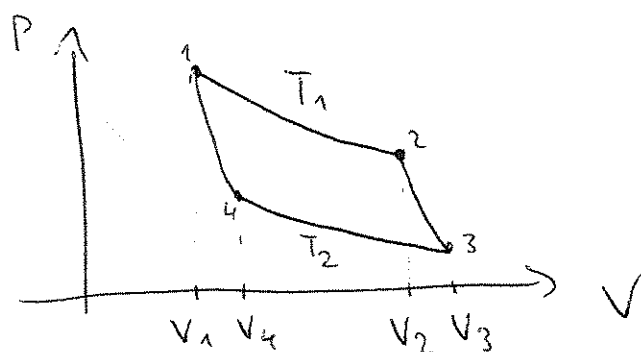


1.6 Carnot'scher Kreisprozess

(Carnot 1824, von Clapeyron 1834 in heutige Form gebracht)

Gegeben sei ein warmes Reservoir mit Temperatur T_1 , sowie ein kaltes mit $T_2 < T_1$. Das Arbeitsmedium für eine Wärmekraftmaschine sei ein ideales Gas. Im p - V Diagramm lautet der Kreisprozess



Im Detail:

$1 \rightarrow 2$: isotherme Expansion bei T_1 von $V_1 \rightarrow V_2$
gemäß Zustandsgleichung gilt

$$pV = nRT = \text{const} \quad \text{mit } T = T_1 = \text{const.}$$

Die Maschine verrichtet die Arbeit (vgl. Übung)

$$\Delta W_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.40)$$

$2 \rightarrow 3$: Das Gas wird von seiner Umgebung isoliert.

Bei abnehmendem Druck dehnt es sich adiabatisch

aus gemäß $pV^\gamma = \text{const.}$ (Adiabate), $V_2 \rightarrow V_3$.

Es verrichtet dabei die Arbeit, vgl. (1.39)

$$\Delta W_{23} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_2) \quad , \gamma > 1 \quad (1.41)$$

und kühlt dabei von T_1 nach T_2 ab.

$3 \rightarrow 4$: isotherme Kompression bei $T = T_2 = \text{const.}$

von $V_3 \rightarrow V_4$. Es muss dafür die Arbeit

$$\Delta W_{34} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} < 0 \quad (1.42)$$

aufgewendet werden.

$4 \rightarrow 1$: adiabatische Kompression $V_4 \rightarrow V_1$ des isolierten Systems bis das Gas von T_1 nach T_2 aufgeheizt ist,

$$\Delta W_{41} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = -\Delta W_{23} \quad (1.43)$$

Die während eines Umlaufs abgegebene Arbeit ist die Summe aller Teilbeiträge, wobei bei der Expansion $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ das System Arbeit verrichtet $\Delta W_{12}, \Delta W_{23} > 0$ und bei der Kompression $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ mit $\Delta W_{34}, \Delta W_{41} < 0$ Arbeit aufnimmt. Es folgt

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} \\ &= \Delta W_{12} + \Delta W_{34} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.44) \end{aligned}$$

Da $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ auf Adiabaten liegen, gilt

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{und} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (1.45)$$

Daraus folgen die Verhältnisse

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.46)$$

$$\stackrel{(1.44)}{\Rightarrow} \Delta W = m R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (1.47)$$

Der Carnot'sche Kreisprozess verrichtet also Arbeit.

Dies wird ermöglicht durch die Wärmeaufnahme auf der Isotherme $1 \rightarrow 2$, ΔQ_{12} , bei Temperatur T_1 und eine entsprechend geringere Wärmeabgabe auf der Isotherme $3 \rightarrow 4$, ΔQ_{34} , bei Temperatur T_2 an das kältere Bad. Entlang der Adiabaten $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ wird keine Wärme ausgetauscht, da das (idealisierte) System hier isoliert ist, $\Delta Q_{23} = \Delta Q_{41} = 0$. (1.48)

Nach dem 1. Hauptsatz gilt für jeden vollständigen Umlauf

$$\Delta W = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{34}. \quad (1.49)$$

Üblicherweise bezeichnet man die bei T_1 aufgenommene

Wärme mit $\Delta Q_1 = \Delta Q_{12}$ und die bei T_2

abgegebene Wärme mit $\Delta Q_2 := -\Delta Q_{34} > 0$, (1.50)

So dass die Energiebilanz lautet

$$\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 \quad (1.51)$$

D.h. nur die Differenz $\Delta Q_1 - \Delta Q_2$ kann in Arbeit umgewandelt werden (nicht z.B. ΔQ_1 allein).

Entsprechend definiert man den Wirkungsgrad η_c des Carnot - Prozesses durch das Verhältnis aus der insgesamt gewonnenen Arbeit und der insgesamt dafür zur Verfügung zu stehenden Wärmemenge,

$$\underline{\underline{\eta_c}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \underline{\underline{1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}}} \quad (1.52)$$

Die Carnot - Maschine durchläuft vier reversible Teilprozesse, kann also im Prinzip auch rückwärts durchlaufen werden. In diesem Fall arbeitet sie als Kältemaschine, die unter Aufwendung von Arbeit Wärme aus dem kalten ins warme Reservoir pumpt. In dem man als Gedankenexperiment eine Wärmekraft- und eine Kältemaschine miteinander koppelt.

Bislang haben wir als Arbeitsmedium ein ideales Gas verwendet. Angenommen, wir hätten

Zwei reversibel arbeitende Maschinen M und M' , die mit den gleichen Wärmereservoirern T_1 und T_2 arbeiten, die gleiche Ausbeute an Arbeit ΔW liefern, aber z.B. durch die Verwendung anderer Arbeitsmedien unterschiedliche Wärmemengen aufnehmen oder abführen, d.h. z.B. $\Delta Q_1' \neq \Delta Q_1$. Dadurch ergäben sich unterschiedliche Wirkungsgrade η_c und η_c' . Sei o.B.d.A. $\eta_c' < \eta_c$. Dann koppeln wir die Maschinen so, dass M als Wärmekraftmaschine arbeitet und mit ΔW die Maschine M' als Kältemaschine antreibt. Es gilt nach Voraussetzung

$$\eta_c' = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1'} < \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \eta_c, \quad (1.53)$$

$$\Rightarrow \Delta Q_1' > \Delta Q_1$$

Dem heißen Reservoir bei T_1 muss also durch M' mehr Wärme zugeführt werden, als M ihm entnimmt. Insgesamt wird also die Wärme $\Delta Q_1' - \Delta Q_1 > 0$ dem kälteren Reservoir entnommen und ins heißere Geopumpt. Dies geschähe reversibel, ohne das netto Arbeit verrichtet werden müsste.

Zwar ist dies offensichtlich nicht im Widerspruch zum ersten Hauptsatz, widerspricht aber der Erfahrungstatsache das Wärme nicht von selbst von einem niedrigeren zu einem höheren Temperaturniveau übergeht. Diese Erfahrungstatsache hat Clausius zum ersten Mal zum Postulat erhoben. Konsequenz dieses Postulat ist, dass

$$\eta_{c'} = \eta_c \quad (1.54)$$

Für alle reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschinen mit gegebenen T_1 und T_2 gelten muss. Aus (1.52) folgt, dass

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = f(T_1, T_2) \quad (1.55)$$

gelten muss, wobei f eine universelle Funktion ist, die vom Arbeitsmedium, der Konstruktion der Wärmemaschine, etc. unabhängig ist.

Es gilt:

$$f(T_1, T_2) = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_0} \frac{\Delta Q_0}{\Delta Q_1} = f(T_1, T_0) f(T_0, T_2) \quad (1.56)$$

wobei wir eine beliebige Referenzskala T_0 eingeführt haben. Die rechte Seite entspricht einer geeigneten Koppelung

von Carnot-Maschinen mit Referenzwärme / Kältebad bei T_0 .

Für $T_2 = T_1$ gilt nach (1.55): $f(T_1, T_1) = 1$
und entsprechend nach (1.56):

$$f(T_0, T_1) = \frac{1}{f(T_1, T_0)} \quad (1.57)$$

$$\stackrel{(1.56)}{\Rightarrow} f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)} \quad (1.58)$$

Da T_0 beliebig ist, kann die rechte Seite de facto nicht von T_0 abhängen, d.h. wir können abkürzend schreiben

$$f(T_1, T_2) = \frac{\hat{f}(T_1)}{\hat{f}(T_2)} \quad (1.59)$$

Die Funktion $\hat{f}(T)$ muss streng monoton mit T ansteigen, um das Verhältnis der Wärmemengen in (1.55) richtig zu beschreiben.

Der Einfachheit halber liegt es nahe $f(T)$ selbst als den Zahlenwert einer neuen Temperaturskala, z.B. bezüglich einer Referenztemperatur T_0 , zu identifizieren, d.h. $T = \hat{f}(T) T_0$.

Damit wird die Wärmemenge die an Reservoir

abgegeben oder daraus entnommen werden kann
proportional zur Temperatur selbst,

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.60)$$

Für den Wirkungsgrad der Carnot-Maschine bedeutet dies

$$\underline{\underline{\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}}} \quad (1.61)$$

NB: Es handelt sich hierbei um den maximal
möglichen Wirkungsgrad. Weil in der Praxis
die Teilprozesse nur möglicherweise reversibel ablaufen,
sind die tatsächlich erreichbaren Wirkungsgrade
in der Regel (sehr) viel kleiner.

1.7 Entropie

Inspiriert durch den Carnot'schen Kreisprozess betrachten wir eine allgemeine Zustandsänderung des idealen Gases.

Aus dem ersten Hauptsatz und der Zustandsgleichung ergibt sich für die Änderung der Wärme für reversible Prozesse

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + p dV = n c_V^{\text{mol}} dT + n R T \frac{dV}{V} \quad (1.62)$$

δQ_{rev} ist kein vollständiges Differenzial (vgl. Übungen).

Division durch T ergibt,

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \underbrace{n c_V^{\text{mol}}}_{\substack{\text{const.} \\ \text{in } T, V}} \frac{dT}{T} + \underbrace{n R}_{\substack{\text{const} \\ \text{in } T, V}} \frac{dV}{V} \quad (1.63)$$

also ein vollständiges Differenzial ($\sim \frac{1}{T}$ entspricht einem "integrierenden Faktor"), die wir mit

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1.64)$$

bezeichnen wollen. Integration des Differenzials von einem Zustand Z_0 nach Z liefert

$$S(Z) - S(Z_0) = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{Z_0}^Z dS \quad (1.65)$$

eine Größe, die unabhängig vom Weg ist, also

eine Zustandsgröße, die nach Clausius Entropie

(Kunstwort für "Verwendbarkeit") genannt wird.

Integration von (1.63) liefert die Entropie des
idealen Gases

$$S(T, V) = n c_v^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0} + n R \ln \frac{V}{V_0} + S_0, \quad (1.66)$$

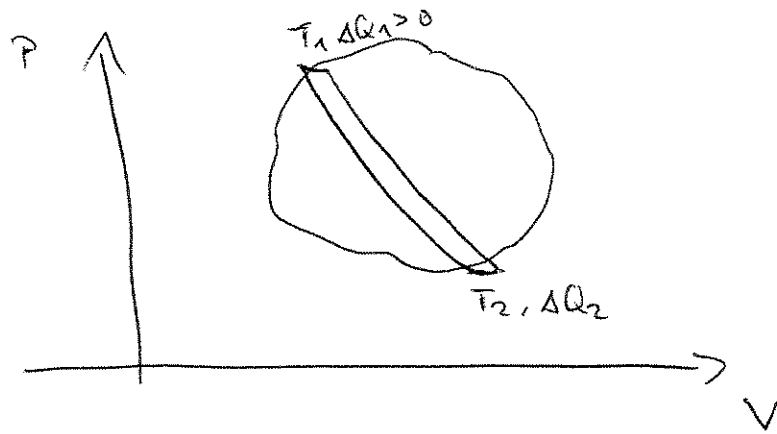
wobei die Integrationskonstante zu $S_0 = S(T_0, V_0)$ gewählt wurde. Die Proportionalität zur Stoffmenge zeigt, dass S eine extensive Größe ist. Für allgemeine Arbeitsmedien muss bei der Integration beachtet werden, dass c_v^{mol} von der Temperatur abhängen kann. (Dies ändert nicht die Tatsache, dass dS ein vollständiges Differenzial ist, da c_v^{mol} unabh. vom Volumen ist.)

Für adiabatische Zustandsänderungen (reversibel) bleibt S konstant, da keine Wärme ausgetauscht wird $\delta Q_{\text{rev}} = 0$. Diese nennt man daher auch "isentrop". Für ein ideales Gas gilt dann der Zusammenhang zwischen Temperatur und Volumenänderung

$$c_v^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0} = -R \ln \frac{V}{V_0}, \quad (1.67)$$

was äquivalent ist zu $T V^{\gamma-1} = \text{const.}$, vgl. (1.36)

Wir betrachten nun einen beliebigen reversiblen Kreisprozess in der p, V Ebene. Diesen können wir uns durch viele "beliebig schmale" Carnot-Prozesse gemäht vorstellen:



Dabei ist die Temperaturdifferenz in der Regel endlich, d.h. $\Delta T = T_1 - T_2$ nicht infinitesimal, während wir die "Breite" der Carnot-"Scheiben" infinitesimal wählen können. Entsprechend wird der Wärmeübertrag infinitesimal: $\Delta Q_1, \Delta Q_2 \rightarrow \delta Q_1, \delta Q_2$. Aus (1.60) folgt

$$\frac{\delta Q_1}{T} = \frac{\delta Q_2}{T} \quad (1.68)$$

Die Integration von $\delta Q_{\text{rev}}/T$ entlang der beliebigen geschlossenen Kurve kann nun durch die Summe der schmalen Carnot-Prozesse gemäht werden. Es ergibt sich

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (1.69)$$

für jeden Kreisprozess im pV -Diagramm.
(1.69) ist notwendig und hinreichend dafür, dass

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1.70)$$

ein vollständiges Differenzial ist.

\Rightarrow für einen reversiblen Kreisprozess ist die Summe aus aufgenommenen und abgegebenen Entropie immer gleich Null,

$$\oint dS = 0 \quad (1.71)$$

Gemäß $\Delta Q_2 = T_2 \Delta S$ ist die an das kältere Reservoir wieder abzugebene Arbeit umso kleiner, je kleiner ΔS ist.

Da die Entropie wegenabhängig als Zustandsgröße ist

$$S(z_2) - S(z_1) = \int_{z_1}^{z_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (1.72)$$

kann man Entropieunterschiede zwischen Zuständen z_1 und z_2 entlang eines beliebigen Pfades im Zustandsraum berechnen, unabhängig davon, wie das System tatsächlich von z_1 nach z_2 gelangt. Man spricht von "reversiblen Ersatzprozessen".

Wichtig ist bei allem oben diskutierten die Betonung auf der Reversibilität. Ist die Zustandsänderung irreversibel, kann sich die Entropie ändern, selbst wenn keine Wärme ausgetauscht wird, d.h. $\delta Q = 0$.

Bestes Beispiel ist der Gay-Lussac Versuch, vgl. S. 19; das System ist isoliert, beim Herausziehen der Trennwand wird keine Wärme übertragen, $\delta Q = 0$, so dass bei der Volumenvergrößerung von $V_1 \rightarrow V_2$

$$\text{gilt: } \int_{z_1}^{z_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.73)$$

Um die Entropieänderung zu berechnen muss aber nach (1.72) ein reversibler Ersatzprozess betrachtet werden. Wählen wir als solchen z.B. die Volumenänderung entlang einer Isotherme (die Temperatur bei Gay-Lussac versuch bleibt ja konstant), folgt mit (1.66)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.74)$$

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist also nur für reversibel geführte Prozesse konstant.

Der Gay-Lussac-Versuch ist ein Beispiel für Entropieerzeugung durch einen irreversiblen Prozess.

1.8 Der zweite Hauptsatz

Einen Teil des 2. Hauptsatz haben wir in (1.70) & (1.71) bereits gesehen:

Für reversible Prozesse ist das Differential $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ vollständig. Es definiert eine Zustandsgröße, die sich entlang eines reversiblen Kreisprozesses nicht ändert $\oint S = 0$. (1.73)

Der 2. Hauptsatz geht aber noch entscheidend weiter und trifft eine Aussage über irreversible Prozesse.

Betrachten wir dazu wieder ein gekoppeltes System aus Wärme- und Kältemaschine, wobei M nun irreversibel arbeitet. Die Annahme $\eta > \eta'$ führt in gleicher Weise zu einem Widerspruch mit dem Clausius'schen Postulat. Da der Prozess allerdings nun zeitlich nicht umkehrbar ist (irreversibel!), dürfen Wärme- und Kältemaschine die Rollen tauschen. Der Fall

$$\eta < \eta' \quad (1.74)$$

ist also zulässig, weil M irreversibel arbeitet. Damit stellt der Carnot-Prozess eine obere Schranke

an dem Wirkungsgrad aller Wärmekraftmaschinen (einschl. irreversibler) dar. Aus

$$\frac{T_2}{T_1} \stackrel{\text{Carnot}}{\downarrow} = \frac{\Delta Q_2'}{\Delta Q_1'} = 1 - \eta' < 1 - \eta \stackrel{\text{irrev.}}{\downarrow} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad (1.75)$$

folgt
$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} < \frac{\Delta Q_2}{T_2} \quad (1.76)$$

Betrachten wir wieder den irreversiblen Prozess im "schmale Bänder" im p - V -Diagramm zelegt, so

folgt
$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (1.77)$$

Zelegen wir den Kreisprozess in zwei Teile:

$Z_0 \rightarrow Z$, $Z \rightarrow Z_0$ und nehmen an, dass die zweite Zustandsänderung reversibel durchgeführt wird,

so folgt

$$0 > \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} + \int_Z^{Z_0} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T} + S(Z_0) - S(Z)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{S(Z) - S(Z_0) > \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T}}} \quad (1.78)$$

Für den Fall adiabatisch abgeschlossener Systeme ist $\delta Q = 0$, und es gilt für solche irreversiblen Prozesse,

die Entropie zunimmt,

$$S(z) > S(z_0) \quad (1.79)$$

Für reversible adiabatische Prozesse gilt, wie Anfangs festgehalten, das Gleichheitszeichen.

Im Folgenden betrachten wir zwei Beispiele für Entropiezunahme:

1) Wärmeleitung

Gegeben sei ein abgeschlossenes System mit zwei zunächst getrennten Untersystemen mit Volumina V_1 und V_2 und Temperaturen $T_1 > T_2$.

Im thermischen Kontakt geht Wärme von System 1 auf System 2 über, ohne dass sich das Volumen ändert. Der Vorgang ist irreversibel (Clausiusches Postulat); nach dem 2. Hauptsatz erwarten wir eine Entropiezunahme. Um diese zu berechnen, benötigen wir einen reversiblen Ersatzprozess. Diesen kann man sich so vorstellen, dass die Teilsysteme jeweils mit einer Folge von infinitesimal benachbarten Wärmebädern in Kontakt gebracht werden, mit denen ein reversibler Wärmeaustausch stattfindet.

Z.B. wird im ersten Schritt das heißere System bei T_1 mit einem Wärmebad der Temperatur $T_1 - dT$ in Kontakt gebracht; analog für das kältere System bei T_2 und einem Wärmebad bei $T_2 + dT$. Dabei wird dT so klein gewählt, dass der Vorgang als reversibel gerichtet werden kann. Im Ersatzprozess muss gelten, dass das heißere System bei T_1 die gleiche Wärmemenge δQ_{rev} abgibt, die das kältere System aufnimmt. Die Entropiezunahme ist damit

$$dS = dS_1 + dS_2 = - \frac{\delta Q_{rev}}{T_1} + \frac{\delta Q_{rev}}{T_2} \quad (1.80)$$

System 1
gibt Wärme ab

$$= \frac{\delta Q_{rev}}{T_1 T_2} (T_1 - T_2) > 0 \quad (1.81)$$

Wir berechnen die Entropiedifferenz zwischen der des Endzustands S_f und der des Anfangszustands S_i ; explizit für ideale Gase. Hier hängt die innere Energie nur von der Temperatur ab. Für das gesamte System ändert sich die innere Energie nicht. Die Endtemperatur T_f ergibt sich daher aus den anteiligen Stoffmengen

$$T_f = \frac{n_1}{n} T_1 + \frac{n_2}{n} T_2, \quad n = n_1 + n_2, \quad (1.83)$$

wobei wir angenommen haben, dass die spezifischen Wärmern der Gase gleich sind. Nach (1.66) gilt dann für die Entropiedifferenz

$$S_f - S_i = n_1 c_v^{\text{mol}} \ln \frac{T_f}{T_1} + n_2 c_v^{\text{mol}} \ln \frac{T_f}{T_2} \quad (1.84)$$

Daß der Logarithmus eine konvexe Funktion ist (vgl. Übung), gilt

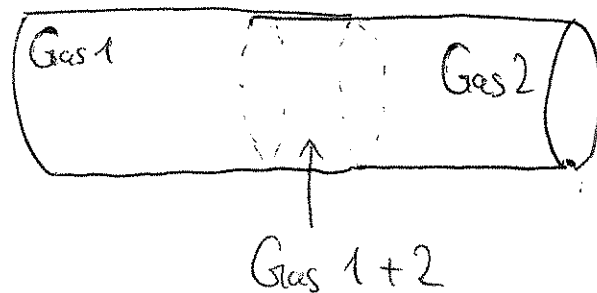
$$\ln \frac{T_f}{T_1} \geq \frac{n_2}{n} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{und} \quad \ln \frac{T_f}{T_2} \geq \frac{n_1}{n} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

und somit $S_f \geq S_i$. Das Gleichheitszeichen (1.85) gilt nur für $T_1 = T_2$.

2) Mischung von Gasen

Gegeben sei eine Stoffmenge eines Gases n_1 in einem Volumen V_1 und eines anderen Gases n_2 im Volumen V_2 bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T . Zunächst seien die Gase getrennt, dann wird die Trennwand entfernt, so dass beiden Gasen das Volumen $V_1 + V_2$ zur Verfügung steht.

Zur Berechnung der Entropieerzeugung dieses offensichtlich irreversiblen Prozesses folgen wir Planck's Vorschlag für einen Ersatzprozess: die Gase seien in jeweils einem Zylinder, die ineinander geschoben werden können. Die inneren Böden seien jeweils durchlässig für die Gase des jeweils anderen Zylinders



Durch vollständiges ineinanderschieben werden die Gase gemischt; durch vollständiges Herausziehen werden die Gase wieder entmischt. Dieser Prozess ist offensichtlich reversibel. Zum tatsächlichen Prozess besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied: beide Gase behalten ihre Volumina, während im tatsächlichen Mischprozess am Ende das Volumen $V_1 + V_2$ zur Verfügung steht. In dieser Änderung des Volumens steckt die Entropieerzeugung: dazu vergrößern wir (im Gedanken) beide Zylinder auf $V_1 + V_2$ entlang

einer Isothermen und schieben dann die Zylinder ineinander. Die Entropieerzeugung ist folglich

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= m_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + m_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} > 0 \end{aligned} \quad (1.86)$$

für ideale Gase, bzw. für $p, T = \text{const}$

$$S_f - S_i = R \left(m_1 \ln \frac{m_1+m_2}{m_1} + m_2 \ln \frac{m_1+m_2}{m_2} \right). \quad (1.87)$$

Wendet man dieses Resultat auf zwei gleiche Gase an, entsteht das Gibbs'sche Paradoxon: Auch für gleiche Gase gilt nach (1.87) (unweintlich) $S_f - S_i > 0$. Allerdings entspricht der Prozess makroskopisch einfach dem Herausziehen einer Trennwand, ~~das~~ ein Gas in einem Volumen V_1+V_2 willkürlich in die Untervolumina geteilt hat. Dadurch wird offensichtlich keine Entropie erzeugt ($\delta Q_{\text{rev}} = 0$).

Nach klassischer Vorstellung ist die Entropiezunahme dennoch korrekt, da man sich in der klassischen Physik im Prinzip vorstellen kann, die Gasmoleküle / Atome aus dem linken / rechten Zylinder zu unterscheiden.

Tatsächlich tritt die Entropiezunahme jedoch nicht auf, da die richtige mikroskopische Beschreibung durch die Quantenmechanik geliefert wird, nach der die einzelnen Teilchen tatsächlich ununterscheidbar sind.

Wir schließen diesen Abschnitt mit einer grundsätzlichen Beobachtung einer Eigenschaft der Entropie ab, nämlich ihrer Konkavität:

eine Funktion $f(x) \in \mathbb{R}$ ist konkav im Intervall $I \subseteq \mathbb{R}$, wenn ihr Graph nicht unter der geschnittenen Verbindung zweier beliebiger Punkte $x_1, x_2 \in I$ liegt:

$$f(tx_1 + (1-t)x_2) \geq tf(x_1) + (1-t)f(x_2) \quad (1.88)$$

mit $0 \leq t \leq 1$. Ist f auf I zweimal differenzierbar, ist sie konkav, wenn $f''(x) \leq 0$ für $x \in I$.

Da der Logarithmus konkav ist ($f = \ln x \Rightarrow f'' = -\frac{1}{x^2}$, strikt konkav auf \mathbb{R}^+), ist die Entropie als Funktion von T und V nach (1.66) strikt konkav.

Die Konkavität von S ist allerdings noch weitgehend.

Dazu fassen wir den Zustandsraum hier einmal als Funktion der inneren Energie U , des Volumens V und der Teilchenzahl N auf. Sei $X = (U, V, T)$ eine "kollektive Koordinate" im Zustandsraum.

Nun betrachten wir zwei Systeme derselben Substanz in identischen Zuständen $X_1 = (U_1, V_1, N_1)$ und $X_2 = (U_2, V_2, N_2)$.

Die zugehörigen Entropien seien $S_1 = S(X_1)$, $S_2 = S(X_2)$.

Bringen wir die Systeme in Kontakt, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Für das abgeschlossene

Gesamtssystem gilt: $X = X_1 + X_2$, Nach dem

2. Hauptsatz gilt:

$$S(X_1) + S(X_2) \leq S(X_1 + X_2) \quad (1.89)$$

Da S extensiv ist (ebenso wie U , V und N) gilt ebenso

$$\frac{1}{2} (S(X_1) + S(X_2)) \leq S\left(\frac{X_1 + X_2}{2}\right) \quad (1.90)$$

Dies entspricht der Konkavitätseigenschaft (1.88) für $t = \frac{1}{2}$. Da X_1, X_2 beliebig, lassen sich alle anderen Zwischenpunkte durch Iteration erreichen, z.B. $X_2 \rightarrow \frac{X_1 + X_2}{2}$

führt auf $\frac{3}{4} S(X_1) + \frac{1}{4} S(X_2) \leq S\left(\frac{3}{4} X_1 + \frac{1}{4} X_2\right)$.

Auf diese Weise lassen sich alle nationalen Werte $v_n(t)$ konstruieren. Aus der Stetigkeit der Zustandsgrößen folgt dann die vollständige Konvergenz.