

Wdh · 2.HS Entropie-Differenz } 1. Teil

$$S(z_2) - S(z_1) = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

+ rev. Firstprozess
 + $\frac{1}{T}$ ist ein exakter Faktor $dS_{rev} = \frac{dQ_{rev}}{T}$ exaktes Differential

+ für das ideale Gas

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = n \cdot C_V^{mol} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

+ S extensive ZG

+ Anwendung: Gay-Lussac

$$dS = \frac{n \cdot R}{V} dV \quad \text{für Isotherme}$$

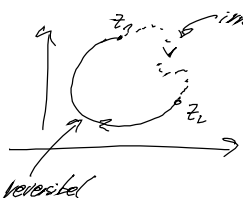
$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad V_2 > V_1 \rightarrow \Delta S > 0$$

o 2. Teil 2.HS

Die Entropie nimmt bei irr. Prozessen eines isolierten Systems zu.

+ reibst. WKH \rightarrow exakte Zeit für Zyklus \rightarrow immer irreversible Schritte

$$\Rightarrow \eta < \eta_{CA} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$



$$S(z_2) - S(z_1) > \int_{z_1}^{z_2} \frac{dQ}{T} \quad \text{für ad. abgeschl. System} \rightarrow 0$$

$$S(z_2) > S(z_1)$$

o Beispiel Wärmeleitung

$$\boxed{V_1 T_0} \quad \boxed{V_2 T_h} \Rightarrow \boxed{V_1 T} \quad \boxed{V_2 T}$$

$$dS = dS_c + dS_h = dQ_{rev} \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_c} \right) > 0$$

↪

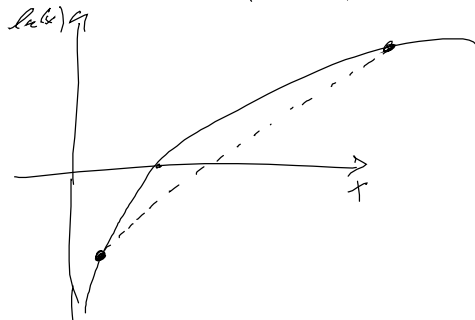
Mischtemperatur für ideal. Medien

$$T = \frac{h_c}{h_c + h_h} \cdot T_c + \frac{h_h}{h_c + h_h} \cdot T_h \quad \rightarrow T_c \leq T \leq T_h$$

$$\Delta S = \int_{T_c}^T dS_c + \int_{T_h}^T dS_h = \underbrace{h_c \cdot C_V^{mol} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_c}\right)}_{\geq 0} + \underbrace{h_h \cdot C_V^{mol} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_h}\right)}_{\leq 0}$$

"lokale" Entropie nimmt zu "lokale" Entropie nimmt ab

da $\ln(x)$ ist eine konvexe Funktion



"globale" Extremum

$$\lambda \in [0, 1]$$

$$\ln(\lambda \cdot x + (1-\lambda) \cdot y) \geq \lambda \cdot \ln(x) + (1-\lambda) \cdot \ln(y)$$

$$\frac{d}{dx} \ln(x) = \frac{1}{x} \quad \frac{d^2}{dx^2} \ln(x) = -\frac{1}{x^2} < 0$$

Kontakt: $\Delta S = k_C \cdot C_V^{\text{mol}} [\ln T - \ln T_C] + k_B \cdot C_V^{\text{mol}} [\ln T - \ln T_B]$

$$\geq k_C \cdot C_V^{\text{mol}} \left[\frac{k_C}{k_C + k_B} \ln T_C + \frac{k_B}{k_C + k_B} \ln T_B - \ln T_C \right] + k_B \cdot C_V^{\text{mol}} \left[\frac{k_C}{k_C + k_B} \ln T_C + \frac{k_B}{k_C + k_B} \ln T_B - \ln T_B \right]$$

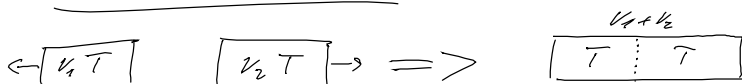
erweitern mit $\frac{k_C + k_B}{k_C + k_B}$

$$= k_C \cdot C_V^{\text{mol}} \left[\frac{k_B}{k_C + k_B} \cdot \ln \left(\frac{T_B}{T_C} \right) \right] + k_B \cdot C_V^{\text{mol}} \left[\frac{k_C}{k_C + k_B} \ln \left(\frac{T_C}{T_B} \right) \right] = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S \geq 0$$

da Wärmeleitung immer die Gesamtentropie ≥ 0

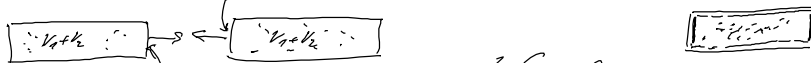
1.7.2. Mischungsentropie



rev. Expansionsprozess

a) $\Delta S_a = k_1 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + k_2 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \geq 0$

b) durchgängig für \ominus



$$\Delta S_b = 0$$

Merkmale sind: durchgängig für $\text{Kont.} \text{ } \ominus$

Erweiterung wäre therm. möglich

$$\Delta S_a + \Delta S_b = k_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + k_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \geq 0$$

Paradox: betrachte 2 identische Gase \rightarrow keine Entropieänderung "Gibbs-Paradox"

- Klassisch: reversible Mischung geht nicht
- q.m.: Teilchen nicht unterscheidbar

1.7.3. Konvexität und Extremalprinzip

id. Gas $S(T, V) - S(T_0, V_0) = n \cdot C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n \cdot R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$
 $\Rightarrow S$ ist auch konvex in T & V (id. Gas)

einfache Systeme für n Arbeitssubst. $n=1$ für $dW = p dV$
 hat ein einfaches System $n+2$ unabh. ZG
 p, V, N, T + id. Gasgleichung $\Rightarrow 3$ unabh. ZG
 z. B. intensive T, P
 oder extensive U, V, N

$$S(U, V, N) = S(z)$$

bringe zwei einfache Systeme in Kontakt

$$U = U_1 + U_2 \quad V = V_1 + V_2 \quad N = N_1 + N_2$$

$$z = z_1 + z_2$$

o Wand: keine WK-Energie, kein Volumen

\Rightarrow Mischprozess ist irreversibel

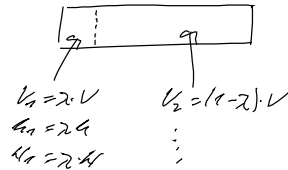
$$S(z) = S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2)$$

falls homogen (unverändert in GG) \rightarrow reversibel

o falls man homogen startet ($\lambda \in [0, 1]$)

$$S(z) = S(\lambda \cdot z) + S((1-\lambda) \cdot z)$$

o Entropie ist extensiv $S(\lambda \cdot z) \stackrel{!}{=} \lambda \cdot S(z)$



$\Rightarrow S$ ist eine konkave Funktion

$$\rightarrow S\left(\frac{1}{2}(z_1 + z_2)\right) = \frac{1}{2} S(z_1 + z_2) \geq \frac{1}{2} S(z_1) + \frac{1}{2} S(z_2)$$

$$\rightarrow S(z_i) \geq S(z_j) \quad i \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad j \in \{0, 1, \dots, 2^i\}$$

$$\text{Analoge } S\left(\frac{j}{2^i} z_1 + \left(1 - \frac{j}{2^i}\right) z_2\right) \geq \frac{j}{2^i} S(z_1) + \left(1 - \frac{j}{2^i}\right) S(z_2)$$

$$\underline{n=0} \quad \underline{z^0=1} \quad j \in \{0, 1\} \quad \frac{j}{2^i} \in \{0, 1\}$$

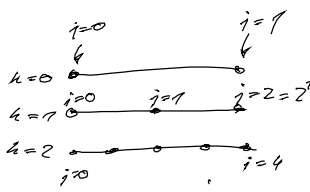
$n=1 \quad z^1=2 \quad j \in \{0, 1, 2\} \quad \frac{j}{2^n} \in \{0, \frac{1}{2}, 1\}$
 \Rightarrow rekursiv falls für n erfüllt \rightarrow Gültigkeit für $n+1$

$$S\left(\frac{j}{2^{n+1}} z_1 + \left(\frac{1-j}{2} - \frac{j}{2^{n+1}}\right) \cdot z_2 + \frac{j}{2} z_2\right) = \frac{1}{2} S\left(\frac{j}{2^n} z_1 + \left(1 - \frac{j}{2^n}\right) z_2 + z_2\right)$$

$$\geq \frac{1}{2} \left[S\left(\frac{j}{2^n} z_1 + \left(1 - \frac{j}{2^n}\right) z_2\right) + S(z_2) \right]$$

u. Annahme

$$\geq \frac{j}{2^{n+1}} S(z_1) + \left(1 - \frac{j}{2^{n+1}}\right) S(z_2)$$



$\lambda = \frac{j}{2^n}$ wird dicht

$$\Rightarrow \left\{ S(\lambda \cdot z_1 + (1-\lambda) \cdot z_2) \geq \lambda \cdot S(z_1) + (1-\lambda) S(z_2) \right\}$$

S ist eine konvexe Fkt.

Die Entropie eines einf. Stoffes im GG ist maximal im Vergleich zur Summe der Entropien der getrennten GG-Zustände der getrennten Systeme } Maximalprinzip der Entropie

1.8. Darstellungen der TD

1.8.1. Entropie - Darstellung

Erzw. 1.HS $dU = dQ - dW$
 $= T dS - p dV$ bei konst. Teilchenzahl

\uparrow
Einschränkt, rev. Pro.

bei Änderung der T? ändert sich auch U

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

1.HS für rev. Prozesse bei variabler T?

$\mu \rightarrow$ chemisches Potential
 $\mu \cdot dN \hat{=} \text{chemische Arbeit}$

bei versch. Teilchenarten gilt $dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}}$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad \text{tot. Differential}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} \quad \text{"thermod. Temperatur"}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} \quad -\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V}$$

\rightarrow Druck \rightarrow chem. Potential

falls in GG die Entropie maximal ist

$$\left[\begin{matrix} T_1 & T_2 \\ P_1, \mu_1 & P_2, \mu_2 \end{matrix} \right] \Rightarrow \text{in GG} \quad \begin{matrix} T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{homisch} \\ \text{isobatisch} \\ \text{isopiatisch} \end{matrix}$$

z. Bsp.

$$0 = \frac{\partial S(\mu', V, \mu')}{\partial \mu'} - \frac{\partial S(\mu - \mu', V - V', \mu - \mu')}{\partial (\mu - \mu')} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

Forderung $S(\lambda \cdot z) = \lambda \cdot S(z)$

$$\frac{dS}{d\lambda} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{\mu, V} \cdot \mu + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mu, N} \cdot V + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\mu, V} \cdot N = S$$

$$\Rightarrow \left(S = \frac{1}{T} (\mu + p \cdot V - \mu \cdot N) \right)$$

Homogenitätsrelation

1.8.2. Energie-Darstellung

Entropie ist worden durch μ

$$T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N = \mu$$

mathematisch: Cauchy

innere Energie wird eine konkrete Fkt. der ZG
"Kernpunkt"
Es wird in GG wieder im Vergleich zu den Einzel-Energien der "gebauten" lokalen GG-Instanzen

$$\mu(\lambda z_1 + (1-\lambda) z_2) \leq \lambda \mu(z_1) + (1-\lambda) \mu(z_2)$$

μ ist ein TD Potential $\mu(S, V, N)$

1.8.3. TD Potentiale

werden durch Legendre-Transform aus μ erhalten

für $g(x) \rightarrow z(p) = g - p \cdot x \quad p = g'(x)$
(bis auf Vorzeichen)

z.B. $g(x) = x^2 \quad p = 2x \rightarrow z(p) = x^2 - x \cdot p = -\frac{p^2}{4}$
hochmal's ausrechnen $\tilde{z}(z) = g(z)$

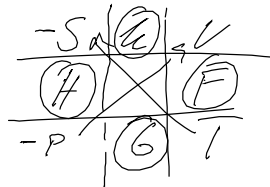
• Enthalpie: $H(S, p, N) = \mu + p \cdot V = \mu(S, V, N) - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right) \cdot V$

• Freie Energie $F(T, V, N) = \mu - T \cdot S = \mu(S, V, N) - \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right) \cdot S$

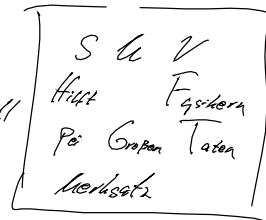
• Gibbs-Energie $G(T, p, N) = \mu(S, V, N) - T \cdot S + p \cdot V$

Merkschema

"Gegenläufig-
-Quadrat"



} ohne Eliminierung von



$$d\mu = -p [\dots] + T [\dots] + \mu dN$$

$$= -p dV + T dS + \mu dN$$