

Wdh · 2.HS Entropie-Differenz  $\left. \begin{aligned} S(z_2) - S(z_1) &= \int_{z_1}^{z_2} \frac{dQ_{rev}}{T} \end{aligned} \right\} \text{1. Teil}$

+ 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

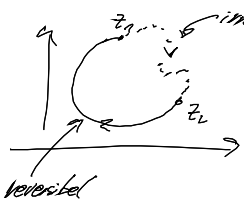
$dS = \frac{n \cdot R}{V} dV$  für Isotherme  
 $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad V_2 > V_1 \rightarrow \Delta S > 0$

• 2. Teil 2.HS

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

+ reibst. WKH  $\rightarrow$  exakte Teil für Zylinder  $\rightarrow$  immer irreversible Schritte

$\Rightarrow \eta < \eta_{CA} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$



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

$S(z_2) > S(z_1)$

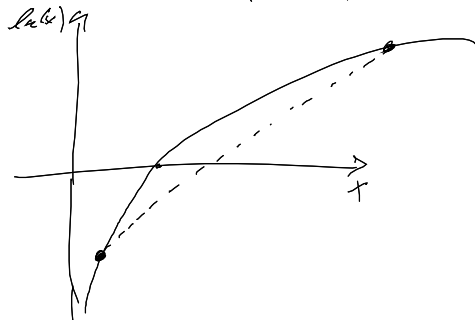
• Beispiel Wärmeleitung

$\boxed{V_1 T_0} \quad \boxed{V_2 T_H} \Rightarrow \boxed{V_1 T} \quad \boxed{V_2 T}$   
 $dS = dS_c + dS_h = dQ_{rev} \left( \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_c} \right) > 0$

Mischtemperatur für reibst. Medien  $T = \frac{h_c}{h_c + h_h} \cdot T_0 + \frac{h_h}{h_c + h_h} \cdot T_H \rightarrow T_0 \leq T \leq T_H$

$\Delta S = \int_{T_0}^T dS_c + \int_{T_H}^T dS_h = \underbrace{h_c \cdot C_V^{mol} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)}_{\geq 0} + \underbrace{h_h \cdot C_V^{mol} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_H}\right)}_{\leq 0}$   
 "lokale" Entropie nimmt zu "lokale" Entropie nimmt ab

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



"globale" Extremum

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

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

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

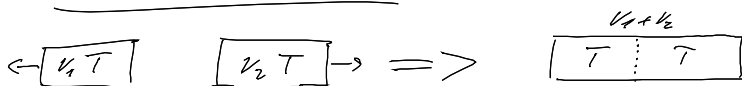
Konkret:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \cdot C_V^{\text{mol}} [\lambda \ln T - \lambda \ln T_C] + k_B \cdot C_V^{\text{mol}} [(1-\lambda) \ln T - (1-\lambda) \ln T_A] \\ &\geq k_B \cdot C_V^{\text{mol}} \left[ \frac{k_C}{k_C+k_A} \ln T_C + \frac{k_A}{k_C+k_A} \ln T_A - \lambda \ln T_C \right] \\ &\quad + k_B \cdot C_V^{\text{mol}} \left[ \frac{k_C}{k_C+k_A} \ln T_C + \frac{k_A}{k_C+k_A} \ln T_A - (1-\lambda) \ln T_A \right] \\ &= k_B \cdot C_V^{\text{mol}} \left[ \frac{k_A}{k_C+k_A} \cdot \ln \left( \frac{T_A}{T_C} \right) \right] + k_B \cdot C_V^{\text{mol}} \left[ \frac{k_C}{k_C+k_A} \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

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

da Wärmeleitung immer die Gesamtentropie  $\geq 0$

### 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: durchgängig für  $\ominus$  und  $\oplus$

Entscheidung 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  $S(T, V) - S(T_0, V_0) = h \cdot C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + h \cdot R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$   
 $\Rightarrow S$  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

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

$$U_1, V_1, N_1$$

$$U_2, V_2, N_2$$

$$U_1 + U_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2$$

$$z = z_1 + z_2$$

o Wand: keine WK-Energie, kein Volumen

$\Rightarrow$  Mischprozess ist irreversibel

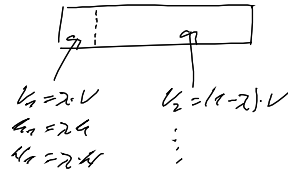
$$S(z) = S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2)$$

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

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

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

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

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

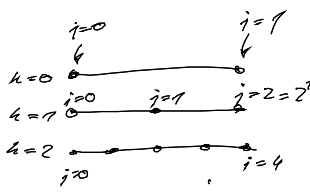
$n=1 \quad z^1=2 \quad j \in \{0, 1, 2\} \quad \frac{j}{2^n} \in \{0, \frac{1}{2}, 1\}$   
 $\Rightarrow$  rekursiv falls für  $n$  erfüllt  $\rightarrow$  Gültigkeit für  $n+1$

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

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

u. Annahme

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



$\lambda = \frac{j}{2^n}$  und 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 auf. Stoffes in 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

Erst. 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  $dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$

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

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

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

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

$\rightarrow$  Druck  $\rightarrow$  chem. Potential

falls in GG die Entropie maximal ist

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

z. Bsp.

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

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

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

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

Homogenitätsrelation

### 1.8.2. Energie-Darstellung

Entropie ist worden durch  $u$

$$T \cdot S - P \cdot V + \mu \cdot N = u$$

natürlich: Callen

innere Energie wird eine konkrete Fkt. der ZG  
"Kernpunkt"  
u wird in GG usual in Vergleich zu den  
Enthalpie-Energien der "geliebten" lokalen GG-Instanzen

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

u ist ein TD Potential  $u(S, V, \mu)$

### 1.8.3. TD Potentiale

werden durch Legendre-Transform aus  $u$  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 umwenden  $\tilde{z}(z) = g(z)$

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

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

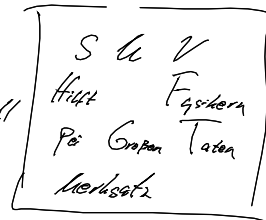
• Gibbs-Energie  $G(T, p, \mu) = u(S, V, \mu) - T \cdot S + p \cdot V$

Merkschema

"Gegenläufiges  
-Quadrat"



} ohne Eliminierung von



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

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