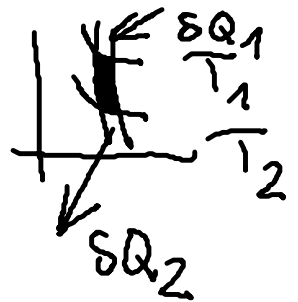


$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

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

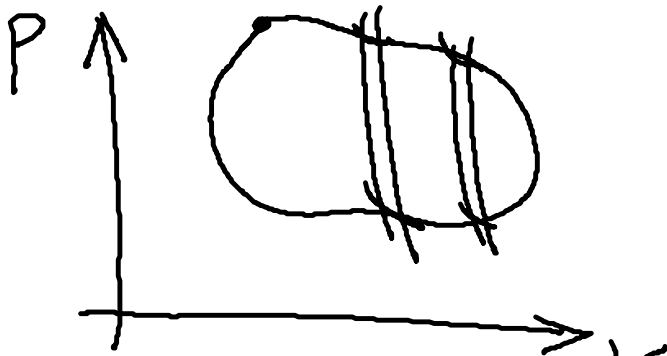
Carnot:



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

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

Falls der Prozess irreversible Anteile enthält

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

Alternativer Beweis: Maschine, zusammengesetzt aus vielen Carnot-Maschinen

VOLTING
STRAHMANN

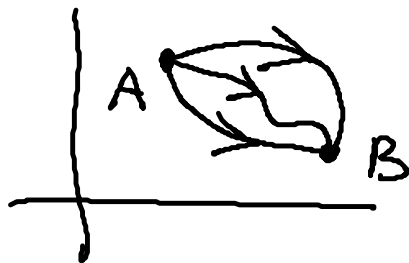
exaktes Differential

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

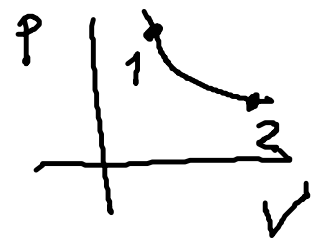
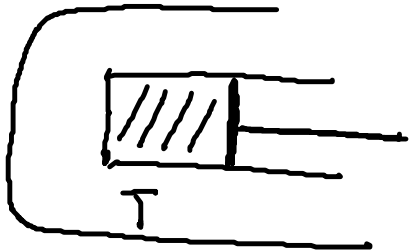
$\Rightarrow \frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS$, mit einer
Zustandsgröße S (Entropie)

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

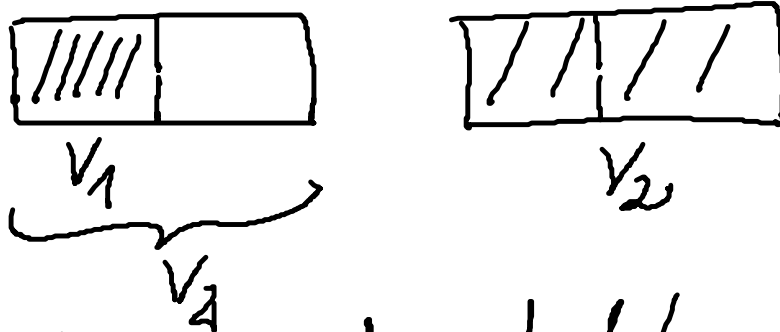
die Entropie des Gases hat sich vergrößert
 || die Wärmebäder hat sich um

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

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

Zweiter Fall: irreversible Expansion

Gay Lussac - Expansion quasi statisch



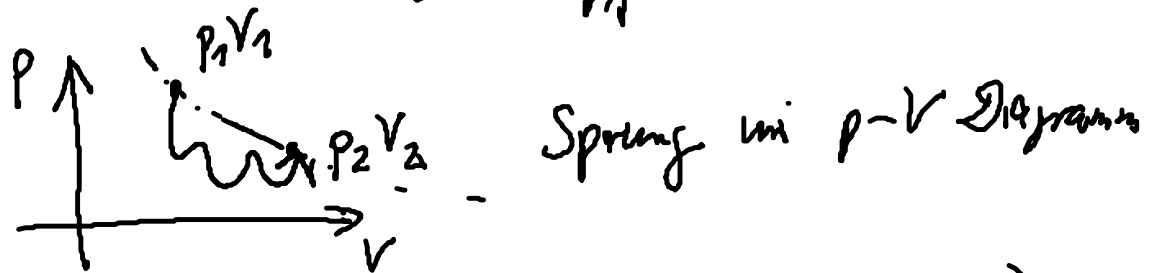
Entropieänderung ausrechnen durch

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

hier reversiblen
Erstschritt

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

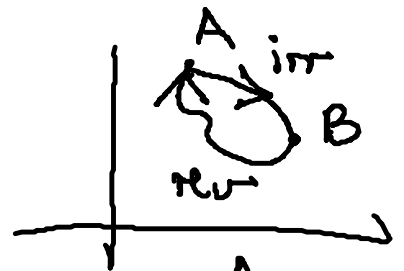
\Rightarrow Gesamtänderung der Entropie (Universum)
 ist $Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$



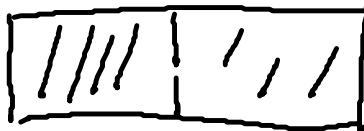
Anwachsen der Entropie (2. Teil des 2. HS)

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 Freiheitsgrade 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

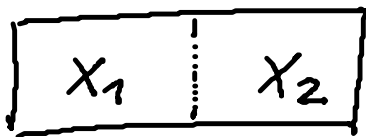
$$X = (U, V, N)$$

Verallgemeinertes Gay-Lussac Experiment

2 gleichartige einfache Stoffe in den Zuständen

$$X_1 = (U_1, V_1, N_1)$$

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



"geklemmtes GG"

großkanonisch

Es stellt sich ein homogener Endzustand ein,
einfacher Stoff

$$V = V_1 + V_2$$

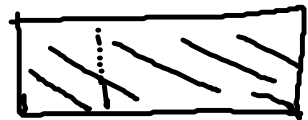
$$N = N_1 + N_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

Die "Wand" drückt nichts zu innerer Energie
bei

1) dieser Mischungsvorgang ist irreversibel
 \Rightarrow die Entropie $S(X = X_1 + X_2) \geq$
 $S(X_1) + S(X_2)$, $X = (U, V, N)$

2) betrachte homogenen Zustand
 gibt adiabatisch Wand mitziehen:
 nichts passiert, d.h.



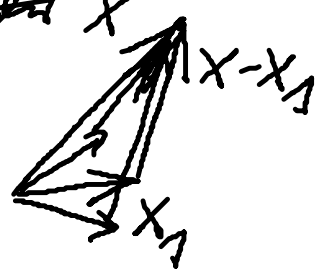
$2X$ $(1-X)X$

$0 < \lambda < 1$

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

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

3) Betrachte alle möglichen Zerlegungen X
 $X = X_1 + (X - X_1)$



Bezeichne 'sup' als die kleinste
 oberer 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: $dU = \delta Q + \delta W$

jeder reversibel: $\delta Q = T dS$

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

jedes 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

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

Thermodyn.
Def. der Temperatur

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

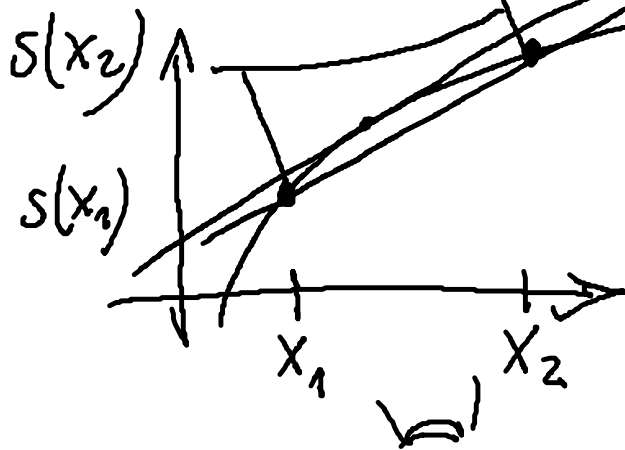
$| S(U, V, N) \text{ gibt die gesamte TD} |$
 $| \text{ eines einfachen Stoffes.} |$

Zusammenfassung:

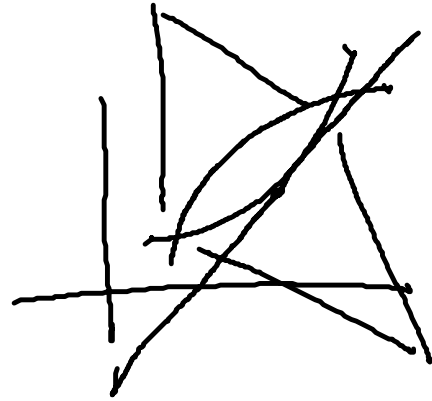
- $S(X)$ ist maximal
 $S(X) \geq S(X_1) + S(X - X_1)$
- $S(X)$ ist extensiv,
 $S(\lambda X) = \lambda S(X), \quad 0 < \lambda$

• $S(X)$ 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

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

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

„Euler'sche Diff. gl“

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

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