

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

Großkan. Potentiale

+ Homogenitätsrelationen

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

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

für mehrere Teilchenarten α

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:

$$T dS = du + p dV$$

↑ ↑
 $ds(T, V)$ $du(T, V)$

Gibbs'sche Fundamentalgl.

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

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

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

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

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

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

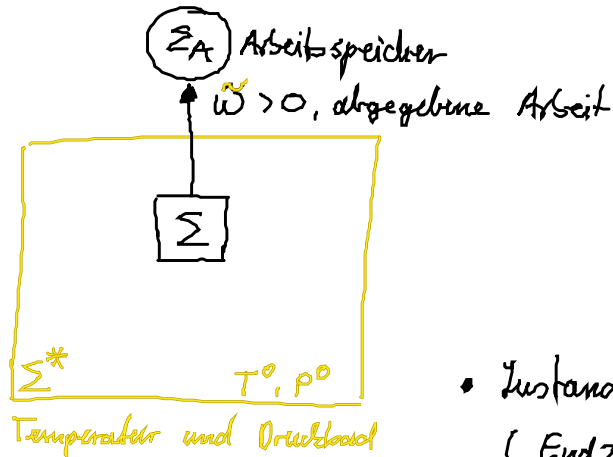
Ⓡ: ideales Gas $pV = nRT$ n Molzahl

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

→ $u(T, V)$ volumin-
unabhängig!

3.4. Exergie

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



System Σ nicht im GG mit Σ^* (Umgebung).

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

Bilanz:

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

Von Σ^* an Σ abgegebene Arbeit $W = p^\circ \Delta V^* \stackrel{(1)}{=} -p^\circ \Delta V$
 Von Σ^* an Σ abgegebene Wärme (rev.) $Q = -T^\circ \Delta S^*$

$$\rightarrow \Delta U^* = -W - Q = -p^\circ \Delta V^* + T^\circ \Delta S^*$$

$$\rightarrow \underline{\Delta S^*} = \frac{1}{T^\circ} (\Delta U^* + p^\circ \Delta V^*) \stackrel{(1)(2)}{=} \frac{1}{T^\circ} (-\Delta U - \tilde{w} - p^\circ \Delta V)$$

$\Sigma + \Sigma^*$ 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"

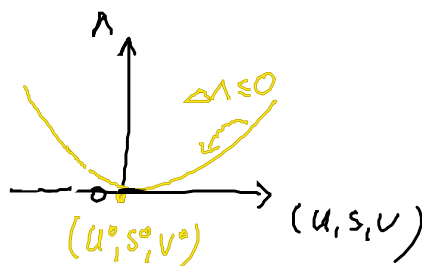
$$\Lambda := U - U^0 - T^0(S - S^0) + p^0(V - V^0)$$

↑ ↑
Ausgangszustand GG-Zustand

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

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

d.h. ZHS. \rightarrow $\Lambda \geq 0$



(falls im GG von Σ mit Σ^* 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 Σ_A)

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

$$\Delta \Lambda = \Delta U - T^0 \Delta S + p^0 \Delta V \quad \text{l\"ass} \text{t} \text{ s} \text{ic} \text{h} \text{ s} \text{c} \text{h} \text{r} \text{e} \text{i} \text{s} \text{s} \text{e} \text{n} \text{ a} \text{s}$$

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

ΔS_{ex}

Entropie austausch
mit Σ^*
Entropiefluss

$\Delta S_{\text{pr}} \geq 0$

produzierte Entropie im
Inneren von Σ
(Maß für Irreversibilität)

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

↑

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"

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

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

und s der Nicht-GG-Zustand

von Σ (also geg. durch (s, u, v))

$$\begin{cases} \langle \hat{V} \rangle = V = \langle M^2 \rangle = \text{tr} s V \\ \langle \hat{H} \rangle = U = \langle M^1 \rangle = \text{tr} s H \\ \lambda_1 = \beta = \frac{1}{kT} \\ \lambda_2 = \beta p \end{cases}$$

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

$$\begin{aligned} \text{tr} \left[s \left(\psi^0 - \frac{\hat{H} + p^0 \hat{V}}{kT^0} \right) \right] &= \psi^0 - \frac{U + p^0 V}{kT^0} \\ \text{tr} \left[s^0 \left(\psi^0 - \frac{\hat{H} + p^0 \hat{V}}{kT^0} \right) \right] &= \psi^0 - \frac{U^0 + p^0 V^0}{kT^0} \end{aligned}$$

folgt

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

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

$$\frac{d}{dt} K(s, s^0) = -\frac{\sigma}{k} \leq 0$$

Entropieproduktion stets ≥ 0 !

Informationsgewinn kann nach der letzten Meinung nicht zunehmen.

Bsp. Chemische Reaktionen im abgeschlossenen Gefäß
 (kein Teilchenaustausch von Σ und Σ^*)

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

$(S_1 - S_2)$

Zustand nach Reaktion S_1
 - Zustand vor Reaktion S_2

isotherm, isochor: $\Delta V = 0$

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

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

$$\text{aus } A = kT^0 K(\xi, \xi^0) = U - U^0 + p^0(V - V^0) - \mu^0(N - N^0) - T^0(S - S^0)$$

$\Rightarrow 0$

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

$$\Delta U \geq 0$$

$\rightarrow U = \text{Min}$

∩