

Zustandsgleichungen

Aus $S(U, V)$ oder $U(S, V)$ können durch Subst. bzw. Differenziation die

kalorische Zustandsgl. $U = U(T, V)$

thermische Zustandsgl. $p = p(T, V)$

berechnet.

Wegen des 2. HS \Rightarrow beide Zustandsgl. nicht unabhängig:

$$T dS = dU + p dV \quad \text{Gibbs'sche Fundamentalg.$$

Bilde $S(T, V)$ und $U(T, V)$:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \left| \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right.$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} - p \quad \text{Maxwell-Rel.}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}$$

z.B.: ideales Gas $pV = nRT$ (n Molzahl)

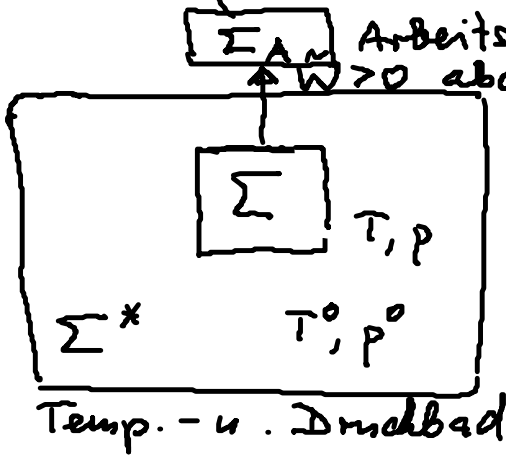
$$p(T, V) = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \frac{nR}{V} = 0 \quad \Rightarrow U(T, V) \text{ volumenunabhängig!}$$

3.4 Exergie

Ziel: Einführung einer thermodyn. Größe für die maximal verfügbare Arbeit

("availability" oder Exergie)



Σ nicht im Gleichgewicht mit Umgebung Σ^*

Zustandsänd. von Σ : $\Delta U, \Delta V$
(End- - Anfangszust.)
inrev. zugelaufen

Zustandsänd. von Σ^* : $\Delta U^*, \Delta V^*$
(quasistat., d.h. rev.)

Bilanz

$$\Delta V + \Delta V^* = 0 \quad (1)$$

$$\Delta U + \Delta U^* = -\tilde{W} \quad (2)$$

Von Σ^* an Σ abgeg. Arbeit $W = p^0 \Delta V^* \stackrel{(1)}{=} -p^0 \Delta V$

Von Σ^* an Σ abgeg. Wärme (rev.) $Q = -T^0 \Delta S^*$

$$\Rightarrow \Delta U^* = -W - Q = -p^0 \Delta V^* + T^0 \Delta S^*$$

$$\Rightarrow \Delta S^* = \frac{1}{T^0} (\Delta U^* + p^0 \Delta V^*) \stackrel{(1), (2)}{=} \frac{1}{T^0} (-\Delta U - \tilde{W} - p^0 \Delta V)$$

$\Sigma + \Sigma^*$ sind adiabat. abgeschlossen:

$$2. HS \Rightarrow \boxed{\Delta S + \Delta S^* \geq 0}$$

$$\Rightarrow \Delta S + \frac{1}{T^0} (-\Delta U - \tilde{W} - p^0 \Delta V) \geq 0$$

Referenzzust.
= Nichtgl.zust.
von Σ

$$\Rightarrow \tilde{W} \leq -\Delta U + T^0 \Delta S - p^0 \Delta V =: -\Delta \Lambda$$

(maximal
abgeg. Arbeit
 \tilde{W})

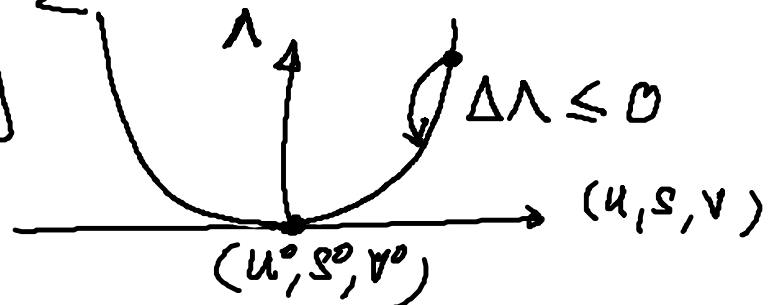
Die maximal verfügbare Arbeit ist gleich der Abnahme der Exergie (availability)

$$\Lambda := U - U^0 - T^0(S - S^0) + p^0(V - V^0)$$

Referenzzust.
= Gleichgew.

(U^0, S^0, V^0) ist der Gleichgewichtszust. von Σ
im Gleichgew. mit Σ^*

2. Hs \Rightarrow $\Lambda \geq 0$



Erweiterung auf Teilchenaustausch:

$$\Lambda := U - U^0 - T^0(S - S^0) + p^0(V - V^0) - \mu^0(N - N^0)$$

Zus. hang mit Entropieproduktion

Sei $\tilde{W} \equiv 0$ (kein Arbeitskontakt mit Σ_A)

\Rightarrow $\Delta \Lambda \leq 0$ d.h. Exergie nimmt spontan nie zu

$$\Delta \Lambda = \Delta U - T^0 \Delta S + p^0 \Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta S = \underbrace{\frac{1}{T^0} (\Delta U + p^0 \Delta V)}_{\Delta S_{ex}} - \underbrace{\frac{1}{T^0} \Delta \Lambda}_{\Delta S_{pr} \geq 0}$$

ΔS_{ex} = Entropie-
austausch mit Σ^*
(Entropiefluss)

$\Delta S_{pr} \geq 0$
produzierte Entropie
im Inneren von Σ
(Maß für Irreversibilität)

$$\sigma = -\frac{1}{T^0} \frac{d}{dt} \Lambda \geq 0$$

Entropieprod. (pro Zeit)

Statistische Interpretation

$$\text{Informationsgewinn } K(\rho, \rho^0) = \text{tr} \left[\rho (\ln \rho - \ln \rho^0) \right] \quad \S 1.2$$

$$= \text{tr} \left[\rho \ln \rho \right] - \text{tr} \left[\rho \ln \rho^0 \right]$$

Sei $\rho^0 = \exp \left(\gamma^0 - \frac{H + p^0 V}{kT^0} \right)$ Gleichgewichtsverteil.
von Σ (Druckenseite)
und ρ der Nichtgleichgewichtszust. von $\Sigma(S, U, V)$

$$\text{Mit } S = -k \text{tr} \left[\rho \ln \rho \right], \quad S^0 = -k \text{tr} \left[\rho^0 \ln \rho^0 \right]$$

$$\text{tr} \left[\rho \left(\gamma^0 - \frac{H + p^0 V}{kT^0} \right) \right] = \gamma^0 - \frac{U + p^0 V}{kT^0}$$

$$\text{tr} \left[\rho^0 \left(\gamma^0 - \frac{H + p^0 V}{kT^0} \right) \right] = \gamma^0 - \frac{U^0 + p^0 V^0}{kT^0}$$

folgt

$$K(\rho, \rho^0) = -\frac{S - S^0}{k} + \frac{U - U^0 + p^0 (V - V^0)}{kT^0}$$

$$\boxed{K(p, p^0) = \frac{\Lambda}{kT^0} \geq 0} \quad \text{folgt aus der Inform. th. !} \\ \text{\S 1.2}$$

$$\frac{d}{dt} K(p, p^0) = -\frac{\sigma}{k} \leq 0 \quad \text{spontan}$$

Informationsgewinn kann nach der letzten Messung nicht zunehmen!

Entropieprod. stets ≥ 0

3.5 Gleichgewichtsbedingungen

$\Lambda \geq 0 \Rightarrow$ Bed. für thermodyn. Gleichgewicht ($\Lambda=0$) unter verschiedenen Einschränkungen an die Abweichungen von Σ vom Gleichgewicht

einfaches therm. System:

$$\boxed{\Lambda = kT^0 K(p, p^0) = U - U^0 + p^0(V - V^0) - \mu_x^0(N^x - N^{x0}) - T(S - S^0)} \\ \geq 0$$

(i) isoliertes System: $U = \text{const.}$
 $V = \text{const.}$
 $N^x = \text{const.}$ \Rightarrow $\boxed{S - S^0 \leq 0}$

$S = \text{Max. im Gleichgewicht}$

(ii) isentropisch-isochores System:
 $S = \text{const.}$
 $V = \text{const.}$
 $N^x = \text{const.}$ \Rightarrow $\boxed{U - U^0 \geq 0}$

$U = \text{Min.}$

(iii) isotherm-isochores System:

$$T = \text{const.}$$

$$V = \text{const.}$$

$$N^x = \text{const.}$$

$$\Delta = \underbrace{(U - TS)}_F - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0)}_{F^0} + \underbrace{S(T - T^0)}_0 + \underbrace{p(V - V^0)}_0 - \underbrace{p^0(N - N^0)}_0$$

$$\Rightarrow \boxed{F - F^0 \geq 0} \quad \geq 0$$

Freie Energie $F = \text{Min.}$

(iv) isotherm - isobares System : $T = \text{const.}$
 $p = \text{const.}$
 $N^{\alpha} = \text{const.}$

$$\Delta = \underbrace{(U - TS + pV)}_G - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0 + p^0 V^0)}_{G^0} - \underbrace{V(p - p^0)}_0 + \underbrace{S(T - T^0)}_0 - \underbrace{p^0(N - N^0)}_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{G - G^0 \geq 0} \quad \text{Gibb'sche freie Energie } G = \text{Min.}$$

(v) isentropisch - isobares System $S = \text{const.}$
 $p = \text{const.}$
 $N^{\alpha} = \text{const.}$

$$\Delta = \underbrace{(U + pV)}_H - \underbrace{(U^0 + p^0 V^0)}_{H^0} - \underbrace{V(p - p^0)}_0 - \underbrace{T^0(S - S^0)}_0 - \underbrace{p^0(N - N^0)}_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{H - H^0 \geq 0} \quad \text{Enthalpie } H = \text{Min.}$$

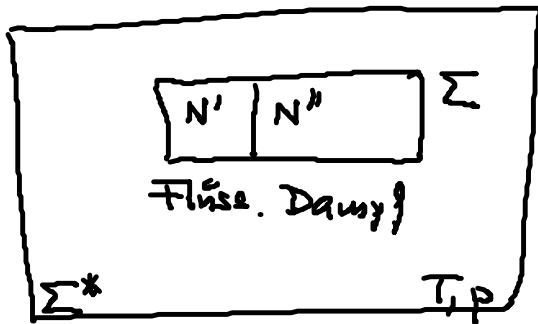
(vi) isotherm - isochores System mit festem chem. Pot : $T = \text{const.}$
 $V = \text{const.}$
 $\mu = \text{const.}$

$$\Delta = \underbrace{(U - TS - \mu N)}_J - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0 - \mu^0 N^0)}_{J^0} + \underbrace{S(T - T^0)}_0 + \underbrace{p(V - V^0)}_0 + \underbrace{N(\mu - \mu^0)}_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow \boxed{J - J^0 \geq 0} \quad \text{grandkanon. Pot. } J = \text{Min.}$$

Anwendungsbeispiele

a) Dampfdruck : Gleichgewicht zweier Phasen derselben Substanz (Dampf + Flüss.) :



N' Mol Flüss.

N'' Mol Dampf

Gleichgew. : $G(T, p) \stackrel{!}{=} \text{Min.}$

geg. T

ges. : Bei welchem Druck herrscht Gleichgewicht (Koex.)
zwischen Gas u. Flüss. : Dampfdruck $p = P(T)$