

# Reversible ideale Prozesse

① reversibel ✓  
ideales Gas ✓

⇒ Tabelle

- isotherm
- Wärme

$$q = nRT \ln \frac{V_A}{V_i}$$

② a) reversibel, id Gas ✓  
isotherm

interne Energie, Enthalpie

$$\Delta U = 0$$

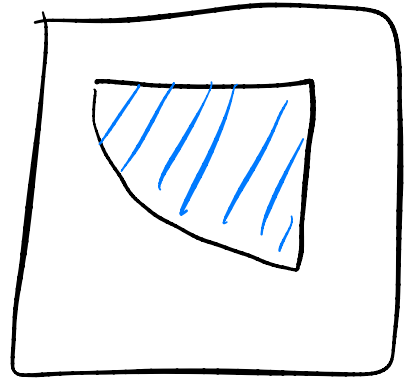
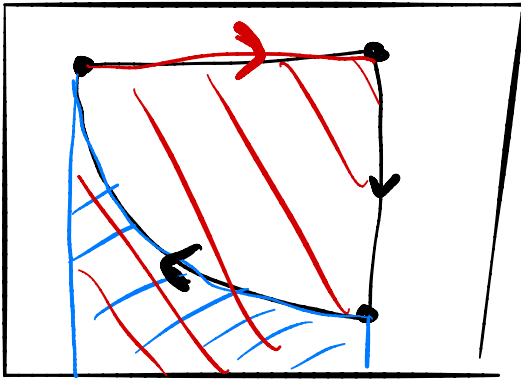
$$\Delta H = 0$$

b) U, H Zustandsfunktionen

Anfangs- und Endzustände gleich wie in 1a)

$$\Rightarrow \Delta U = 0, \Delta H = 0$$

3



Effektiv aufgewendete  
nutzbare Arbeit

↻: Arbeit  $w = - \text{red hatched} + \text{blue triangle} < 0$

→ maximale verrichtete  
Arbeit

↻: Arbeit  $w = + \text{red hatched} - \text{blue triangle} = \text{blue triangle} > 0$

⇒ Arbeit von Kreisprozessen (Maschinen)

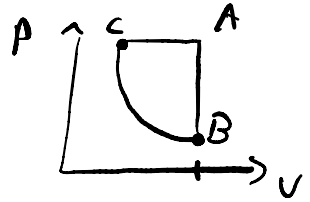
Fläche zwischen den  
Prozessen im pV-Diagramm

maximale Arbeit  $\equiv$  maximale Fläche zwischen  
Prozessen → adiabater Prozess

$$b) \quad n = \frac{pV}{RT} \stackrel{p_{\text{akt}} <}{=} \frac{p_c V_c}{RT_c}$$

$$= \frac{12 \text{ bar} \cdot 1 \text{ L}}{320 \text{ K} \cdot 8.314 \dots \cdot 10^{-2} \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.451 \text{ mol}$$

c) reversibel, ideales Gas ✓  
 $p_c, T_c, V_c$  ;  $p_B, T_B, V_B$   
 $p_A, V_A, T_A?$



$$T_A = \frac{p_A V_A}{nR} = 1.28 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Wärmekapazität : • diatomic  
 •  $100 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$  }  $\Rightarrow f=5$   
 $\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} nR$  ,  $C_p = \frac{7}{2} nR$

A → B:  $dV=0$ , isochor

$$q = C_V \Delta T$$

$$w = 0$$

$$\Delta U = w + q = q = C_V \Delta T$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$B \rightarrow C : dT = 0$$

$$C \rightarrow A : dp = 0$$

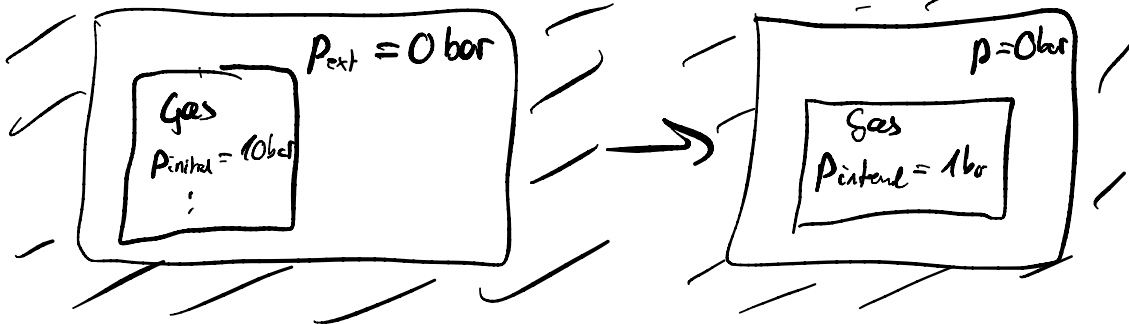
① id. Gase, reversibel ✓  
adiabatisch

$$C_v dT = dU \stackrel{\text{1st HS}}{=} \delta W + \underbrace{\delta Q}_{=0} \stackrel{\text{adiabatisch}}{=} \delta W = -p_{\text{ext}} dV$$
$$\stackrel{\text{rev}}{=} -p_{\text{int}} dV$$

$dT \downarrow \leftarrow$  expandieren  $dV \uparrow \rightarrow \delta W \downarrow$

② ideales Gas ✓  
irreversibel ✗

! Tabelle nicht  
anwendbar



$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV = 0 \rightarrow W = 0$$

$$\text{isotherm, ideales Gas} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\text{1st Hauptsatz } \Delta U = \underbrace{W}_{=0} + \underbrace{q}_{=0} = q \Rightarrow q = 0$$

$$\Delta H = \underbrace{\Delta U}_{=0} + \underbrace{\Delta(pV)}_{=\Delta(nRT) = nR\underbrace{\Delta T}_{=0}} = 0$$

$$\Delta S \rightarrow \Delta S \neq 0$$

$$\textcircled{6} \text{ a) } dU = V dp - S dT$$

$$\stackrel{dT=0}{=} V dp$$

$$\Delta U = \int V dp \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \int \frac{nRT}{p} dp$$

$$= nRT \log \frac{p_{\text{final}}}{p_{\text{initial}}}$$

$$\text{b) } n = 0.75 \text{ mol, } p_{\text{final}} = 0.5 \text{ bar}$$

$$p_{\text{initial}} = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow \Delta G = 0.75 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ Kelvin} \cdot \ln\left(\frac{0.5 \text{ bar}}{1.0 \text{ bar}}\right) = -860 \text{ J} \quad ?$$

$$= -1287.99 \text{ J}$$

[Thermodynamische Potentiale]

Fundamentale Relationen: U, H, G, A

$$\begin{array}{ccc} U & \xrightarrow{-TS} & A \\ +pV \downarrow & & \downarrow +pV \\ H & \xrightarrow{-TS} & G \end{array}$$

$$A = U - TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$H = U + pV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$G = H + pV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$= A - TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$= U - TS + pV + \sum_i \mu_i n_i$$

für geschlossene  
Systeme

für offene  
Systeme

Fundamentale Relation für dU

$$1st HS: dU = \delta w + \delta q$$

$$2nd HS: dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (rev)$$

$$\delta w = -p_{\text{ext}} dV = -p dV \quad (\text{rev})$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = d(U - TS)$$

$$= dU - d(TS)$$

$$= dU - S dT - T dS$$

$$= \cancel{T dS} - p dV + \sum_i \mu_i dn_i - S dT - \cancel{T dS}$$

$$= -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

für offene Systeme

- Was ist die Bedeutung von  $U, H, A, G$  ?

Aussage	Bedingung	
$dU = Tds = q$	$dV = 0 \quad dn_i = 0$	Wärme
$dH = q$	$dp = 0 \quad dn_i = 0$	
$dU = w$	$ds = 0 \quad \vdots$	Volumen- arbeit
$dA = w$	$dT = 0 \quad \vdots$	
$dG = \sum \mu_i dn_i$	$dT = 0, dp = 0$ (Laborbedingungen)	Chemische Arbeit
$dA = \sum \mu_i dn_i$	$dT = 0, dV = 0$	

- Ableitungen von  $U, H, A, G$

$$dU = Tds - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_N} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s, V} = \mu_i$$

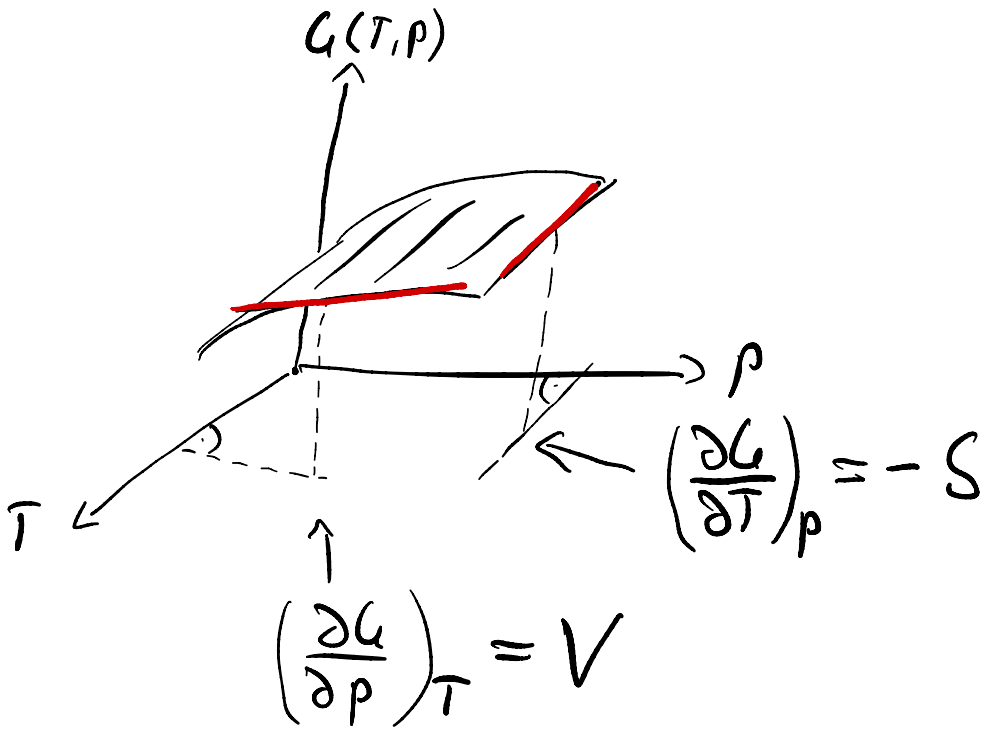
$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{s, n_i}$$



$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p$$

$$U = U(S, V) = U(S, V(p))$$

$$\hat{=} V = \frac{nRT}{p}$$



# Maxwell-Relationen

$$\textcircled{6} \quad d\psi = \phi dH + \mu dG$$



$$\bullet \quad \phi = \left( \frac{\partial \psi}{\partial H} \right)_G \quad \mu = \left( \frac{\partial \psi}{\partial G} \right)_H$$

• Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial H \partial G} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial G \partial H}$$

$\Rightarrow$  Maxwell Relation

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial H} \right)_G = \left( \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial \psi}{\partial G} \right)_H \right)_G = \left( \frac{\partial}{\partial G} \left( \frac{\partial \psi}{\partial H} \right)_G \right)_H = \left( \frac{\partial \phi}{\partial G} \right)_H$$

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial G} \right)_H = \left( \frac{\partial \mu}{\partial H} \right)_G$$

$$d\psi = \underbrace{\phi dH + \mu dG}$$

Alle Maxwell-Relationen für geschlossene Systeme

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

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

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

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

⑤ a)  $dU = TdS - pdV$  (geschlossen)

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

b)  $dU = TdS - pdV + \mu dn$  (offen)

$\hookrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_S = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_n$

⑦

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

a)  $dU = TdS - pdV$   $U = U(S, V)$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \stackrel{*}{=} -p = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)}_{T} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\text{Maxwell-Relation}} + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-p} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1}$

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

$$dU = T ds - p dv$$

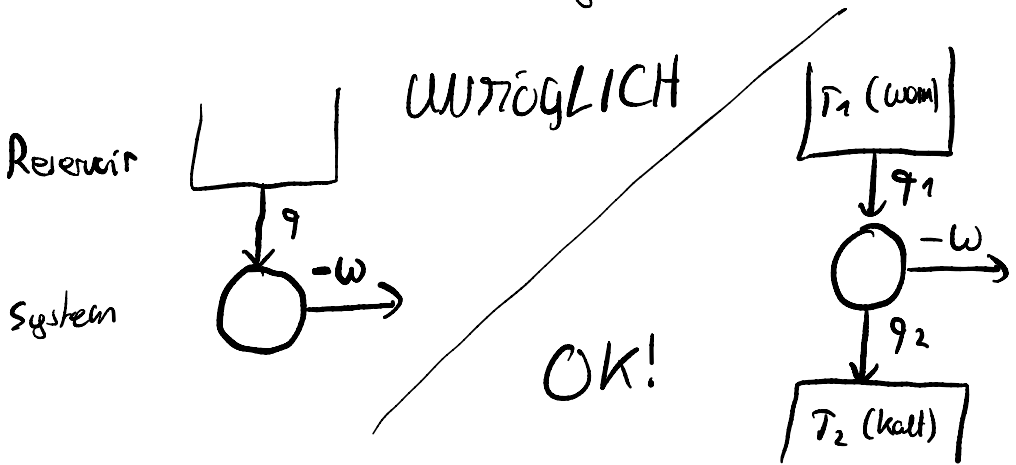
$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \left( \frac{\partial V}{\partial V} \right)_T \\ &= T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \\ &= T \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V} \right)_V - \frac{nRT}{V} \\ &= T \cdot \frac{nR}{V} - \frac{nRT}{V} \\ &= 0 \end{aligned}$$

---

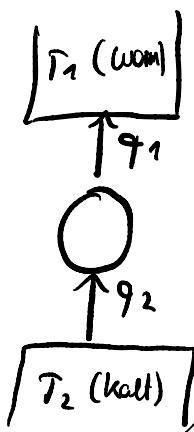
---

# 2ter Hauptsatz

- Kelvin: "unmöglich für zyklische Systeme Wärme aus einem Reservoir in Arbeit umzuwandeln ohne etwas Wärme an ein kälteres Reservoir abzugeben."

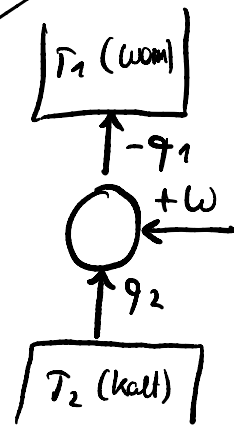


- Clausius: "Zyklische Systeme, bei denen Wärme vom kalten Reservoir aufgenommen wird und ins warme Reservoir abgegeben wird, können nur existieren, wenn etwas Arbeit in Wärme umgewandelt wird."



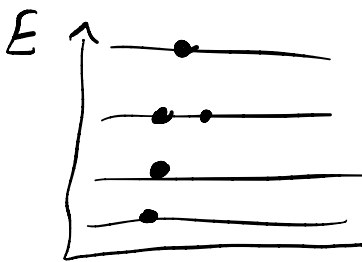
NICHT OK!

OK!



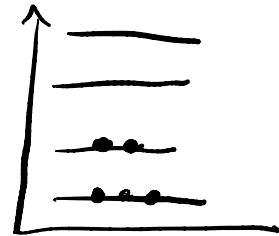
- Clausius "Alle spontanen Prozesse sind irreversibel."

- ② • Entnahme von Wärme aus Reservoir verringert Anzahl Mikrozustände, die eingenommen werden können



4 Mikrozustände →

•••••  
Entnahme  
von  
Wärme →



2 Mikrozustände

⇒ Entropie  $S = k_B \ln \Omega$  sinkt

- Arbeit ändert Anzahl Mikrozustände nicht



⇒ keine Entropieänderung

Wärmeentnahme + Umwandlung in Arbeit  $\rightarrow \Delta S < 0$   
 $\rightarrow$  unmöglich