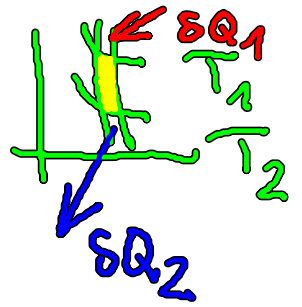


$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_{irr}}{T} < 0$$

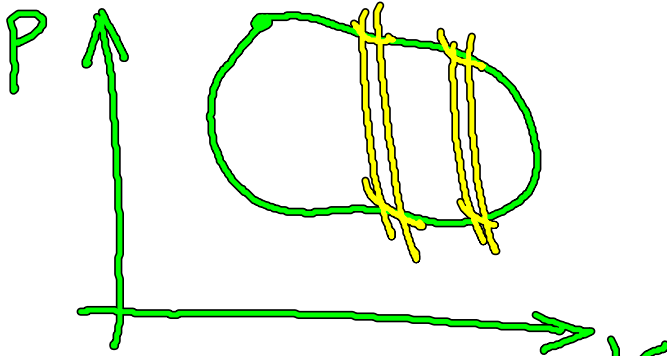
Carnot:



Beweis-skizze

Kreisprozess im p-V Diagramm

Aufteilen in viele, infinitesimale Carnot-Prozesse



Für Carnot: $\delta Q_1 > 0$ rein
 $\delta Q_2 < 0$ raus

$$\left| \frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{-\delta Q_2}{T_2} \right|$$

Für irreversiblen Prozess

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} < \frac{-\delta Q_2}{T_2}$$

• Jetzt Aufsummation aller infinitesimalen C. Prozesse

⇒ Summe aller $\frac{\delta Q}{T}$ (mit entspr. Vorzeichen)
 gibt gerade $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Falls der Prozess irreversible Anteile enthält

⇒ in der Summe $\oint \frac{\delta Q_{irr}}{T} < 0$

Alternativer Beweis: Maschine, zusammengesetzt aus vielen Carnot-Maschinen

VOLTING
STRAUHMANN

exaktes Differential

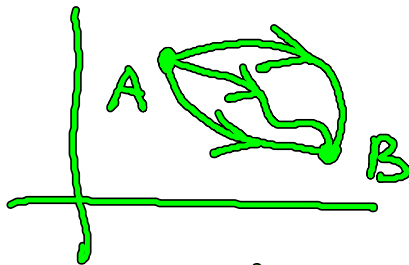
Folgerung aus $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

$\Rightarrow \frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS$, mit einer
Zustandsgröße S (Entropie)

Bemerkungen: - funktioniert nur
mit δQ_{rev}

- $\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S(B) - S(A)$

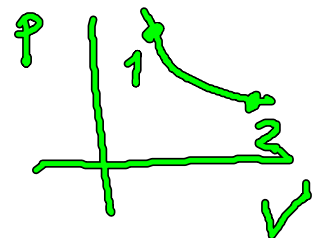
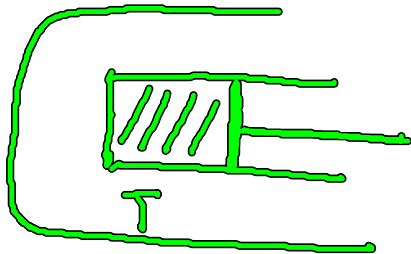
unabhängig von Integrationsweg



Beispiel:

Entropieänderung bei isothermer Expansion

von $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_2$



1.HS: $\Delta U = 0$

$\Rightarrow 0 = \int_1^2 \delta Q_{rev} - p dV$

$$\underline{S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = + \int_1^2 \frac{pdV}{T}}$$

$$= \int_1^2 \frac{Nk_B}{V} dV = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e.B. $V_2 = 2V_1 \Rightarrow \frac{\Delta S}{Nk_B} = \ln 2$

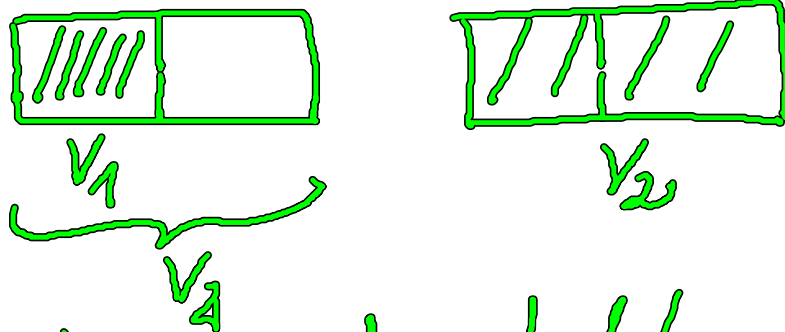
die Entropie des Gases hat sich vergrößert
 || die Entropie des Wärmebades hat sich um

$Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$ vermindert

$\Rightarrow \Delta S$ für das Gesamtsystem
 (Gas + Wärmebad) = 0

Zweiter Fall: irreversible Expansion

Gay-Lussac-Expansion quasistatisch



Entropieänderung ausrechnen durch

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

für reversibles
Erststadium

isotherme Expansion $Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$

\Rightarrow Gesamtänderung der Entropie (Universum)
 ist $Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$



Anwachsen der Entropie (2. Teil des 2. HS)

Bei irreversiblen Prozessen $A \rightarrow B$ in
 adiabatisch abgeschlossenen Systemen
 wächst die Entropie an.

Beweis: $A \rightarrow B$ irr
 $B \rightarrow A$ reversibel



$$\begin{aligned}
 \text{Clausius } 0 &> \oint \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}}_0 + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \\
 &= \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \\
 &= S(A) - S(B) \Rightarrow S(B) > S(A)
 \end{aligned}$$



Wir brauchen die Stoffmenge N als Zustandsgröße.

$$pV = Nk_B T$$

Definition:

Ein einfaches System ist ein th. d. System mit $n+2$ unabhäng.

Zustandsgrößen, wobei n die Anzahl der Arbeitskoordinaten ist.

$$dW = -p dV \Rightarrow n=1$$

$$dW = \sum_{i=1}^n x_i dx_i$$

Ein einfacher Stoff hat $n=1$

Zustandsgrößen: T, V, N , oder

Def: kanonische Zustandsgrößen für einen einfachen Stoff sind

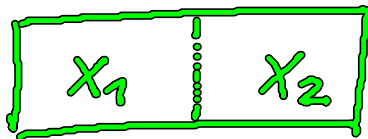
$$X = (U, V, N)$$

Verallgemeinertes Gay-Lussac Experiment

2 gleichartige einfache Stoffe in den

Zuständen $X_1 = (U_1, V_1, N_1)$

$$X_2 = (U_2, V_2, N_2)$$



" getrenntes GG "

großkanonisch

Es stellt sich ein homogener Endzustand ein,
einfacher Stoff

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

Die "Wand" drückt nicht zu innen Energie
"her"

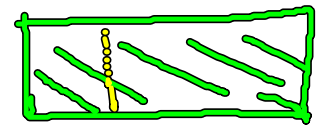
1) dieser Mischungszustand ist irreversibel

$$\Rightarrow \text{die Entropie } S(X = X_1 + X_2) \geq S(X_1) + S(X_2), \quad X = (U, V, N)$$

2) betrachte homogenen Zustand

jetzt adiabatisch Wand ziehen:

nicht passiert, d.h.



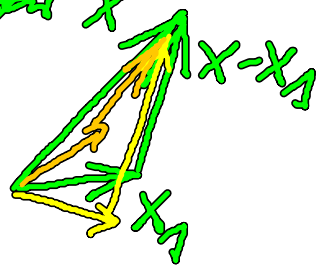
$$2X \quad (1-X)X$$

$$0 < \lambda < 1$$

$$S(X) = S(2X) + S((1-X)X)$$

$$\Rightarrow S(2X) = 2 S(X) \quad (\text{ÜA}_1)$$

3) Betrachte alle möglichen Zerlegungen x
 $x = x_1 + (x - x_1)$



Berechne 'sup' also die kleinste
 ober-Schranke

$$S(x) = S\left(\frac{x}{2}\right) + S\left(\frac{x}{2}\right) \leq \sup_{x_1} [S(x_1) + S(x - x_1)]$$

$$S(x) \geq S(x_1) + S(x - x_1)$$

$$\rightarrow S(x) = \sup_{x_1} [S(x_1) + S(x - x_1)]$$

Extremalprinzip der Entropie:

Die Entropie eines Systems im GG-Zustand
 $X = (U, V, N)$ ist maximal im Vergleich
 zu der Entropien $S(x_1) + S(x - x_1)$
 der getrennten GG-Zustände des
 der getrennten Systeme.

Entropie als Fundamentalgröße

1. HS: $dU = \delta Q + \delta W$

jehts reversibel: $\delta Q = T dS$

$$dU = T dS - p dV \quad (N = \text{const})$$

jetzt nach dS auflösen

$$\| dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \|$$

wobei μ als chemisches Potential
bezeichnet wird

$$\Rightarrow dU = T dS - p dV + \underbrace{\mu dN}_{\substack{\text{erforderlicher Arbeit} \\ \text{zum Verändern der Teilchenzahl}}}$$

Es gilt

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N}$$

Thermodyn.
Def. der Temperatur

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V}$$

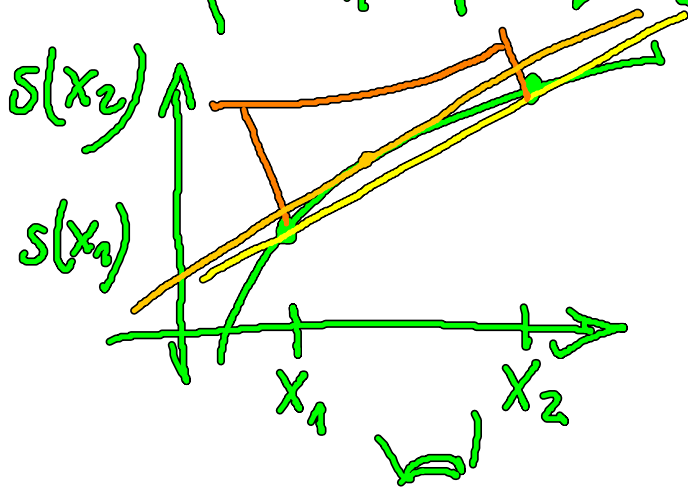
$| S(U, V, N) \text{ gilt das gesamte TD} |$
 $| \text{eines einfachen Stoffes.} |$

Zusammenfassung:

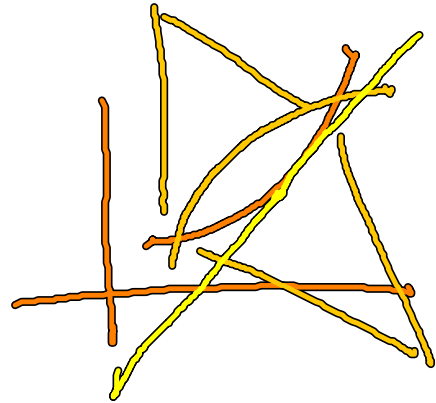
- $S(x)$ ist maximal
 $S(x) \geq S(x_1) + S(x - x_1)$
- $S(x)$ ist extensiv,
 $S(\lambda x) = \lambda S(x), \quad 0 < \lambda$

• $S(X)$ ist konkav

$$S(tX_1 + (1-t)X_2) \geq tS(X_1) + (1-t)S(X_2) \quad 0 \leq t \leq 1$$



konkav



Thermisches, mechanisches
makroskopisches GG

Zwei GG Zustände X_1
 $X - X_1$

Annahme: Endzustand, max. Entropie
von X

$$\vec{\nabla}_1 [S(X_1) + S(X - X_1)] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial u_1} S(X_1) = \frac{\partial}{\partial u_2} S(X_2)$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

Homogenität der Entropie

$$S(\lambda X) = \lambda S(X)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{d\lambda} S(\lambda X) \Big|_{\lambda=1} = X \nabla S(X) = \sum_{i=1}^3 X_i \frac{\partial S}{\partial X_i}$$

"Euler'sche Diff. gl"

$$= S(X), \quad X = (\mu, V, N)$$

$$S = \frac{1}{T} \mu + \frac{p}{T} V - \frac{k}{T} N$$