei einer Wechselwirkungsgenüge zwischen den Teilchen:

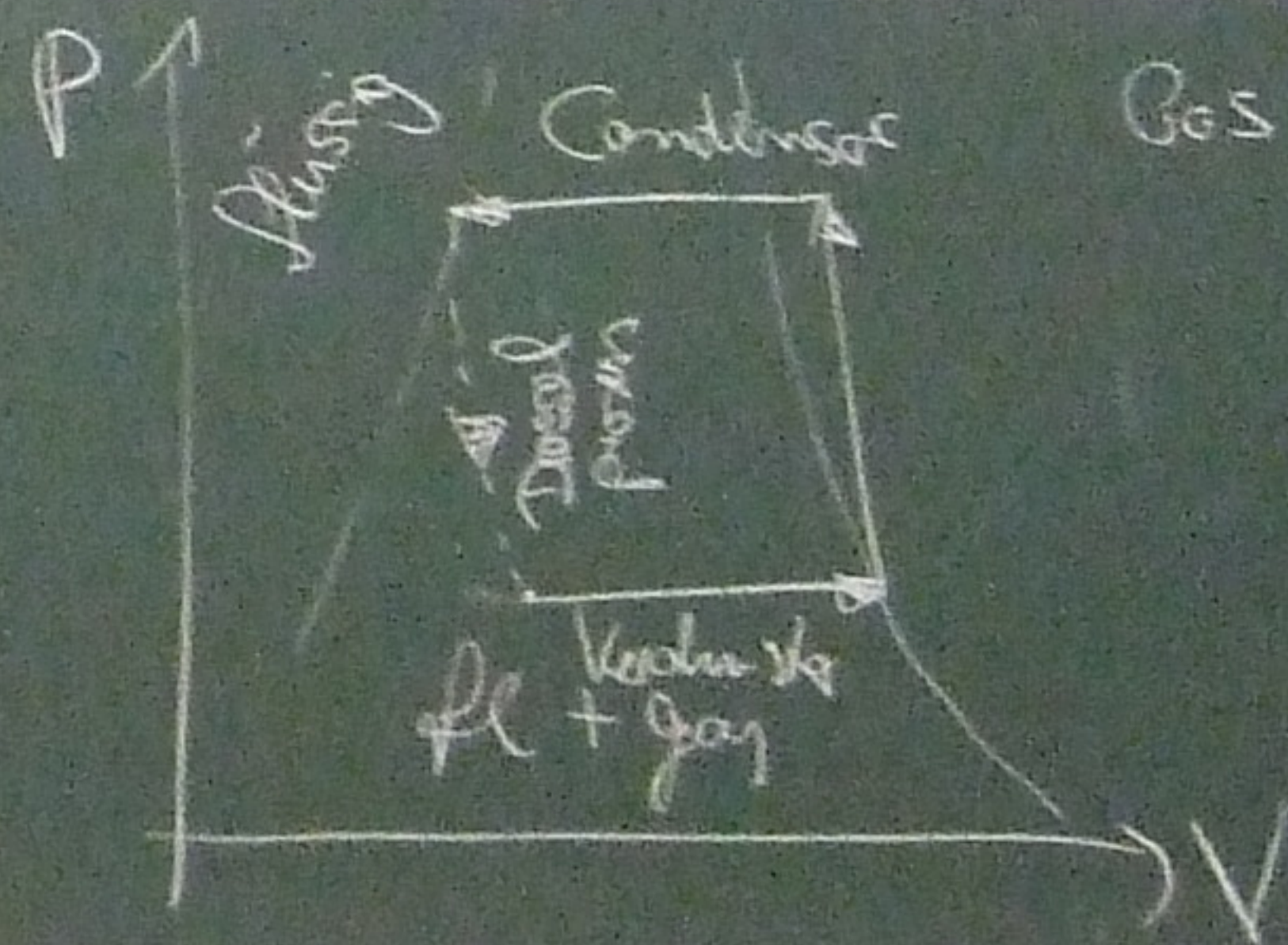
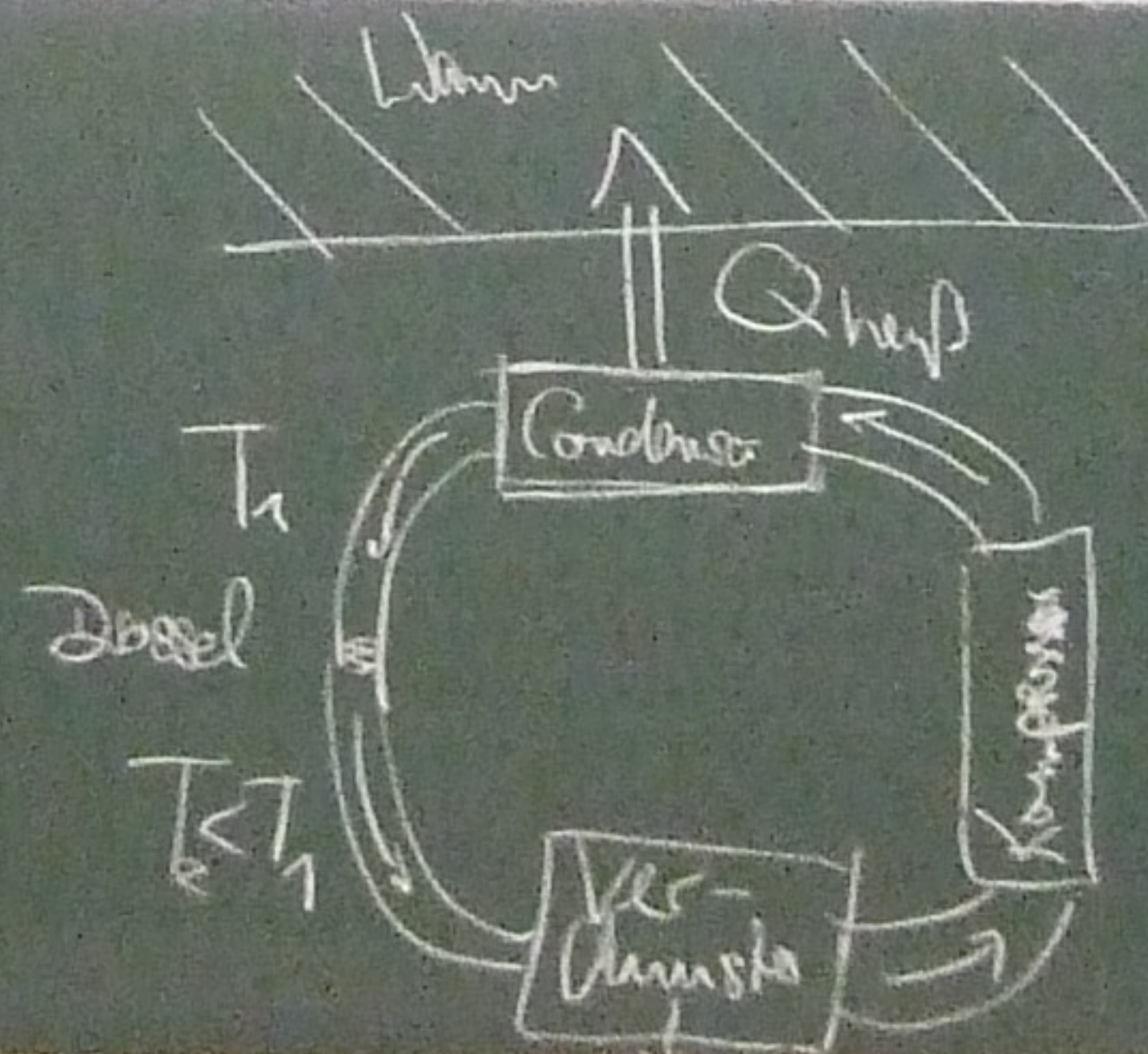


Analog: Verdunstungskälte im Phasenübergang



Kühlschrank

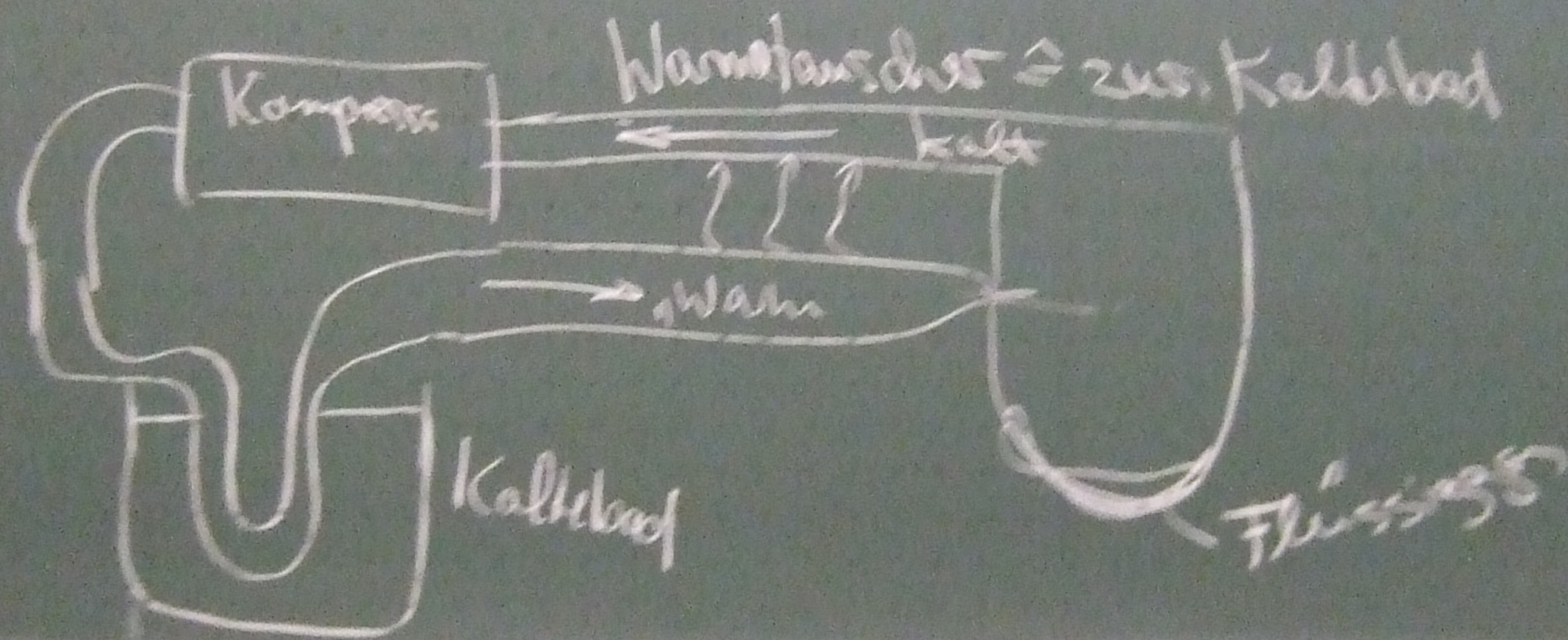
Der Drosselprozess wird im Kühlschrank genutzt.





wirden,  
Ideale Fall:  $H = U + pV = \frac{f}{2} NkT + NkT \sim T$   
 $H = \text{const} \leadsto T = \text{const} \leadsto T_1 = T_2$

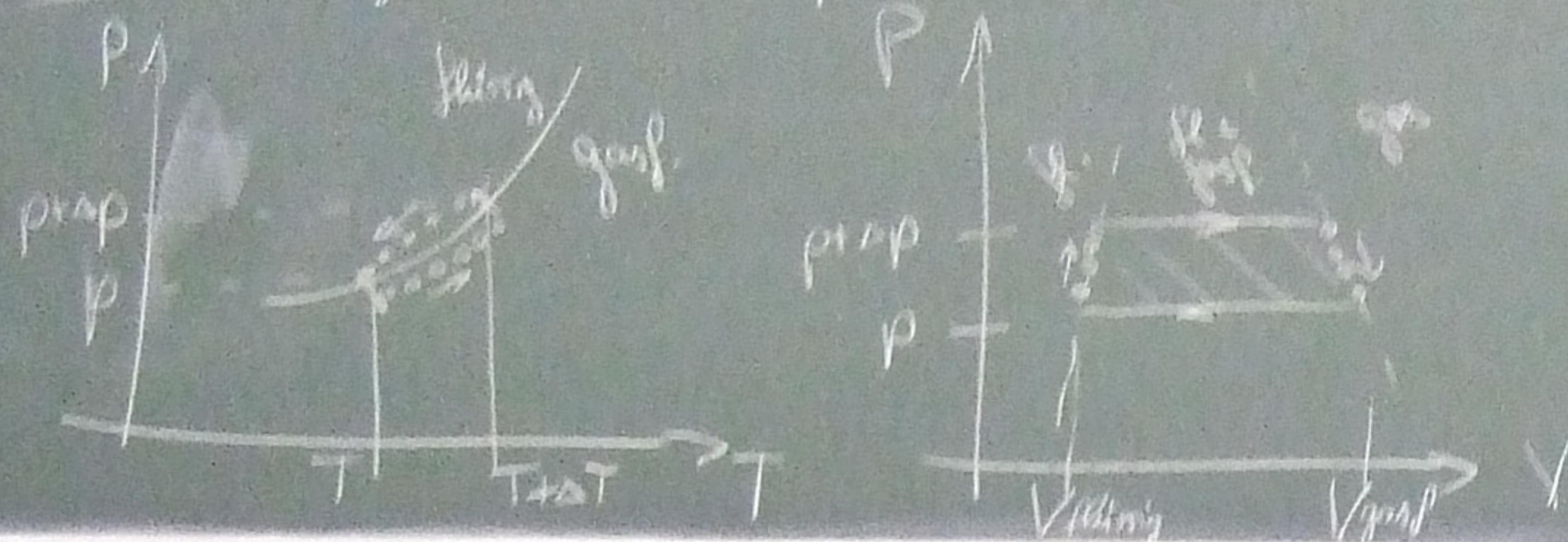
Verflüssigung von Gasen durch  
Selbstkühlung (Linde-Verfahren 1875)





Anwendung der Hauptsätze

Berechnung des Dampfdruckkurve



Wir nehmen an, daß die Arbeit und Wärme beim Phasenübergang dominant und die Größen zweiter Ordnung entlang des punktierten Hinte vernachlässigt sind. Beim isothermen Umlaufsum ist die vom System geleistete Arbeit

$$-W = (p + \Delta p)(V_g - V_{fl}) - p(V_g - V_{fl})$$

$$- \Delta p (V_g - V_{fl}) > 0$$

und die dem System zugeführte Wärme  $Q_p(L)$  aus dem Phasenübergang: die Verdampfungswärme.

(Annahme:  $Q_p = f(T)$  über  $\Delta T$ )

Aus  $\frac{\Delta T}{T} = \eta = \frac{-W}{Q_p}$  folgt  $\frac{\Delta T}{T} = \Delta p \frac{V_g - V_{fl}}{Q_p}$

oder

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q_p}{(V_g - V_{fl})T}$$

Clausius  
Clapeyron'sche  
Differentialgleichung

Integration unter vereinfachenden <sup>hier: der Dampfdruckkurve,</sup> Annahmen:

( $V_{fl} \ll V_{gas}$ ;  $pV_g = RT$ ;  $n=1\text{mol}$ ,  $Q_p = \text{const} \neq f(T)$ )

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q_p}{V_g T} \stackrel{\text{Gaugl}}{=} \frac{Q_p \cdot p}{RT^2}$$

Ansatz:  $p(T) = \text{const} \cdot e^{f(T)}$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta p}{\Delta T} = \text{const} \cdot f'(T) e^{f(T)} = f'(T) p(T)$$

$$f'(T) = \frac{Q_p}{RT^2} \leadsto f(T) = -\frac{Q_p}{RT} \leadsto p = \text{const} \cdot e^{-\frac{Q_p}{RT}}$$



# Chemiker Herleitung

$G_{fl} = G_{gr}$  an der Phasengrenze  
 $G(p, T, N) \rightarrow dG_{fl} = dG_{gr}$   
 Gibbs'sche freie Enthalpie

$$S_g - S_{fl} = \frac{Q_p}{T}$$

Enthalpiegewinn bei Verdampfen

$$-S_g dT + V_g dp = -S_{fl} dT + V_{fl} dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_{fl}}{V_{fl} - V_g} = \frac{Q_p}{T(V_g - V_{fl})}$$

# Reaktionsgleichgewicht

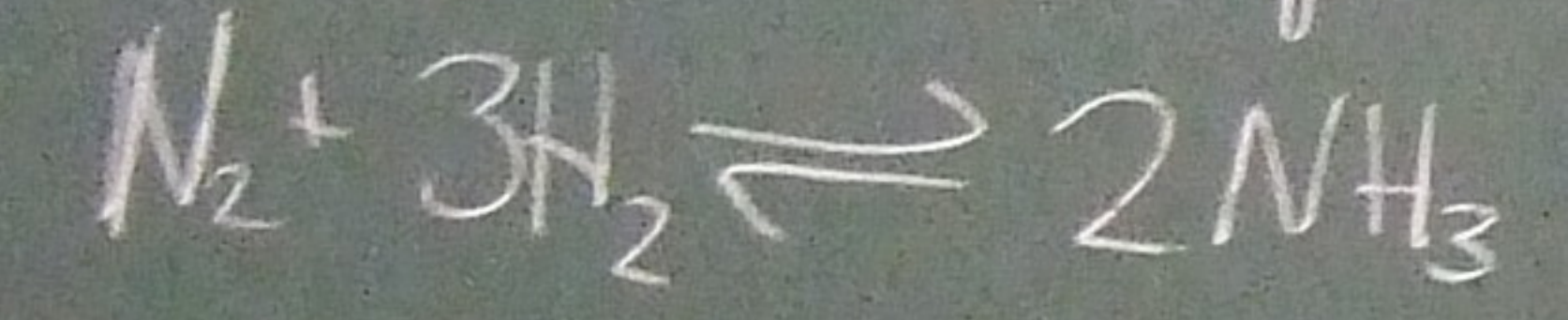
$$G = U + pV - TS = \mu N \leftarrow \text{Teilchenzahl}$$

$$dG = SdT + Vdp + \mu dN \leftarrow \text{chem. Potential}$$

$$= N d\mu + \mu dN$$

angewandt auf chemische Reaktion

Bsp.: Ammoniakfixierung



Gleichgewicht, wenn  $\sum_i \mu_i N_i = \sum_i G = \text{const} = 0$   
 $i = \{N_2, H_2, NH_3\}$

Mögliche Teilchenzahländerung

$$\Delta N_{N_2} = -1, \Delta N_{H_2} = -3, \Delta N_{NH_3} = +2$$

Also  $\sum \mu_i N_i = 0 \rightarrow \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}$



Nehmen ideale Gas annehmen.

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} \uparrow \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial p} \uparrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{p}$$

$G = \mu N$   $dG = V dp$  ( $T = \text{const}$ )

Integration  $\mu = \int \frac{\partial \mu}{\partial p} dp$   $\mu(T, p) - \mu^\circ(T, p) = kT \ln(p/p^\circ)$

mit  $\Delta G^{(0)} = N_A [2\mu_{NH_3}^\circ - \mu_{N_2}^\circ - 3\mu_{H_2}^\circ]$  [Für verdünnte Lösungen  $p \rightarrow c$ ]

GG-Konst.  $K = \frac{p_{NH_3}^2 p^\circ}{p_{N_2} p_{H_2}^2} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$  : Massenwirkungsgesetz.