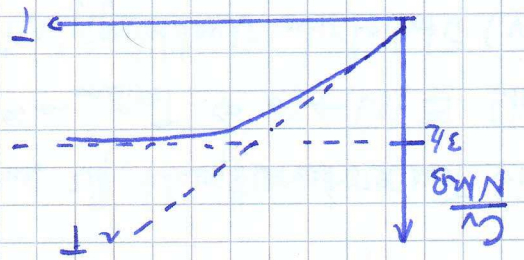


Wenn  $n \gg 1 \Rightarrow \frac{15}{15} \frac{0.572(2)}{2} \approx 4$   
 $\frac{C_v}{C_p} \approx 3 \cdot 2(2) \frac{M_{H_2}}{M_{H_2}}$  aus (\*)

da  $p$ -Temabh. ist, folgt  $C_v \sim T$

Der Beitrag kommt vornehmlich von Feinenergie, und Brecht das Aufweitung bei

klein  $T$  ist  $\approx T$ .

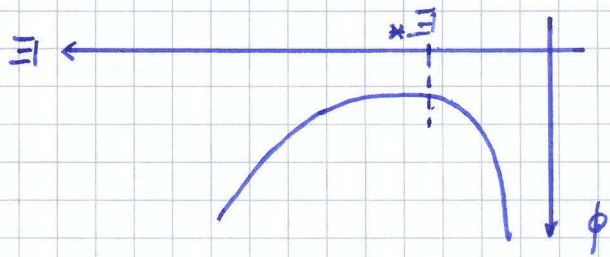


### 5. Thermodynamik

In thermodyn. Limit  $N, V \rightarrow \infty$  mit  $n = N/V = \text{const.}$  sind alle Ensembles physikalisch gleichwertig (abgelagerte Grössen sind identisch, da relative Fluktuationen von  $E$  &  $N$  verschwinden). Die Zustandssumme ist jeweils mit thermodynamischer Potentiale verknüpft, welche best. naturliche Variable (Zustandsgrössen) besitzen.

	therm.	nat. Variable	phys. Grössen
$S$	$S_{\text{mikro}} = \int \delta(H(T)-E) \frac{dP}{h^{3N} N!}$	$E, V, N$	$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}, \dots$
$Z$	$Z_{\text{kanon}} = \int e^{-\beta H} \frac{dP}{h^{3N} N!}$	$T, V, N$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}, \dots$
	$Z_{\text{gros}} = \int e^{-\beta H + \beta \mu N} \frac{dP}{h^{3N} N!}$	$T, V, \mu$	$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}, \dots$
	groskanonisch	kanonisch	mikrokanonisch

$\Rightarrow$  es ist die Entropie (als wichtigste Repräsentant physikal. Grössen) in allen Ensembles gleich, z. Bsp.  $S_{\text{mikro}}(E, V, N)$  muss gleich sein  $S_{\text{kanon}}(T, V, N)$  im Sinne, dass oder umgekehrt,  $S_{\text{mikro}}(E, V, N) = S_{\text{kanon}}(T(E_{\text{kan}}, V, N), V, N)$ .



$$\lim_{E \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial \phi}{\partial E} \right) = \beta k_B - \frac{1}{T_{\text{wilo}}(\beta, V, N)} = \beta k_B > 0$$

$$\lim_{E \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \phi}{\partial E} \right) = \beta k_B - \frac{1}{T_{\text{wilo}}(\beta, V, N)} \Rightarrow -\infty \text{ da } T_{\text{wilo}} \rightarrow 0$$

Extremum ist Minimum

$0 < T < \infty \Rightarrow \forall \beta > 0 \exists$  genau ein  $E$ , für welches Extremalbedingung erfüllt ist. dieses  $E$  nennen wir  $E^* = E^*(\beta, V, N)$ . Insbes.:  $T_{\text{wilo}}(E^*, V, N) = \frac{1}{\beta k_B}$ , und

Wir verhält sich  $\phi$  als Fkt. von  $E$ ? Extremum, falls  $\partial \phi / \partial E = 0$ , also falls  $\beta k_B = \frac{\partial S_{\text{wilo}}}{\partial E} = \frac{1}{T_{\text{wilo}}(E, V, N)}$ . Wir wissen aber (s.o.) dass  $T_{\text{wilo}} \rightarrow E$  erdändig &

$$\Rightarrow Z_{\text{kaw}} = \int_0^{\infty} e^{-\beta E + \beta k_B S_{\text{wilo}}(E, V, N)} dE, \text{ wir definieren } \phi(E, V, N, \beta) = \beta E - \frac{\beta k_B}{S_{\text{wilo}}(E, V, N)}$$

Da aber  $S_{\text{wilo}}(E, V, N) = k_B \log Z_{\text{wilo}}(E, V, N)$

$$\Rightarrow S_{\text{kaw}}(T, V, N) = k_B \left( -\beta \frac{\partial}{\partial \beta} + 1 \right) \log Z_{\text{kaw}}, \text{ wobei } Z_{\text{kaw}} = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} Z_{\text{wilo}}(E, V, N) dE$$

$\langle H \rangle_{\text{kaw}} = - \frac{\partial \log Z_{\text{kaw}}}{\partial \beta}$   
 $- k_B \beta \langle H \rangle_{\text{kaw}} + k_B \log Z_{\text{kaw}}$   
 s.kaw. Ensemble

Nun gilt im kawn. Ensemble:  $S_{\text{kaw}}(T, V, N) = -k_B \langle \log S \rangle_{\text{kaw}} = -k_B \langle \log e^{-\beta H} \rangle_{\text{kaw}} + k_B \log Z_{\text{kaw}}$   
 $S = Z_{\text{kaw}} e^{-\beta H}$

(iv) Statistische Unabhängigkeit von Subsystemen. Denn  $S_{\text{wilo}}(2E, 2V, 2N) = 2 S_{\text{wilo}}(E, V, N)$   
 $\Rightarrow$  mit  $\lambda = N^{-1} \Rightarrow S_{\text{wilo}}(E, V, N) = \frac{1}{N} S_{\text{wilo}}\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) \equiv N s\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right)$

(iii)  $E/N \rightarrow \infty \Rightarrow T_{\text{wilo}} \rightarrow \infty$   
 (ii) Temperaturwappunkt für minimale Energie:  $T_{\text{wilo}} \rightarrow 0$  für  $E \rightarrow 0$

(i) Zu jeder Energie (z.Bsp. im mikrokawn. System) gehört genau eine Temperatur,  $T_{\text{wilo}} = T_{\text{wilo}}(E, V, N) = \partial S_{\text{wilo}}(E, V, N) / \partial E$  und  $T$  wächst monoton mit  $E$  (s. z.Bsp. im Gleichverteilungsatz!). Strenge Monotonie verletzt, z.Bsp. bei Phasenübergg.

Eigenschaften des Flauswodynamische Größen:  
 5.1. Revers des Äquivalenz der Entropie. (hier für mikrokawn. kawn.)

mit  $\phi$  folgt  $Z_{kan} = e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \int_0^\infty \exp(-[\phi(E, V, N, \beta) - \phi(E^*, V, N, \beta)]) dE$

Restriktion von  $\phi$ :  $\phi(E, V, N, \beta) = \beta E - \lambda_B S_{mikro}(E, V, N) = N \left[ \beta \frac{E}{N} - s\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) \right] \lambda_B$

$$\Rightarrow Z_{kan} = e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \int_0^\infty \exp(-[\phi(E, V, N, \beta) - \phi(E^*, V, N, \beta)]) dE$$

Für  $N$  gross verbleibt Integral bis auf Umgebung um  $E^*$  → Sattelpunktschätzung um  $E^*$ :  
 $\phi(E, V, N, \beta) = \phi(E^*, V, N, \beta) + \frac{\partial \phi}{\partial E} (E - E^*) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2} (E - E^*)^2 + \dots$

$$\Rightarrow Z_{kan} \approx e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \int_0^\infty \exp(-\frac{z}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2} (E - E^*)^2) dE$$

= 0 da Minimum > 0

$$\approx e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} N \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\frac{z}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2} (E - E^*)^2) dE = e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \frac{\sqrt{2\pi N \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2}\right)^{-1}}}{1}$$

$$\Rightarrow \log Z_{kan} \approx -\phi(E^*, V, N, \beta) + \log \sqrt{2\pi N \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2}\right)^{-1}} = -\phi(E^*, V, N, \beta) + \frac{1}{2} \log(2\pi N) - \frac{1}{2} \log \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial E^2}\right)$$

da  $E^*$  explizit von  $\beta$  abhängt

$$\Rightarrow S_{kan}(T, V, N) = \lambda_B \left( \beta \frac{\partial}{\partial \beta} - 1 \right) \phi(E^*, V, N, \beta) = -\lambda_B \phi(E^*, V, N, \beta) + \lambda_B \beta \frac{\partial \phi(E^*, V, N, \beta)}{\partial \beta} + \lambda_B \frac{\partial \phi(E^*, V, N, \beta)}{\partial \beta}$$

= 0 Minimum!

$$= -\lambda_B \left( \beta E^* - \lambda_B^{-1} S_{mikro}(E, V, N) \right) + \lambda_B \beta E^* = + S_{mikro}(E^*, V, N)$$

⇒ Äquivalenzmikrokan. & kanon. Entropien, falls in mikrokanon. Entropie die innere Energie  $E$  durch Lösung der Gleichung  $\frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} = \lambda_B \beta$  erreicht wird.

Ausserdem ist  $E(T, V, N) = \langle H \rangle_{kan} = - \frac{\partial \log Z_{kan}}{\partial \beta} \approx - \frac{\partial \phi(E^*, V, N, \beta)}{\partial \beta} \stackrel{!}{=} E^*$

⇒ Alternative Formulierung des Äquivalenz:

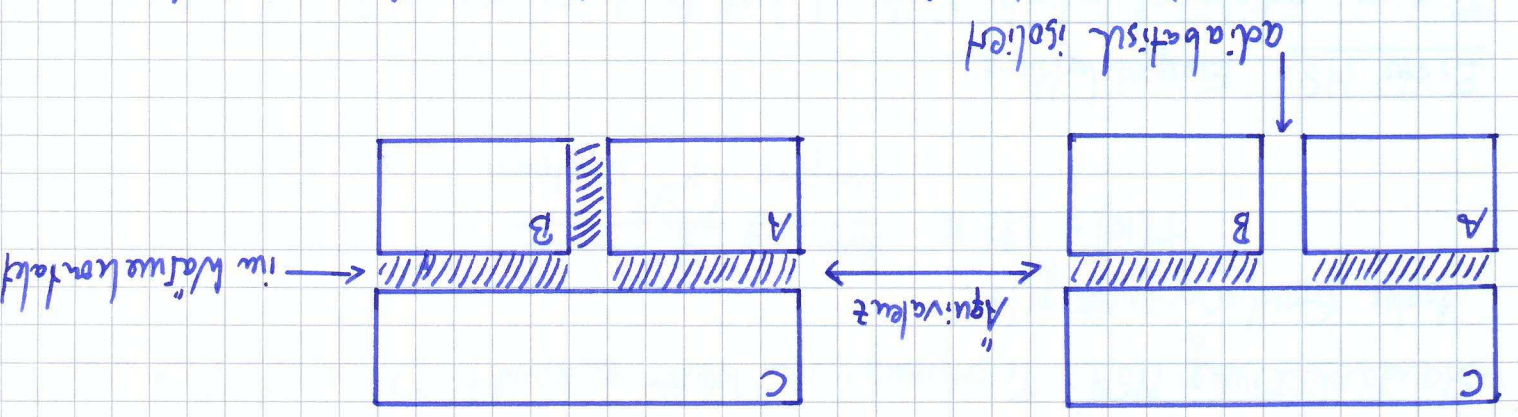
$$S_{kan}(T, V, N) = S_{mikro}(\langle H \rangle_{kan}, V, N) = S_{mikro}(E(T, V, N), V, N)$$

Kund schließlich:  $T = \frac{1}{\lambda_B \beta} = \left( \frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} \right)^{-1} = E^* = T_{mikro}(E^*, V, N)$  Äquivalenz des Temp.

Äquivalenz kann man die Äquivalenz aus grosskanon. Entropie / Temperatur zeigen.

5.2. Hauptsätze des Thermodynamik.

HS sind Axiome, auf denen die TD vollständig aufgebaut werden kann. Die HS können in der Stat. Mech. auf fundamentaler physikalischer Prinzipien aufgebaut werden.  
 Nulltes HS: Transitivität der Temperatur.  
 Sind zwei Systeme A & B jeweils mit einem dritten System C im Gleichgewicht, so sind A & B auch untereinander im Gleichgewicht.



Abgeschlossenes System: adiabatisch (gegen Wärmefluss), mechanisch & chemisch isoliert  
 Offenes System: mindestens eine Energieform kann ausgetauscht werden

Abgeschlossenes System können nicht miteinander in Gleichgewicht stehen. Gleichgewicht bei offenen Systemen liegt vor, wenn T, p,  $\mu$  übereinstimmen.

Existenz einer Temperatur: Gleichgewichtszustände des Systeme A, B, C werden durch die

Koordinaten  $\{A_1, A_2, \dots\}$ ,  $\{B_1, B_2, \dots\}$ ,  $\{C_1, C_2, \dots\}$  beschreiben. Gleichgewicht zw. A & C impliziert eine funktionale Abhängigkeit der Koordinaten von A & C. Wird z. Bsp. A, geändert, müssen sich  $\{A_2, A_3, \dots\}$ ,  $\{C_1, C_2, \dots\}$  ändern, um das Gleichgewicht zu halten.

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0 \text{ Zwangsbedingung}$$

$$\text{Äquivalenz } f_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0.$$

Behalte nun die Ausdrücke von Koordinaten C, aufgrund der Änderung aller anderer Koord.  $C_1 = F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, C_3, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, C_3, \dots)$  aufgrund Kopplung A-C-B

0. HS impliziert aber auch  $f_{AB}(A_1, A_2, \dots; B_1, B_2, \dots)$ . Erfüllt ein Koordinatensatz

$\{A, B\}$  diese Zwangsbed.  $f_{AB}$ , und wir setzen diese in die Gleichungen für C, ein.

Aufgrund des 0. HS muss dann aber die Relativ für C, unabhängig ~~von~~ von den  $\{C\}$

erfüllt sein. Dies gilt aber für alle zulässigen  $\{A, B\}$ .  $\Rightarrow$  Es muss nur die folgende Relativ

erfüllt sein (Eruierung von  $\{C_i\}$  in  $C_i = \dots$ ):

$$\theta_A(A_1, A_2, \dots) = \theta_B(B_1, B_2, \dots) \quad \text{Zustandsgleichung}$$

Eine Isotherme  $\theta_A(A_1, A_2, \dots) = \theta$  bedeutet die Änderung der  $A_1, A_2, \dots$  so, dass  $\theta_A = \theta$  konstant bleibt.  $\theta$  ist die Temperatur des Systems. Wir haben unabhängig das Ergebnis des Statistile gezeigt, dass es eine Grösse  $\theta$  gibt, die den thermischen Zustand eines Systems im Gleichgewicht beschreibt.

Standardisierung 1954: Tripelpunkt von Wasser entspricht 273.16 K. Mit einem

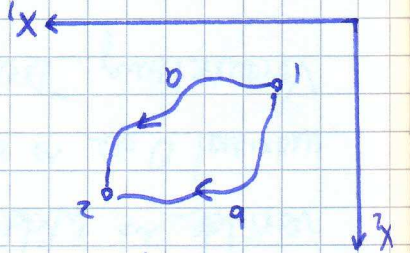
idealer Gaskonstantes gilt:

$$T(K) \equiv 273.16 \frac{p_{\text{Tripel}}}{p_{\text{System}}} \quad \text{Tripelpunkt}$$

Erster Hauptsatz: Energieerhaltung.

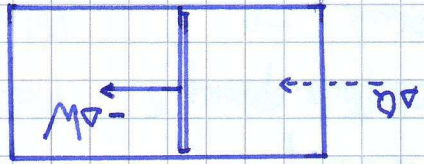
In einem adiabatisch isolierten System läuft die Arbeit bei einer Zustandsänderung aus dem Anfangs- & Endzustand ab, nicht vom Weg der Prozessführung:

$$\text{Arbeit } \Delta W = E(X_2) - E(X_1)$$

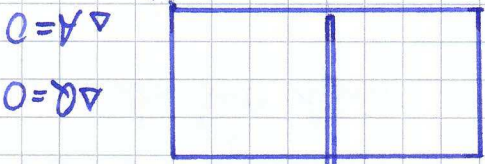


Ohne die Adiabaticität ist die Arbeit nicht immer gleich der Änderung der inneren Energie: die Wärmezufuhr des Systems ist  $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$ .  $\Delta Q$  &  $\Delta W$  sind nicht unabhängig von einander:

von einander:  $T = \text{const.}$



adiabatisch isoliert



In beiden Fällen ist  $\Delta E = 0$ , die Prozessführung ist aber verschieden.

Differentialform des 1. HS:  $dE = dQ + dW$ .  $dE$  ist ein totales Differential,  $dW$  beschreibt keine Änderung der Grösse, ist aber kein vollständiges Differential.

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i, \text{ für } dQ, dW \text{ existiert i. allg. keine solche Form.}$$

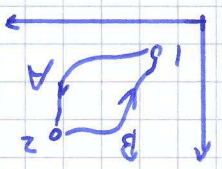
Andere Form des 1. HS:  $\neq$  perpetuum mobile 1. Art, also  $\neq$  Maschine, die als Kreisprozess

ausgeführt wird Arbeit abgibt.

Ein quasistatisches Prozess ist ausserordentlich langsam geföhrt, so dass sich das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet.

Bsp.: langsames Ziehen eines Fedes wandelt Arbeit in potentielle Energie um. Schmelzen Zehn erzeugt zusätzlich Wärme.

Äquivalenz des Formulierewege: Betrachte Kreisprozess  
 Da  $dE_{\text{total}} = 0 \Rightarrow \oint dE = 0 \stackrel{\text{I.H.S.}}{=} \oint (dQ + dW)$



perp. wab.  $\rightarrow$  was Arbeit verrichtet, also  $dQ = 0 \Rightarrow dW = 0 \rightarrow$  ist also die differentielle Form gültig, so folgt auch die zweite Form.

Umgekehrt: Annahme, dass  $dQ + dW$  auf Weg A verschieden zu Weg B. O.B.d.A.

$$\int_1^2 (dQ + dW) < \int_2^1 (dQ + dW) \Rightarrow \int_1^2 (dQ + dW) - \int_2^1 (dQ + dW) < 0$$

$$\text{oder } \int_1^2 (dQ + dW) + \int_2^1 (dQ + dW) < 0 \text{ & somit } \oint (dQ + dW) < 0 \Rightarrow \oint dQ < -\oint dW$$

Wir können den Weg so wählen, dass  $\oint dQ = 0 \Rightarrow \oint dW < 0 \rightarrow$  System würde Arbeit verrichte  $\rightarrow$  Widerstand aus Nichtexistenz eines perp. wab. 1. Art  $\Rightarrow \oint dW$  kann aus maximal 0 sein  $\rightarrow$  damit wäre aber  $dQ + dW$  unabhängig vom Weg, im Widerspruch aus Voraussetzung. Dies zeigt, dass  $dE$  ein totales Differential ist.

Allgemeine Form der Arbeit:  $dW = \sum_i f_i dx_i$   
 $\rightarrow$  verallg. Auslenkungen  
 $\rightarrow$  verallg. Kräfte

Kraft	Auslenkung
Federkraft $F$	Längenänderung $x$
oberflächen spannung $S$	Fläche $A$
Druck $-p$	Volumen $V$
elektv. Feld $E$	Polarisation $P$
chem. Pot. $\mu$	Teilchenzahl $N$

Auslenkungen sind exklusive, Kräfte sind inklusive

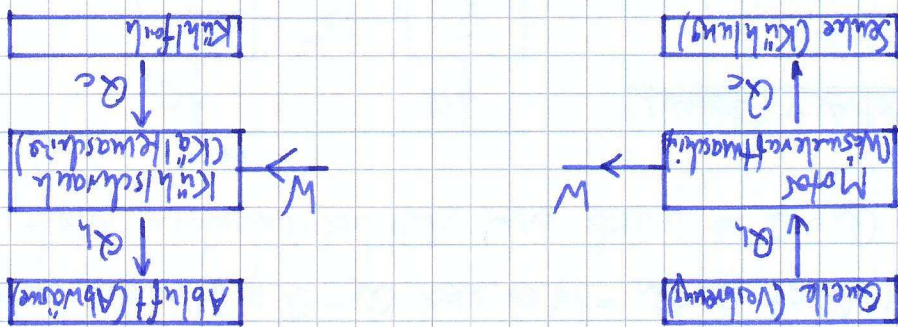
Wärme kapazität: Wärmezufuhr ist wegbabhängig. Bei einem Gas können wir Wärme bei konst. Druck oder Volumen zuföhren:

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE - dW}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE + pdV}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE}{dT} \right|_V$$

$$C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_p = \left. \frac{dE + pdV}{dT} \right|_p = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p > C_v$$

Ideales Gas: E nur Funktion von T (Experiment)  $\rightarrow \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_p = \frac{dE}{dT}$   
 $\rightarrow C_p - C_v = p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = N k_B$   
 $pV = N k_B T$

Zweiter HS:  $\neq$  ideale Wärmekraftmaschine oder Kältemaschine.



Joule-Experiment: Gewicht treibt Scheitelpfad im Wasser an  $\rightarrow$  pot. Energie dissipiert in Wässer. Umgekehrt lehrt uns die Erfahrung, dass man nicht pot. Energie aus Muskel des Experiments erhält:  $\neq$  vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit.

Reversibler Prozess: kann rückwärts laufen, nie Muskel von engesperrte & abgefüllte

Größe, ähnlich wie reibungsfreie Bewegung in der Mechanik. Zeitwechsel kann nur

möglich sein, wenn das System in Gleichgewicht ist.  $\rightarrow$  jedes reversible Prozess ist

quasistatisch.

Bei irreversiblen Prozess ist der Arbeitsaufwand größer als beim reversiblen, um eine

best. Änderung am System herbeizuführen  $\Rightarrow dW_{rev} \geq dW_{irr}$ . Dies ist eine

Form des 2. HS.

Da aber dE vollst. Differential, muss gelten  $dE = dQ_{rev} + dW_{rev} = dQ_{irr} + dW_{irr}$

$$\rightarrow dQ_{irr} \leq dQ_{rev}$$

Kelvinsche Form des 2. HS: Prozess, welches nur Wärme in Arbeit umwandelt.

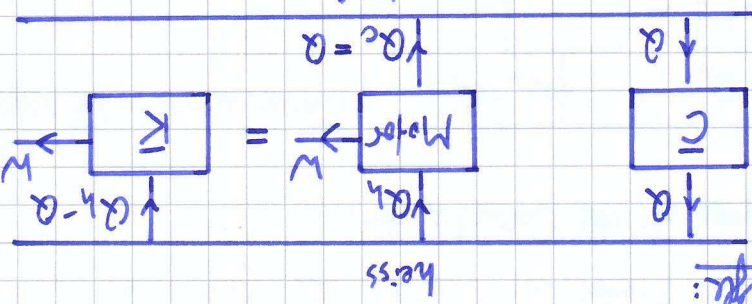
Classische Form: Prozess, welches nur Wärme aus einem Körper in einen heißeren

Körper überführt.

$\rightarrow \neq$  ideale Wärmekraft bzw. Kältemaschine (also: das notwendige Wärmegefälle ist Wasser...

Äquivalenz der Formulierungen:

(!) Clausius  $\rightarrow$  Kelvin:



Ann.:  $\exists$  Anti-Clausius Maschine

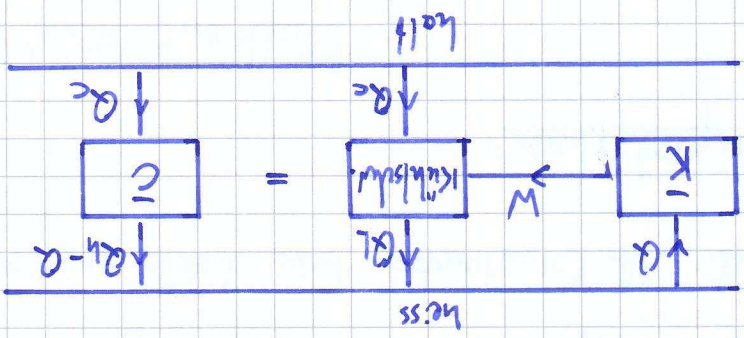
kalt  $\rightarrow$  so betrieben, dass  $Q_c = Q$

Schalte Motor durch  $\rightarrow$  kombinierte Maschine nimmt  $Q_h - Q$  von heisse Reservoir auf,

gibt Arbeit  $Q_h - Q = W$  ab und  $Q_c = Q$  geht in das kalte Reservoir.

Ist  $Q_c = Q \Rightarrow$  würde eine Anti-Kelvinmaschine erheben.

(!!) Kelvin  $\rightarrow$  Clausius:



Carnotmotoren: sind reversible Motoren, die einer

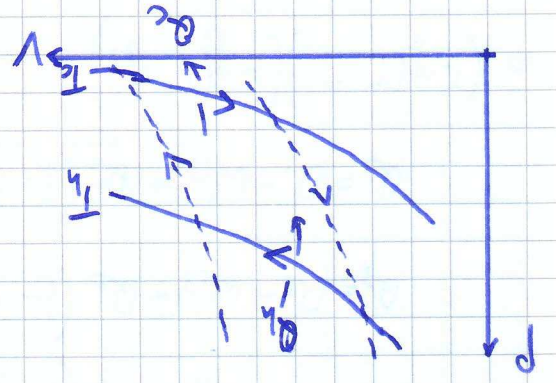
Kreisprozess zwischen zwei Reservoirs  $T_h$  &  $T_c$

durchlaufen. Wärmeaustausch findet während

der Isothermen bei  $T_h$  &  $T_c$  statt. Die beiden

Isothermen werden durch Adiabaten verbunden.

Als Beispiel verwenden wir ein ideales Gas als Arbeitsmedium des Carnotmotors.



----- Isotherme ( $\Delta T = 0$ )  
 ---- Adiabate ( $\Delta Q = 0$ )

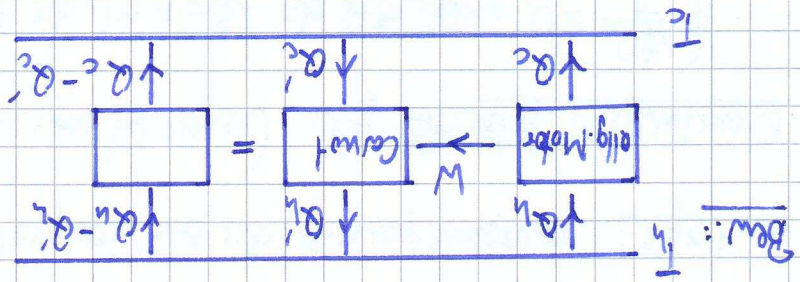
Isotherme:  $pV = Nk_B T \Rightarrow pV = \text{const.}$

Adiabate:  $E = \frac{2}{3} Nk_B T = \frac{2}{3} pV$ . Auf quasistat. Weg:  $dQ = dE - dW = d(\frac{2}{3} pV) - p dV = \frac{2}{3} p dV + \frac{2}{3} V dp$

$$dQ = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{3}{5} \frac{dV}{V} \Rightarrow \int \frac{dp}{p} = -\frac{3}{5} \int \frac{dV}{V} = \text{const.} \Rightarrow pV^{5/3} = \text{const.}$$



Carnotscher Satz: kein anderer Motor, das Reservoirs  $T_1$  &  $T_2$  läuft, hat einen höheren Wirkungsgrad als der Carnotmotor.



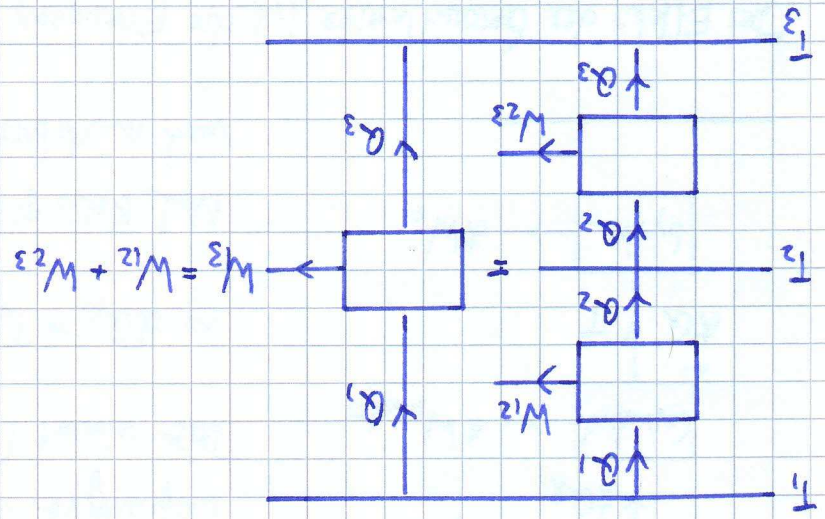
Carnotmotor wird umgekehrt betriebe (Kältemaschine) und wird von einem allg. Motor betrieben. Widerstand für beide Motoren.

Nach Clausius gilt aber  $Q_1 \geq Q_2$ , sonst hätte man eine ideale Kältemaschine.

$\Rightarrow$  Für die Wirkungsgrade gilt:  $\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \approx \eta_{Carnot} = \frac{Q_2}{Q_1} \geq \eta_{allg. Motor}$

Aus diesem Beweis folgt auch: Alle Carnotmotoren haben dieselbe universelle Effizienz  $\eta(T_1, T_2)$ .

Wirkungsgrad & absolute Temperaturskala:



Schalte zwei Carnotmotoren hintereinander  $\Rightarrow$  es gilt: Valued zu einer Ersatzcarnotmotor Die Effizienz ist jeweils un. versell, und was von der jew. Reservoirtemperatur  $T_1, T_2, T_3$  abhängig  $\Rightarrow$  Bilanzgleichung:

$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_2))$$

$$Q_3 = Q_2 - W_{23} = Q_2 (1 - \eta(T_2, T_3)) = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_2))(1 - \eta(T_2, T_3))$$

$$Q_4 = Q_3 - W_{31} = Q_3 (1 - \eta(T_3, T_1)) = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_2))(1 - \eta(T_2, T_3))(1 - \eta(T_3, T_1))$$

Konventionell (einfachste Form) ist  $\frac{Q(T_2)}{Q(T_1)} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow 1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_1}{T_2}$

$$\Rightarrow \eta(T_1, T_2) = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Dieser wird durch den Tripelpunkt von Wasser gestrichelt.

Alle Temperaturen sind positiv, sonst könnte man ein  $\eta > 1$  konstruieren, was der

Kelvin'scher Satz widerspricht.

Entropie: Zustandsfunktion, die zur Temperatur konjugiert ist. Man betrachte ein du-

Clausius'scher Satz: Für jeden (reversibel oder nicht) Kreisprozess gilt, dass

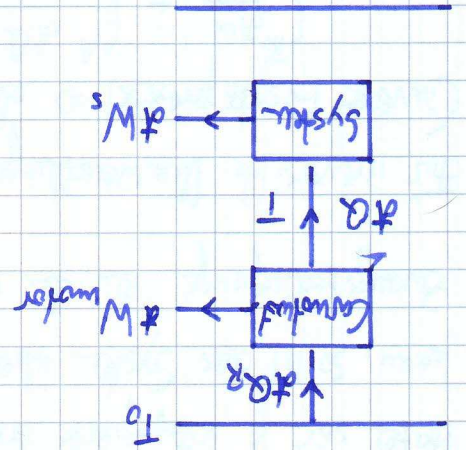
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \text{ wobei } dQ \text{ die Wärme ist, die bei Temp } T \text{ an das System überfließt wird.}$$

Bew.: Unterteile Kreisprozess in infinitesimale Schritte mit  $dQ, dW, dQ, dQ$  bei jedem

Schritt wird durch eine Carnotmaschine bereitgestellt oder abgenommen. Das andere Ende des

Carnotmotors ist mit einem Reservoir  $T_0$  verbunden. Da  $dQ$  pos./neg. sein kann,

muss das Carnotmotor entweder vorwärts/rückwärts arbeiten.



Lieferung von  $dQ$  an System, das (lokal) auf Temp  $T$  ist. Das nimmt Carnotmotor  $dQ_R$  aus Reservoir bei  $T_0$  aufgrund Def.  $\eta$

Now, Kreis gilt:  $Q_R = \oint dQ_R$  aus Reservoir abgezogen, wird in Arbeit umgewandelt

Der Effekt des Gesamtkreis ist die Erzeugung von  $W = \oint (dW_e + dW_s)$ . Laut Kelvin geht dies nur, falls  $Q_R = W \leq 0$

$$\Rightarrow T_0 \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Ist der Prozess reversibel  $\rightarrow$  umgekehrt betreiben  $\rightarrow dQ_{rev} \rightarrow -dQ_{rev} \Rightarrow \oint \frac{dQ_{rev}}{T}$  muss gleichzeitig nichts. und wichtig. Sei  $\Rightarrow$

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0.$$

Damit gilt auch:  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  ist wegunabhängig, denn

$$\int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} + \int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2} = 0 \Rightarrow \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} = \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2}$$

Entropiedifferenz zwischen zwei Punkten A & B:

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

ist somit ein vollst. thermodyn. Potential

und  $dS = \frac{1}{T} dQ_{rev}$  ein vollst. Differential.  $\frac{1}{T}$  ist somit ein integrierendes Faktor für  $dQ_{rev}$ .

Für jede beliebige Prozessführung  $A \rightarrow B$  lässt sich ein quasistatischer Ersatzprozess

finden, mit dem sich  $\Delta S = \int_A^B dS$  berechnen lässt.

für einen reversiblen (und damit auch quasistatischen) Prozess ist  $dQ_{rev} = T dS$  &  $dW = \sum_i \dot{V}_i dx_i$

$$\Rightarrow dE = dQ + dW = T dS + \sum_i \dot{V}_i dx_i$$

S ist also die gesuchte konjugierte Größe zu T.

Über wir n konjugierte Größen  $(T_i, x_i)$  für die Arbeit, die aus System ausgeübt werden

kann, so ist das System über n+1 unabhängige Koordinate festgelegt (wenn keine aus-

drangsbedingungen zw. den Größen existieren).

Für irreversiblen Umwandlungen von A nach B: komplizierter Kreis mit reversiblen Prozess

(inverser Ersatzprozess)  $\Rightarrow dQ_{rev} = dQ_{irrev} \cdot \frac{1}{T} \leq 0$

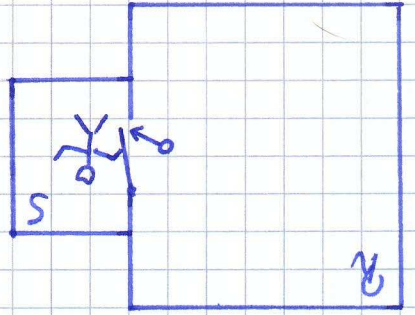
$$\int_B^A \frac{1}{T} dQ_{rev} + \int_A^B \frac{1}{T} dQ_{irrev} \leq 0 \Rightarrow \int_B^A \frac{1}{T} dQ_{rev} \leq S(B) - S(A) \Leftrightarrow \Delta S \geq \frac{dQ_{irrev}}{T}$$

In einer adiabatisch isolierten System gilt  $dQ = 0 \Rightarrow dS \geq 0$ : jeder inneren Umwandlung

führt zwangsläufig zu einer Entropiezunahme. Dies legt eine bevorzugte Zeitrichtung

fest.

Koordinate was nicht doch ein pop. Variable 2. Art haben?



Bsp. Maxwell-Dämon: ein Dämon öffnet ein Türchen, wenn ein

bestimmtes schwebendes Molekül ankommt  $\Rightarrow$  System S wird immer

wärmer & kann Arbeit verrichten. (Teildämon in S kann erst.

geholt werden durch Ruelle-Passage langsames Teildämon S.

Lösung: Mechanismus des Dämmens wird thermisch ausgeglichen!