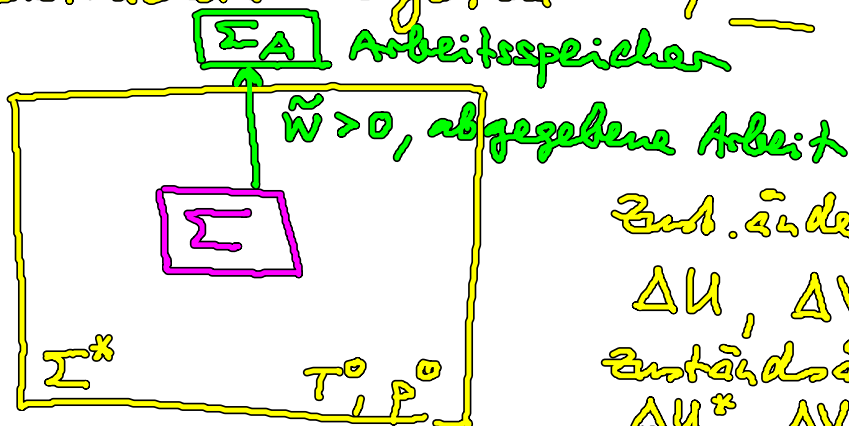


3.4 Exergie

Ziel: Einf. einer thermodyn. Größe für die maximal verfügbare Arbeit ("availability" oder Exergie)

Betrachte System Σ , nicht im Umgebung Σ^*



Zust.änderungen von Σ :

$\Delta U, \Delta V$ (irrev. zulassen)

Zustandsänd. von Σ^* :

$\Delta U^*, \Delta V^*$ (quasi-stat.)

Temperatur- u. Druckbod

Bilanz

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

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

von Σ^* an Σ abgeg. Arbeit $W = p^0 \Delta V^* = -p^0 \Delta V$

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 adiab. abgeschlossen:

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

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

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

maximal
abgef. ~
Arbeit \tilde{W}

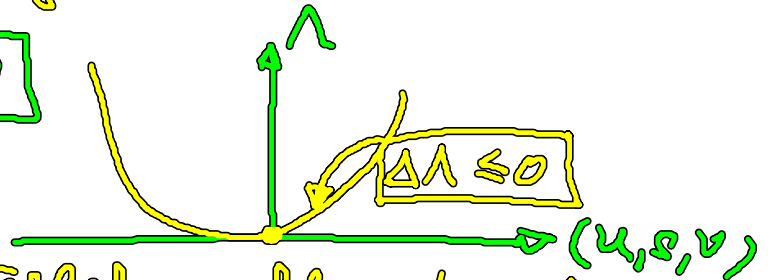
Die max. verfügbare Arbeit ist gleich
der Abnahme der Exergie (availability)

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

Ref. Zustand = Gleichgewicht von Σ (U^0, S^0, V^0)
mit Σ^*

$\Rightarrow \Lambda = 0$ im Gleichgew.

2. HS $\Rightarrow \boxed{\Lambda \geq 0}$



Erweiterung auf Teilchenzahlzustand:

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

Zus.hang mit Entropieproduktion

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

$\Rightarrow \boxed{\Delta \Lambda \leq 0}$ d.h. Exergie nimmt spontan
wie 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}
Entropieaustausch
mit Σ^*
(Entropiefluss)

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

$$\sigma = -\frac{1}{T_0} \frac{d\Lambda}{dt} \geq 0$$

Entropieproduktion (pro Zeit)

Statist. Interpretation

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

$$\rho^0 = \exp\left(\gamma^0 - \frac{H + p^0 V}{kT^0}\right) \text{ gleichgew. verteil. von } \Sigma \text{ (Drehensemble)}$$

und ρ der Nichtgl. gew. Zustand von $\Sigma (S, U, V)$

$$S = -kI(\rho), \quad S^0 = -kI(\rho^0)$$

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

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

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

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

folgt aus der Statistik!

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

Entropieprod. ≥ 0

Info-gewinn kann
nach der letzten Messung
nicht zunehmen!