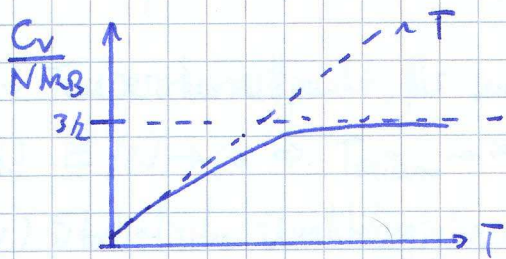


Wenn $\bar{n} \gg 1 \Rightarrow \frac{15}{4} \frac{\sigma_{5/2}(z)}{\sigma_{3/2}(z)} \approx \frac{15}{4} \frac{C_V}{N k_B} \approx 3 g(2) \frac{\ln T}{\mu}$ aus (*)

Da μ T-unabh. ist, folgt $C_V \sim T$

Denn Beitrag kommt vornehmlich von Fermienergie, und Breite der Aufweichung bei kleinen T ist $\sim T$.



5. Thermodynamik.

Im thermodyn. Limit $N, V \rightarrow \infty$ mit $\bar{n} = N/V = \text{const.}$ sind alle Ensembles physikalisch gleichwertig (abgeleitete Grössen sind identisch, da relative Fluktuationen von E & N verschwinden). Die Zustandssumme ist jeweils mit thermodynamischen Potentialen verknüpft, welche best. natürliche Variablen (Zustandsgrössen) besitzen.

	mikrokanonisch	kanonisch	grosskanonisch
S	$Z_{\text{mikro}}^{-1} \delta(H(\vec{p}) - E)$	$Z_{\text{kan}}^{-1} e^{-\beta H}$	$Z_{\text{gross}}^{-1} e^{-\beta H + \beta \mu N}$
Z	$Z_{\text{mikro}} = \int \delta(H - E) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$	$Z_{\text{kan}} = \int e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$	$Z_{\text{gross}} = \int e^{-\beta H} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$
td. Pot.	$S = k_B \log Z_{\text{mikro}}$	$F = -k_B T \log Z_{\text{kan}}$	$\mathcal{Q} = -k_B T \log Z_{\text{gross}}$
nat. Variable	E, V, N	T, V, N	T, V, μ
physik. Grössen	$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \dots$	$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \dots$	$N = - \left(\frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \dots$

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

$S_{\text{kan}}(T, V, N) = S_{\text{mikro}}(E(T_{\text{mikro}}, V, N), V, N) : \frac{1}{T_{\text{mikro}}} = \frac{\partial S_{\text{mikro}}}{\partial E} \rightarrow E$
 oder umgekehrt, $S_{\text{mikro}}(E, V, N) = S_{\text{kan}}(T(E_{\text{kan}}, V, N), V, N).$

5.1. Beweis der Äquivalenz der Entropien (hier für mikrokanon. / kanon.)

Eigenschaften der thermodynamischen Größen:

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

(ii.) Temperaturnullpunkt für minimale Energie: $T_{\text{mikro}} \rightarrow 0$ für $E \rightarrow 0$

(iii.) $E/N \rightarrow \infty \Rightarrow T_{\text{mikro}} \rightarrow \infty$

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

Nun gilt im kanon. Ensemble: $S_{\text{kan}}(T, V, N) \stackrel{\text{Shannon}}{=} -\log_2 \langle \log s \rangle_{\text{kan}} = -\log_2 \langle \log e^{-\beta H} \rangle + \log_2 Z_{\text{kan}}$
 $s = Z_{\text{kan}}^{-1} e^{-\beta H}$

$\Rightarrow S_{\text{kan}}(T, V, N) = \log_2 \left(-\beta \frac{\partial}{\partial \beta} + 1 \right) \log_2 Z_{\text{kan}}$, wobei $Z_{\text{kan}} = \int_0^\infty e^{-\beta E} Z_{\text{mikro}}(E, V, N) dE$
 $\langle H \rangle_{\text{kan}} = -\frac{\partial \log_2 Z_{\text{kan}}}{\partial \beta} = \log_2 \beta \langle H \rangle_{\text{kan}} + \log_2 \log_2 Z_{\text{kan}}$ (s. Kap. grobkanon. Ensemble)

Da aber $S_{\text{mikro}}(E, V, N) = \log_2 \log_2 Z_{\text{mikro}}(E, V, N)$

$\Rightarrow Z_{\text{kan}} = \int_0^\infty e^{-\beta E + \log_2^{-1} S_{\text{mikro}}(E, V, N)} dE$, wir definieren $\phi(E, V, N, \beta) \equiv \beta E - \frac{\partial S_{\text{mikro}}(E, V, N)}{\log_2}$

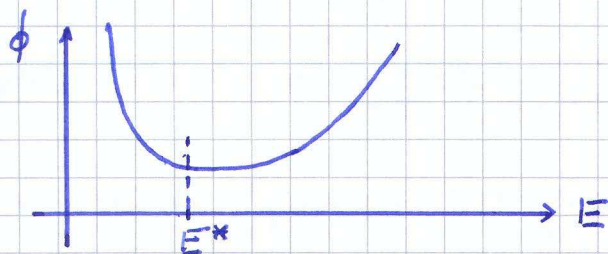
Wie verhält sich ϕ als Fkt. von E ? Extremum, falls $\partial \phi / \partial E = 0$, also falls

$\log_2 \beta = \frac{\partial S_{\text{mikro}}}{\partial E} = \frac{1}{T_{\text{mikro}}(E, V, N)}$. Wir wissen aber (s.o.) dass $T_{\text{mikro}} \leftrightarrow E$ eindeutig &

$0 < T < \infty \Rightarrow \forall \beta > 0 \forall$ genau ein E , für welches Extremalbedingung erfüllt ist.

Dieses E nennen wir $E^* = E^*(\beta, V, N)$. Insbes.: $T_{\text{mikro}}(E^*, V, N) = \frac{1}{\beta \log_2}$, und

$\lim_{E \rightarrow 0} \log_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial E} \right) = \log_2 \beta - \frac{1}{T_{\text{mikro}}(0, V, N)} \Rightarrow -\infty$ da $T_{\text{mikro}} \rightarrow 0$
 $\lim_{E \rightarrow \infty} \log_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial E} \right) = \log_2 \beta - \frac{1}{T_{\text{mikro}}(\infty, V, N)} = \log_2 \beta > 0$ } Extremum ist Minimum



mit ϕ folgt $Z_{kan} = e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \int_0^\infty \exp(-[\phi(E, V, N, \beta) - \phi(E^*, V, N, \beta)]) dE$ 143

Reskaliere vor ϕ : $\phi(E, V, N, \beta) = \beta E - \ln_B^{-1} S_{mikro}(E, V, N) = N \left\{ \beta \frac{E}{N} - \bar{s}\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) \ln_B \right\}$
 $\equiv N \bar{\phi}(\varepsilon, v, \beta)$

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

Für N gross verschwindet Integrand bis auf Umgebung um $\varepsilon^* \rightarrow$ Sattelpunktsnäherung um ε^* :

$\bar{\phi}(\varepsilon, v, \beta) = \bar{\phi}(\varepsilon^*, v, \beta) + \underbrace{\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \varepsilon}}_{=0 \text{ da Minimum}} \bigg|_{\varepsilon=\varepsilon^*} (\varepsilon - \varepsilon^*) + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2}}_{>0} \bigg|_{\varepsilon^*} (\varepsilon - \varepsilon^*)^2 + \dots$

$\Rightarrow Z_{kan} \approx e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} N \int_0^\infty \exp\left(-\frac{N}{2} \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \bigg|_{\varepsilon^*} (\varepsilon - \varepsilon^*)^2\right) d\varepsilon$

$\approx e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} N \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{N}{2} \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \bigg|_{\varepsilon^*} (\varepsilon - \varepsilon^*)^2\right) d\varepsilon = e^{-\phi(E^*, V, N, \beta)} \frac{1}{\sqrt{2\pi N \left(\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \bigg|_{\varepsilon^*}\right)^{-1}}}$

$\Rightarrow \log Z_{kan} \approx \underbrace{-\phi(E^*, V, N, \beta)}_{O(N)} + \underbrace{\log \sqrt{2\pi N \left(\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \varepsilon^2} \bigg|_{\varepsilon^*}\right)^{-1}}}_{O(\log N)} \approx -\phi(E^*, V, N, \beta)$

$S_{kan} = \log \log Z_{kan}$

$\Rightarrow S_{kan}(T, V, N) = \ln_B \left(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} - 1 \right) \phi(E^*, V, N, \beta) = -\ln_B \phi(E^*, V, N, \beta) + \ln_B \beta \frac{\partial \phi}{\partial \beta} \bigg|_{E^*}$
da E^* explizit von β abhängt
 $\equiv 0$ Minimum!

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

$\Rightarrow$ Äquivalenz mikrok. & kanon. Entropien, falls in mikrok. Entropie die innere Energie E durch Lösung der Gleichung $\frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} = \ln_B \beta$ ersetzt wird.

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

$\Rightarrow$ Alternative Formulierung der Äquivalenz:

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

Und schliesslich: $T = \frac{1}{\ln_B \beta} = \left(\frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} \right)^{-1} \bigg|_{E=E^*} = T_{mikro}(E^*, V, N)$ Äquivalenz der Temp.

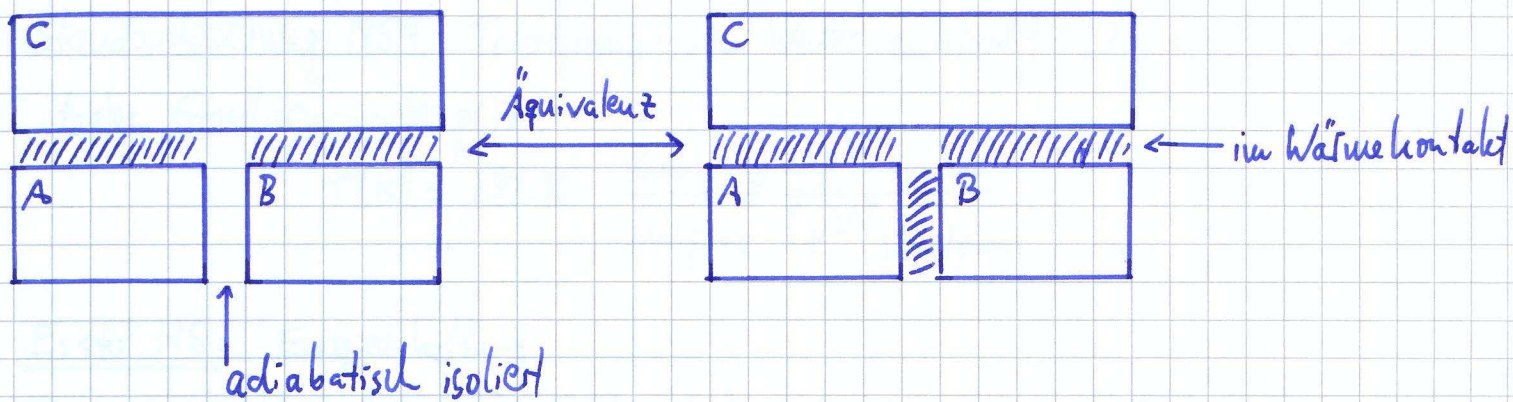
Ähnlich kann man die Äquivalenz zur grosskanon. Entropie/Temperatur zeigen.

5.2. Hauptsätze der Thermodynamik.

HS sind Axiome, auf denen die TD vollständig aufgebaut werden kann. Die HS können in der Stat. Mech. auf fundamentalere physikalische 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 Wärme-fluss), mechanisch & chemisch isoliert

Offenes System: mindestens eine Energieform kann ausgetauscht werden

Abgeschlossene Systeme können nicht miteinander im Gleichgewicht stehen. Gleichgewicht bei offenen Systemen liegt vor, wenn T, p, μ übereinstimmen.

Existenz einer Temperatur: Gleichgewichtszustände der Systeme A, B, C werden durch die Koordinaten $\{A_1, A_2, \dots\}$, $\{B_1, B_2, \dots\}$, $\{C_1, C_2, \dots\}$ beschrieben. 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:

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

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

Betrachte nun die Änderung von Koordinate C_1 aufgrund der Änderung aller anderen Koord.:

$$C_1 = F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, C_3, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, C_3, \dots) \quad \text{aufgrund Kopplg. A-C-B}$$

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_1 ein.

Aufgrund der 0. HS muss dann aber die Relation für C_1 unabhängig ~~von~~ von den $\{C\}$ erfüllt sein. Dies gilt aber für alle zulässigen $\{A, B\}$. $\Rightarrow$ Es muss nur die folgende Relation

erfüllt ein (Eliminieren von $\{C\}$ in $C_i = \dots$):

$$\underline{\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta_B(B_1, B_2, \dots)} \quad \text{Zustandsgleichung}$$

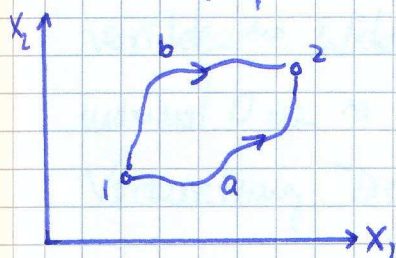
Eine Isotherme $\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta$ beschreibt die Änderung der $A_1, A_2, \dots$ so, dass $\Theta_A = \Theta$ konstant bleibt. Θ ist die Temperatur des Systems. Wir haben unabhängig des Ergebnisses der Statistika gezeigt, dass es eine Grösse Θ gibt, die den thermischen Zustand eines Systems im Gleichgewicht beschreibt.

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

$$T(K) \equiv 273.16 \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_{\text{System}}}{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_{\text{Tripelpunkt}}}$$

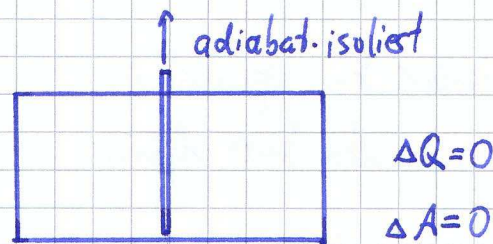
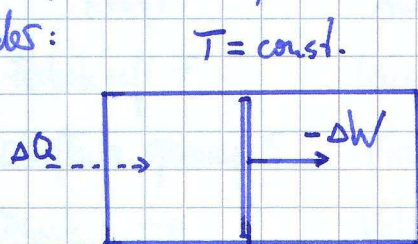
Erster HS: Energieerhaltung.

In einem adiabatisch isolierten System hängt die Arbeit bei einer Zustandsänderung nur vom 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 mehr gleich der Änderung der inneren Energie: die Wärmef Aufnahme des Systems ist $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$. ΔQ & ΔW sind nicht unabhängig voneinander:



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

Differentielle Form des 1. HS: $dE = \delta Q + \delta W$. dE ist ein totales Differential, δ beschreibt kleine Änderungen der Grösse, ist aber kein vollständiges Differential.

$$dE = \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i, \quad \text{für } \delta Q, \delta W \text{ existiert i. allg. keine solche Form.}$$

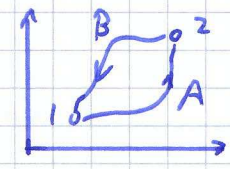
Andere Form des 1. HS: ~~A~~ perpetuum mobile 1. Art, also ~~A~~ Maschine, die als Kreisprozess ausschließlich Arbeit abgibt.

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

Bsp.: langsames Ziehen einer Feder wandelt Arbeit in potentielle Energie um. Schnelles Ziehen erzeugt zusätzlich Wärme.

Äquivalenz der Formulierungen: Betrachte Kreisprozess

Da dE totales Differential $\Rightarrow \oint dE = 0 \stackrel{!}{=} \oint (dQ + dW)$



perp. mob. $\leadsto$ nur Arbeit verrichtet, also $dQ = 0 \Rightarrow dW = 0 \leadsto$ 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.

$$\int_A^2 (dQ + dW) < \int_B^2 (dQ + dW) \leadsto \int_A^2 (dQ + dA) - \int_B^2 (dA + dQ) < 0$$

oder $\int_A^2 (dQ + dW) + \int_2^B (dQ + dW) < 0$ & somit $\oint (dQ + dW) < 0 \leadsto \oint dQ < -\oint dW$

Wir können den Weg so wählen, dass $\oint dQ = 0 \leadsto \oint dW < 0 \leadsto$ System würde Arbeit verrichten $\leadsto$ Widerspruch zur Nichtexistenz einer perp. mob. 1. Art $\Rightarrow \oint dW$ kann nur maximal 0 sein $\leadsto$ damit wäre aber $dQ + dW$ unabhängig vom Weg, im Widerspruch zur Voraussetzung. Dies zeigt, dass dE ein totales Differential ist.

Allgemeine Form der Arbeit: $dW = \sum_i \vec{f}_i d\vec{x}_i$

$\nwarrow$ verallg. Auslenkungen
 $\swarrow$ verallg. Kräfte

Kraft	Auslenkung	
Federskraft F	Längenänderung x	Auslenkungen sind extensive Größen Kräfte sind intensive
Oberflächen spannung S	Fläche A	
Druck $-p$	Volumen V	
elektv. Feld E	Polarisation P	
chem. Pot. μ	Teilchenzahl N	

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

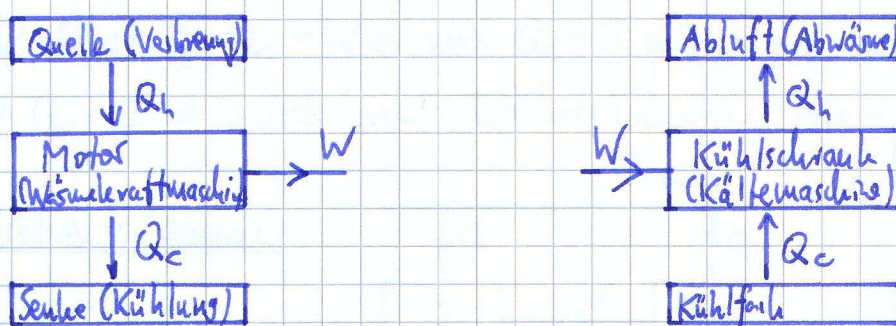
$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE - dW}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE + p dV}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V$$

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

Ideales Gas: E nur Funktion von T (Experiment) $\rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \frac{dE}{dT}$

$$\rightarrow C_p - C_v = p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \stackrel{pV = N k_B T}{=} N k_B$$

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



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

Reversibler Prozess: kann rückwärts laufen via Umkehr von eingespeister & abgeführter Grösse, ähnlich wie reibungsfreie Bewegung in der Mechanik. Zeitumkehr kann nur möglich sein, wenn das System im Gleichgewicht ist. $\rightarrow$ Jeder reversible Prozess ist quasistatisch.

Beim irreversiblen Prozess ist der Arbeitsaufwand grösser als beim reversiblen, um eine best. Änderung am System hervor zu bringen $\Rightarrow \underline{dW_{irrev} \geq dW_{rev}}$. Dies ist eine Form des 2. HS.

Da aber dE vollst. Differential, muss gelten $dE = dQ_{rev} + dW_{rev} = dQ_{irrev} + dW_{irrev}$
 $\rightarrow \underline{dQ_{irrev} \leq dQ_{rev}}$

Kelvinische Form des 2. HS: $\nexists$ Prozess, welcher nur Wärme in Arbeit umwandelt.

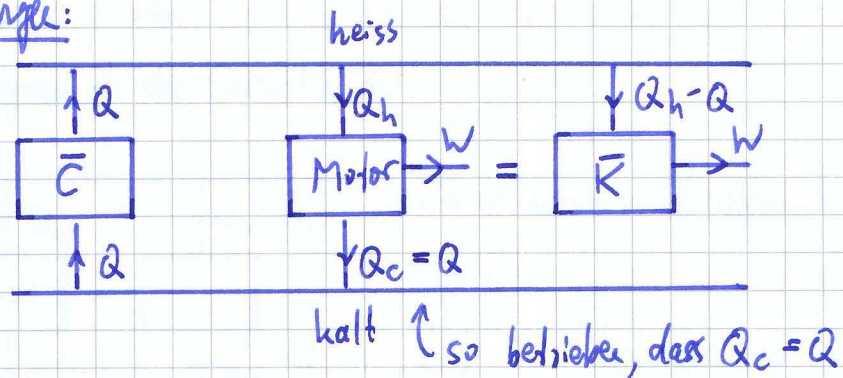
Clausiusche Form: $\nexists$ Prozess, welcher nur Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überführt.

$\rightarrow \nexists$ ideale Wärmekraft- bzw. Kältemaschinen (also: der möglichste Wärmefluss ist wärme $\rightarrow$ kalt)

Äquivalenz der Formulierungen:

(i.) Clausius $\rightarrow$ Kelvin:

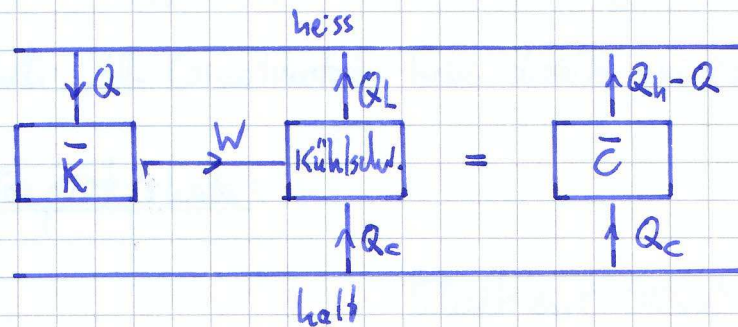
Ann.: $\nexists$ AntiClausius
maschine



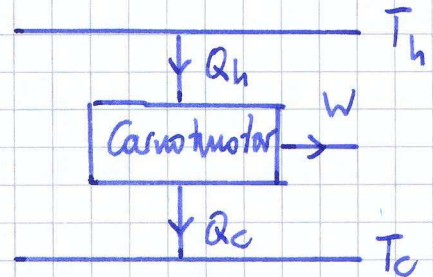
Schalte Motor dazu $\rightarrow$ kombinierte Maschine nimmt $Q_h - Q$ vom heißen Reservoir auf, gibt Arbeit $Q_h - Q_c = W$ ab und $Q_c - Q$ geht in das kalte Reservoir.

Ist $Q_c = Q \Rightarrow$ würde eine AntiKelvinmaschine ergeben.

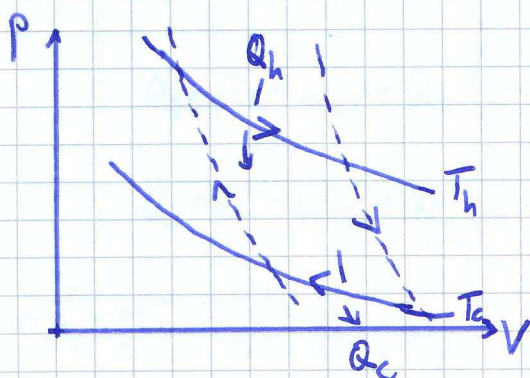
(ii.) Kelvin $\rightarrow$ Clausius:



Carnotmotoren: sind reversible Motoren, die einen Kreisprozess zwischen zwei Reservoiren 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.



--- Adiabaten ($\Delta Q = 0$)

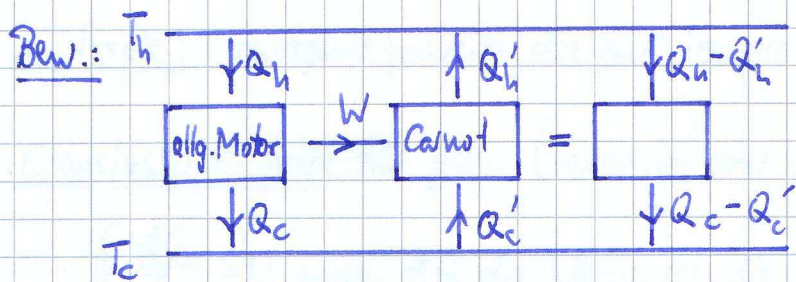
— Isotherme ($\Delta T = 0$)

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

Adiabate: $E = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} pV$. Auf quasistat. Weg: $dQ = dE - dW = d(\frac{3}{2} pV) + pdV = \frac{5}{2} pdV + \frac{3}{2} Vdp$

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

Carnotscher Satz: Kein anderer Motor, der zwischen den Reservoiren T_h & T_c läuft, hat einen höheren Wirkungsgrad als der Carnotmotor. 155



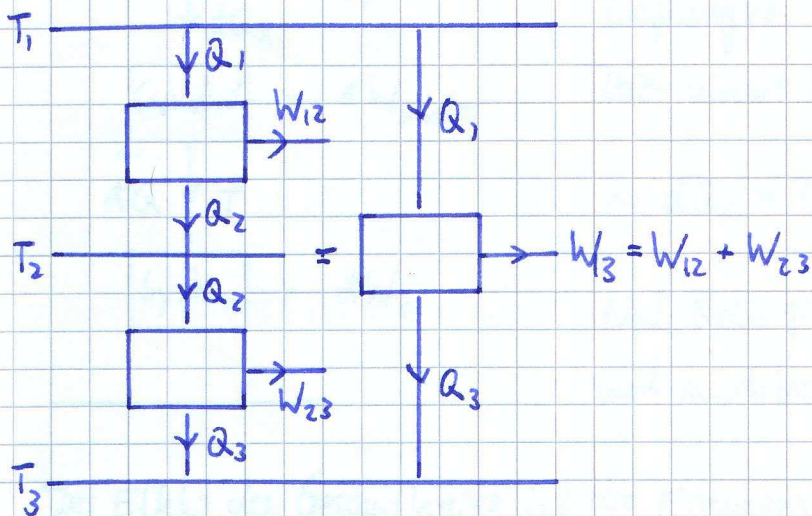
Carnotmotor wird umgekehrt betrieben (Kältemaschine) und wird von einem allg. Motor betrieben. W ist identisch für beide Motoren.

Nach Clausius gilt aber $Q_h \geq Q'_h$, sonst hätte man eine ideale Kältemaschine.

$\Rightarrow$ Für die Wirkungsgrade gilt: $\frac{W}{Q_h} \leq \frac{W}{Q'_h} \leadsto \eta_{\text{Carnot}} = \frac{W}{Q'_h} \geq \eta_{\text{allg. Motor}}$

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

Wirkungsgrad & absolute Temperaturskala:



Schalte zwei Carnotmotoren hintereinander
 $\leadsto$ äquivalent zu einer Ersatzcarnotmotor
 Die Effizienz ist jeweils universell, und nur von den jew. Reservoirtemperaturen T_1, T_2, T_3 abhängig $\Rightarrow$ Bilanzgleichung:

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

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

$$Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_1 (1 - \eta(T_1, T_3))$$

$$\Rightarrow (1 - \eta(T_1, T_2)) (1 - \eta(T_2, T_3)) = (1 - \eta(T_1, T_3)) \Rightarrow (1 - \eta(T_1, T_2)) = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}$$

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

$\Rightarrow \eta(T_h, T_c) = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ definiert absolute Temperatur bis auf Proportionalitätsfaktor

Dieser wird durch den Tripelpunkt von Wasser geeicht.

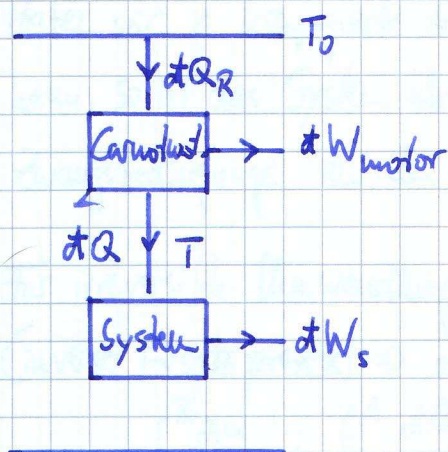
Alle Temperaturen sind positiv, sonst könnte man ein $\eta > 1$ konstruieren, was dem Kelvin'schen Satz widerspräche. 157

Entropie: Zustandsfunktion, die zur Temperatur konjugiert ist. Dazu betrachte wir den

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

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

Bew.: Unterteile Kreisprozess in infinitesimale Schritte mit dQ , dW . dQ bei jedem Schritt wird durch einen Carnotmotor bereitgestellt oder abgenommen. Das andere Ende des Carnotmotors ist mit einem Reservoir T_0 verbunden. Da dQ pos./neg. sein kann, muss der Carnotmotor vorwärts/rückwärts arbeiten.



Lieferung von dQ an System, das (lokal) auf Temp T ist. Dazu nimmt Carnotmotor dQ_R aus Reservoir bei T_0 .

$$\leadsto dQ_R = T_0 \frac{dQ}{T} \text{ aufgrund Def. } \eta$$

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

Der Effekt des Gesamtprozesses ist die Erzeugung von $W = \oint (dW_E + dW_S)$.

Laut Kelvin geht dies nur, falls $Q_R = W \leq 0$

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

Ist der Prozess reversibel $\leadsto$ umgekehrt betreiben $\leadsto dQ_{rev} \rightarrow -dQ_{rev} \Rightarrow \oint \frac{dQ_{rev}}{T}$ muss gleichzeitig nichtpos. und nichtneg. sein $\Rightarrow$

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

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

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

Entropie differenz zwischen zwei Punkte A & B:

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \text{ ist somit ein vollst. thermodyn. Potential}$$

und $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$ 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 $dQ = TdS$ & $dW = \sum_i J_i dx_i$

$$\Rightarrow \underline{dE = dQ + dW = TdS + \sum_i J_i dx_i}$$

S ist also die gesuchte konjugierte Grösse zu T .

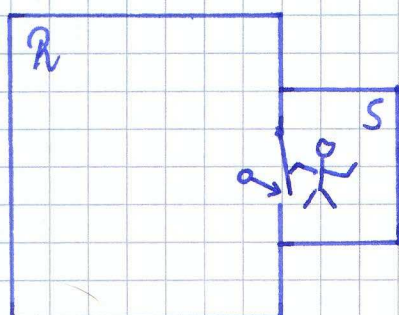
haben wir n konjugierte Grössen (J_i, x_i) für die Arbeit, die am System ausgeübt werden kann, so ist das System über $n+1$ unabhängige Koordinaten festgelegt (wenn keine zus. Zwangsbedingungen zw. den Grössen existieren).

Für irreversible Umwandlungen von A nach B: kompletter Kreis mit reversiblen Prozess (inverser Ersatzprozess) $\Rightarrow$ da altg. $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \Leftrightarrow \underline{dS \geq \frac{dQ}{T}}$$

In einem adiabatisch isolierten System gilt $dQ=0 \Rightarrow dS \geq 0$: jede innere Umwandlung führt zwangsmässig zu einer Entropieerhöhung. Dies legt eine bevorzugte Zeitentwicklung fest.

Könnte man nicht doch ein perp. mobile 2. Art bauen?



Bsp. Maxwell-Dämon: ein Dämon öffnet eine Tür, wenn ein besonders schnelles Molekül ankommt $\Rightarrow$ System S wird immer wärmer & kann Arbeit verrichten (Teilchenzahl in S kann const. gehalten werden durch Rück-Passage langsamer Teilchen aus S).
Lösung: Mechanismus des Dämons wird thermisch angeregt!