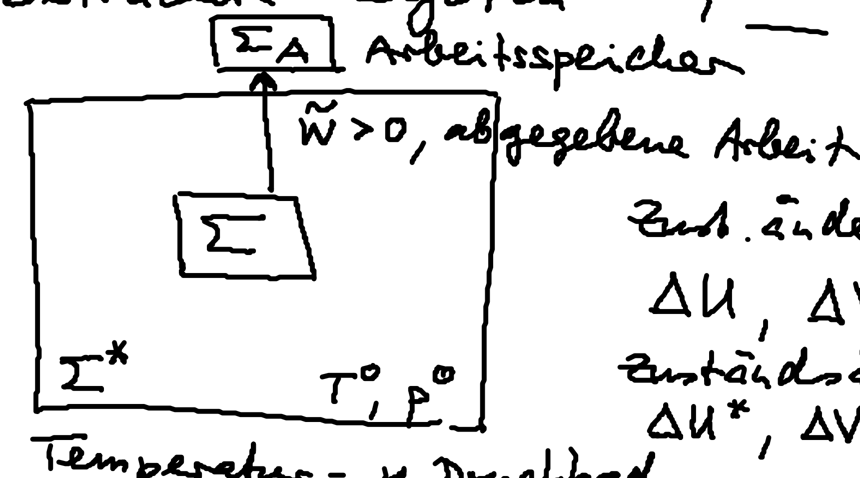
3.4 Exergie

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

Betrachte System Σ, nicht im Umgebung Σ^*



Zust. änderungen von Σ:
ΔU, ΔV (irrev. zulassen)

Zustandsänd. von Σ^*:
ΔU^*, ΔV^* (quasistat.)

Bilanz

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

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

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

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

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

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

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

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

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

maximal abgeg. Arbeit $\tilde{W}$

Die max. verfügbare Arbeit ist gleich der Abnahme der <u>Exergie</u> (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 Teilchenzahlaustausch:

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

<u>Zus.hang mit Entropieproduktion</u>

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

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

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

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

ΔS_{ex}: Entropieaustausch mit Σ^* (Entropiefluss)

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

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

Entropieproduktion (pro Zeit)

Statist. Interpretation

Informationsgewinn $K(\rho, \rho^0) = \mathrm{tr}[\rho(\ln\rho - \ln\rho^0)]$

$$= I(\rho) - I(\rho^0) - \mathrm{tr}[(\rho - \rho^0)\ln\rho^0]$$

$$\rho^0 = \exp\left(\psi^0 - \frac{H + p^0\hat{V}}{kT^0}\right)$$ Gleichgew. verteil. von Σ (Druckensemble)

und ρ der Nichtgl.gew. zustand von Σ (S, U, V)

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

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

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

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

$$\boxed{K(\rho, \rho^0) = \frac{\Lambda}{kT_0}} \geq 0$$ folgt aus der Statistik!

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

Entropieprod. ≥ 0

Info-gewinn kann nach der letzten Messung nicht zunehmen!