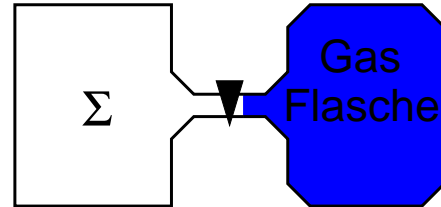


31.10.2005

4.5 Quasistatische chemische Arbeit

Nun: System Σ nur gegen Teilchenfluss nicht abgeschlossen.

Durch Hinzufügen von Teilchen (quasistatisch):
chemische Arbeit



$$\delta A_c = \sum_l \mu_l(S, V, N_l) dN_l$$

=Energie die man aufbringen muss (bzw. frei wird) um
"ein" Teilchen hinzuzufügen (entfernen)

⇒ Bedeutung des chemischen Potentials:

Mit Materialfluss der Komponente l (auf Stoffmenge bezogene) Arbeit

$$\mu_l = \lim_{\Delta N_l \rightarrow 0} \frac{A_c}{\delta N_l}$$

Kann man Teilchen hinzufügen und dabei die Entropie konstant halten?

Falls nicht: Ersatzprozess, siehe Übungen

Kapitel 5

Spezielle Prozesse

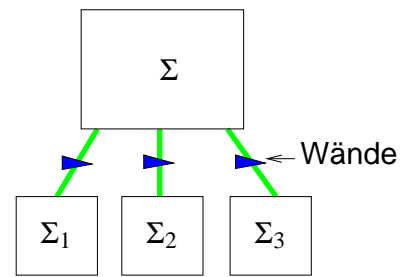
Nun: offene Systeme: Flüsse zwischen System Σ + Umgebung

Konstruktion: Σ + Umgebung = Σ + Hilfssysteme $\Sigma_1, \dots, \Sigma_n$ = isoliertes Übersystem

5.1 Quellen und Bäder

Σ_i 's steuern jeweils einen Fluss zwischen Σ und Umgebung
 $\Rightarrow \Sigma_i$'s heißen Quellen

Im folgenden: Alle Vorgänge quasistatisch angenommen



- Wärmequelle: abgeschlossenes + dynamisch abgeschlossenes einfaches System ($dN_l = dV = 0 \Rightarrow \delta A = 0$)
- Volumenquelle: abgeschlossenes + adiabatisch abgeschlossenes einfaches System. Gleichzeitig (Volumen) Arbeitsquelle ($dN_l = \delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta A = -pdV \wedge dS = \delta Q/T = 0 \rightarrow$ reversibel)
- Teilchenquelle: dynamisch + adiabatisch abgeschlossenes einfaches System, Wand für Teilchensorte l durchlässig. Quelle chemischer Arbeit ($dV = \delta Q = 0, dN_j = 0 \forall j \neq l \Rightarrow dU = \delta A = \mu_l dN_l \wedge dS = 0 \rightarrow$ reversibel)
- Arbeitsquelle: hier Volumen oder Teilchenquelle, aber auch andere Arbeitsquellen mit $dV = dN_l = 0$ denkbar (Kolben innerhalb eines Systems)
- Bäder (oder Reservoirs) = unerschöpfliche Quellen

Ein Wärmereservoir hat eine konstante Temperatur

Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l)}{\partial(\lambda U)} &\stackrel{\text{Kettenregel}}{=} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial T(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l)}{\partial U} \\ &\stackrel{T \text{ homogen Grad } 0}{=} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial T(U, V, N_l)}{\partial U} \\ \Rightarrow &\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\partial T(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l)}{\partial(\lambda U)} = 0 \end{aligned}$$

Quelle $\Leftrightarrow \lambda \rightarrow \infty \Rightarrow T = \text{const.}$

Weiterhin:

$$T = \text{const} \Rightarrow Q = \Delta U = T\Delta S \tag{5.1}$$

Analog: Ein Volumenreservoir hat einen konstanten Druck

$$p = \text{const} \Rightarrow A_V = \Delta U = -p\Delta V \tag{5.2}$$

Ein Teilchenreservoir hat ein konstantes chemisches Potential

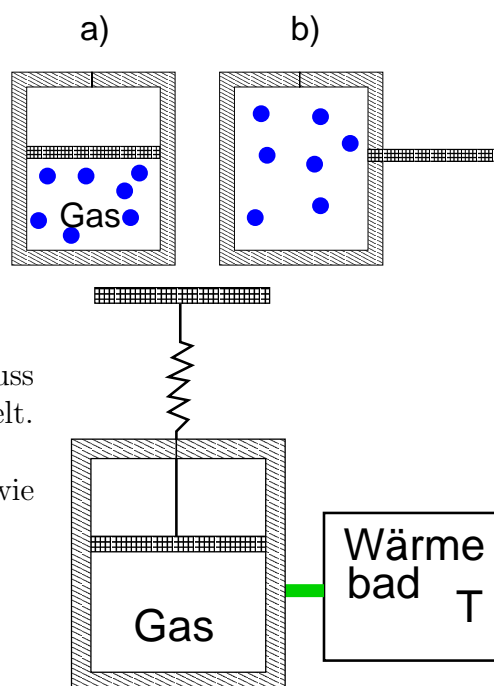
$$\mu_l = \text{const} \Rightarrow A_c = \Delta U = \mu_l \Delta N_l \tag{5.3}$$

5.2 Irreversible Expansion

(ideales) Gas in Flasche (Volumen V_1) + Wand ziehe Wand raus (Gesamtvolumen V_2)

$\Rightarrow U = \text{const}, (T = \text{const})$

kein Gleichgewichtsprozess: $\Delta S = ?$



Betrachte reversiblen Ersatzprozess

System an Wärmebad (Temperatur T , Wärmefluss Q) und (nicht-Hooksche !!) Feder (Arbeit A) gekoppelt.

Expansion $V_1 \rightarrow V_2$ ist reversibel. Endzustand wie oben.

W.g. Wärmebad: $T = \text{const}$

Da $U = U(T) \Rightarrow U = \text{const}$

$$\Rightarrow 0 = Q + A$$

$$\Rightarrow Q = -A = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V, N) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NR T}{V} dV = NR T \log \frac{V_2}{V_1}$$

\Rightarrow Entropieänderung

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = NR \log \frac{V_2}{V_1}$$

Wärmebad hat Entropieänderung $\Delta S_{\text{WB}} = -Q/T$

\Rightarrow Gesamtentropie ist konstant.

Hinweis: Man könnte beim irreversiblen Prozess auch an ein Wärmebad koppeln \rightarrow kein Wärmefluss \rightarrow Gesamtentropie erhöht (also tatsächlich irreversibel)

5.3 Mischungsentropie

Betrachte isoliertes System:

zwei ideale Gase ($U = c_V NT$) mit Trennwand dazwischen. (Zustand a)

Ziehe Wand raus \rightarrow Gase durchmischen sich (Zustand b) (irreversible Prozess)

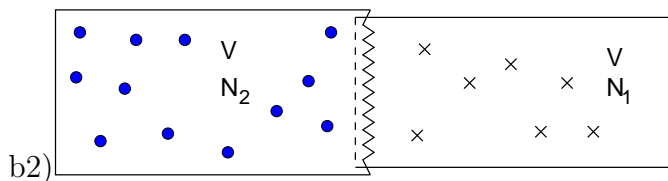
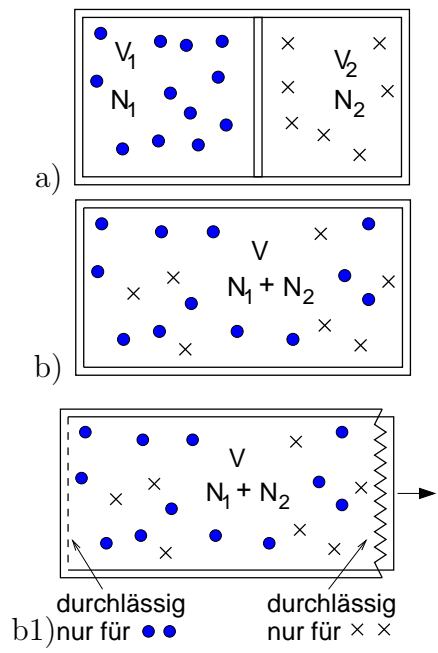
$$\Rightarrow A_{a \rightarrow b} = 0, Q_{a \rightarrow b} = 0 \rightarrow U = \text{const} \rightarrow T = \text{const}$$

Entropie: $\Delta S_{a \rightarrow b} = S(b) - S(a) \geq \int_a^b \delta Q/T = 0$

Berechnung von ΔS durch reversible Ersatzprozess (hier in umgekehrter Richtung):

Gasgemisch in ineinandergeschobenen Behältern mit semipermeablen Wänden, jeweils für eine Teilchensorte durchlässig (Zustand b1=b)

Ziehe Behälter quasistatisch auseinander (Zustand b2):



$$A_{b1 \rightarrow b2} = 0, Q_{b1 \rightarrow b2} = 0 \rightarrow \Delta U_{b1 \rightarrow b2} = 0.$$

Gase werden reversibel entmischt: $\Delta S_{b1 \rightarrow b2} = 0$

Kopplung an Wärmebad (Temperatur T)

Komprimierung $V \rightarrow V_1/V \rightarrow V_2$ (Zustand b3=a)

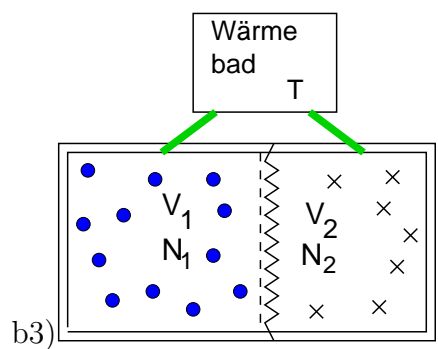
\rightarrow Arbeitsleistung $A_{b2 \rightarrow b3} > 0$

Da $U = \text{const}$ (w.g $T = \text{const}$)

\Rightarrow Wärme $Q_{b2 \rightarrow b3} = -A_{b2 \rightarrow b3}$

\Rightarrow Entropieänderung $\Delta S_{b2 \rightarrow b3} = Q_{b2 \rightarrow b3}/T = -A_{b2 \rightarrow b3}/T$

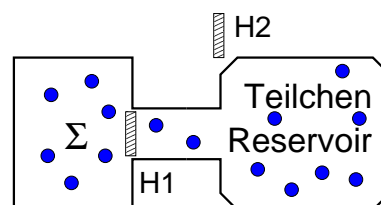
Gesamtentropieänderung: $\Delta S_{a \rightarrow b} = - \underbrace{\Delta S_{b1 \rightarrow b2}}_{=0} - \Delta S_{b2 \rightarrow b3}$



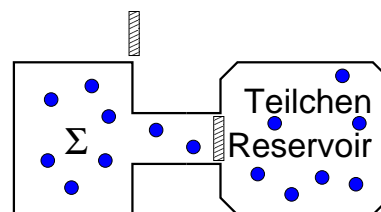
5.4 Ersatzprozess Teilchenquelle

Hier (der Einfachheit halber) ideales Gas.

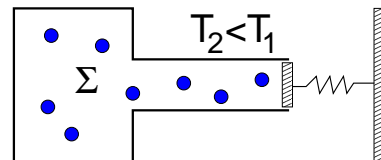
1. Verbinde System Σ (Volumen $V = V_1$, Entropie $S = S_1$, Teilchenzahl $N = N_1$, Temperatur $T = T_1$) mit Teilchenreservoir.



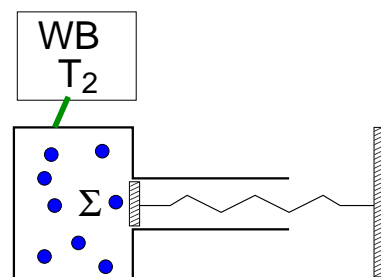
2. Schiebe Wand H1 rein und Wand H2 raus:
 $\Rightarrow V = V_2 > V_1, S_2 > S_1, N_2 = N_1 + \Delta N, T = T_1$



3. (entferne Teilchenquelle)
 Vergrößere Volumen $V = V_3 > V_2$ adiabatisch durch Volumenarbeit
 \Rightarrow Energieverminderung $\Rightarrow T = T_2 < T_1$
 $N = N_2, S = S_2$
 Hinweis: Wahl von T_2 , dass bei Schritt 4 die Anfangsentropie herauskommt, entsprechend wird V_3 gewählt.



4. Kopplung an Wärmebad $T = T_2$
 Verkleinere Volumen isotherm
 $\Rightarrow V = V_1, S = S_1, N = N_2$
 Nur Teilchenzahl hat sich im Vergleich zum Anfang geändert.



Bilanz der Arbeiten \rightarrow chemische Arbeit.