

Nachtrag: Potenziale (3.3.)

Definitionen:  $F = U - TS$   
 $\rightarrow G = U - TS + pV$   
 $H = U + pV$   
 $\Phi = U - TS - \mu N$

Freie Energie  
Gibbs'sche freie Energie  
Enthalpie  
Größtm. Potentiale

+ Homogenitätsrelationen

$$U = \mu N - pV + ST$$

$$\rightarrow G = \mu N = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha}$$

für mehrere Teilchenarten  $\alpha$

Reine flüchtige Substanzen

$$G = \mu N$$

bezogen auf 1 Mol:  $g = \mu$  chem. Potenzial

Berechnung der Gibbs'schen freien Energie:

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v(T, p) \quad \text{Molvolumen}$$

(Bsp.) ideales Gas:  $v(T, p) = \frac{RT}{p}$  therm. Zustandsgleichg

$$g(T, p) = \int dp v(T, p) + a(T) \quad \text{a bel. Fkt.}$$

$$g(T, p) = RT \ln p + a(T)$$

R ideale Gaskonstante

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

## Zustandsgleichungen

Aus  $S(U, V)$  oder  $U(S, V)$  können durch Substitution bzw. Differentiation die

<u>thermische</u> Zustandsgleichung	$p = p(T, V)$
<u>kalorische</u> Zustandsgleichung	$u = u(T, V)$

berechnet werden.

- Wegen des 2. HS sind die beiden Zustandsgln. nicht unabhängig:

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

$\uparrow \quad \uparrow$   
 $ds(T, V) \quad du(T, V)$

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

$$\rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T}$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} - p$$

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

Maxwell  
Relation  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

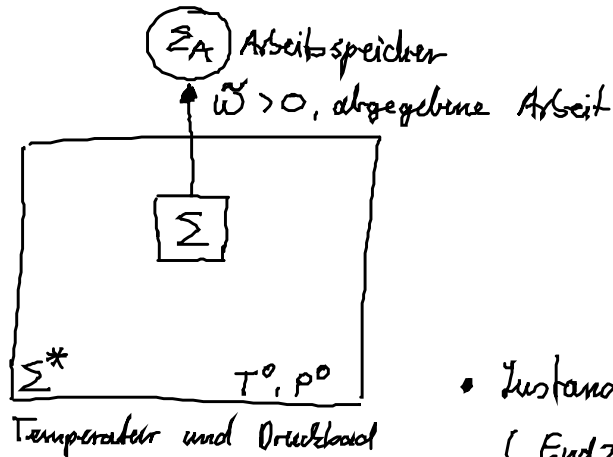
Ⓡ: ideales Gas  $pV = nRT$   $n$  Molzahl

$$\rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = -p + \frac{T \cdot nR}{V} = 0$$

$\rightarrow u(T, V)$  volumin-  
unabhängig!

### 3.4. Exergie

Ziel: Einführung einer thermodyn. Größe für die maximal verfügbare Arbeit ("availability" oder Exergie) und Verknüpfung mit statist. Konzept.



System  $\Sigma$  nicht im GG mit  $\Sigma^*$  (Umgebung).

- Zustandsänderung von  $\Sigma$ :  
(Endzustand - Anfangszustand)  
 $\Delta U, \Delta V$  irrevers. zugelassen
- Zustandsänderung von  $\Sigma^*$   
(quasistatisch, d.h. reversibel)  
 $\Delta U^*, \Delta V^*$

Bilanz:

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta V + \Delta V^* &= 0 & (1) \\ \Delta U + \Delta U^* &= -\tilde{W} & (2) \end{aligned}}$$

Von  $\Sigma^*$  an  $\Sigma$  abgegebene Arbeit  $W = p^0 \Delta V^* \stackrel{(1)}{=} -p^0 \Delta V$   
 Von  $\Sigma^*$  an  $\Sigma$  abgegebene 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 adiabatisch abgeschlossen:

$$\text{ZHS} \Rightarrow \Delta S + \Delta S^* \geq 0$$

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

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

↑  
Exergie

"maximal verfügbare Arbeit"

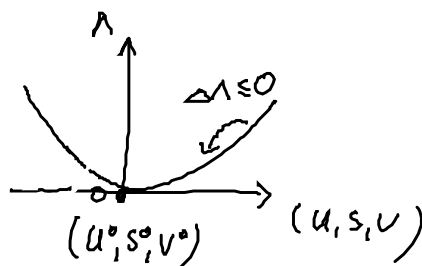
$$\Lambda := U - U^0 - T^0(S - S^0) + p^0(V - V^0)$$

↑            ↑  
Ausgangs-   GG-Zustand  
Zustand

$(U^0, S^0, V^0)$  ist der GG-Zustand von  $\Sigma$  im GG mit  $\Sigma^*$ .

Def. so gewählt, dass  $\Lambda = 0$  im GG.

d.h. ZHS.  $\rightarrow$   $\boxed{\Lambda \geq 0}$



( falls im GG von  $\Sigma$  mit  $\Sigma^*$  Arbeit  $\tilde{W} < 0$  geleistet werden könnte  
ZHS )

Erweiterung auf Teilchenaustausch:

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

## Zusammenhang mit Entropieproduktion

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

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

$$\Delta \Lambda = \Delta U - T^0 \Delta S + p^0 \Delta V \quad \text{l\"asst sich schreiben als}$$

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

$\Delta S_{ex}$

$\Delta S_{pr} \geq 0$

Entropie austausch,  
mit  $\Sigma^*$   
Entropiefluss

produzierte Entropie im  
inneren von  $\Sigma$   
(Maß für Irreversibilität)

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

↑  
Entropieproduktionsrate

## Statistische Interpretation

$$\text{Informationsgewinn} \quad K(g, g^0) = -\ln(g \ln g - \ln g^0)$$

Kullback-Leibler Info

" $g^0$  verwendet um  $g$ -verteiltes anzunähern"

$$K(s, s^0) = I(s) - I(s^0) - \underbrace{\text{tr}[(s - s^0) \ln s^0]}$$

sei  $s^0_{(s)} = e^{\psi^0 - \frac{\hat{H} + p^0 \hat{V}(s)}{kT^0}}$  die Gleichgewichtsverteilung von  $\Sigma$  Druckensensiblen

und  $s$  der Nicht-GG-Zustand von  $\Sigma$  (also geg. durch  $(s, u, v)$ )

$$\left[ \begin{array}{l} \langle \hat{V} \rangle = V = \langle M^2 \rangle = \text{tr } s V \\ \langle \hat{H} \rangle = U = \langle M^1 \rangle = \text{tr } s H \\ \lambda_1 = \beta = \frac{1}{kT} \\ \lambda_2 = \beta p \end{array} \right.$$

Mit  $S = -kI(s)$ ,  $S^0 = -kI(s^0)$

$$\left. \begin{array}{l} \text{tr} \left[ s \left( \psi^0 - \frac{\hat{H} + p^0 \hat{V}}{kT^0} \right) \right] \\ \text{tr} \left[ s^0 \left( \psi^0 - \frac{\hat{H} + p^0 \hat{V}}{kT^0} \right) \right] \end{array} \right\} = \psi^0 - \frac{u + p^0 v}{kT^0} = \psi^0 - \frac{u^0 + p^0 v^0}{kT^0}$$

folgt

$$K(s, s^0) = -\frac{S - S^0}{k} + \frac{u - u^0 + p^0(v - v^0)}{kT^0}$$

$$\boxed{K(s, s^0) = \frac{\Lambda}{kT^0}} \quad \left( \geq 0 \quad \text{folgte aus Statistik} \right)$$

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

Entropieproduktion stets  $\geq 0$ !

Informationsgewinn kann nach der letzten Meinung nicht zunehmen.

Bsp. Chemische Reaktionen im abgeschlossenen Gefäß  
 (kein Teilchenaustausch von  $\Sigma$  und  $\Sigma^*$ )

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

$(S_1 - S_2)$

Zustand nach Reaktion  $S_1$   
 - Zustand vor Reaktion  $S_2$

isotherm, isochor:  $\Delta V = 0$

$$\Delta \Lambda = \Delta U - T^0 \Delta S = \Delta F$$

► Gleichgewichtsbedingungen der Potentiale, also bei welchem Prozess welches Potenzial minimal wird, folgen direkt

$$\Lambda = kT^0 K(\xi, \xi^0) = U - U^0 + p^0(V - V^0) - \mu^0(N - N^0) - T^0(S - S^0)$$

$\geq 0$

z.B. isentropisch - isochor :  $S = \text{konst}$   
 $V = \text{konst}$   
 $N = \text{konst}$

$$\Delta U \geq 0$$

$\rightarrow U = \text{Min}$

∩