

# 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:

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

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

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

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

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

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{Maxwell-Rel.}$$

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

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

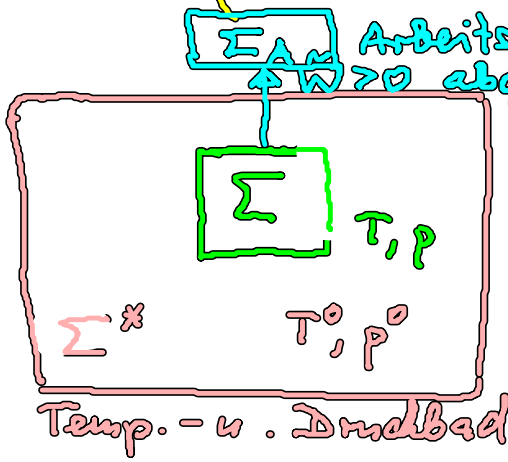
$$p(T, V) = \frac{nRT}{V}$$

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

### 3.4 Exergie

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

("availability" oder Exergie)



$\Sigma$  nicht im Gleichgewicht mit Umgebung  $\Sigma^*$

Zustandsänd. von  $\Sigma$ :  $\Delta U, \Delta V$   
(End- - Anfangszust.)  
inw. zugelassen

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

Bilanz

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

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

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

Von  $\Sigma^*$  an  $\Sigma$  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:

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

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

Referenzzust.  
- Nichtgl.zust.  
von  $\Sigma$

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

(maximal  
abgg. 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  $\Sigma$   
im Gleichgew. mit  $\Sigma^*$

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  $\tilde{W} = 0$  (kein Arbeitskontakt mit  $\Sigma_A$ )

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

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

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

$\Delta S_{ex}$  - Entropie-  
austausch mit  $\Sigma^*$   
(Entropiefluss)

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

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

Entropieprod. (pro Zeit)

Statistische Interpretation

$$\begin{aligned} \text{Informationsgewinn } K(\rho, \rho^0) &= \text{tr} \left[ \rho (\ln \rho - \ln \rho^0) \right] \quad \text{§1.2} \\ &= \text{tr} \left[ \rho \ln \rho \right] - \text{tr} \left[ \rho \ln \rho^0 \right] \\ &= \text{tr} \left[ \rho \ln \rho \right] - \text{tr} \left[ (\rho - \rho^0) \ln \rho^0 \right] \end{aligned}$$

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

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

$$\boxed{K(\rho, \rho^0) = \frac{\Lambda}{kT^0} \geq 0}$$

folgt aus der Inform.th. !  
§ 1.2

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

Informationsgewinn kann nach der letzten Messung nicht zunehmen!

Entropieprod. stets  $\geq 0$

### 3.5 Gleichgewichtsbedingungen

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

einfaches therm. System:

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

(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:

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

$$\Delta = \underbrace{(U - TS)}_F - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0)}_{F^0} + \underbrace{S(T - T^0)}_0 + \underbrace{p(V - V^0)}_0 - \underbrace{p^0(N^x - N^{x0})}_0$$

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

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

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

$$\Delta = \underbrace{(U - TS + pV)}_G - \underbrace{(U^0 - T^0 S^0 + p^0 V^0)}_{G^0} - \underbrace{V(p - p^0)}_0 + \underbrace{S(T - T^0)}_0 - \underbrace{p^0(N^x - N^{x0})}_0$$

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

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

$$\Delta = \underbrace{(U + pV)}_H - \underbrace{(U^0 + p^0 V^0)}_{H^0} - \underbrace{V(p - p^0)}_0 - \underbrace{T^0(S - S^0)}_0 - \underbrace{p^0(N^x - N^{x0})}_0 \geq 0$$

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

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

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

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

# 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  $p = P(T)$