

10.02.14

4. Entropi

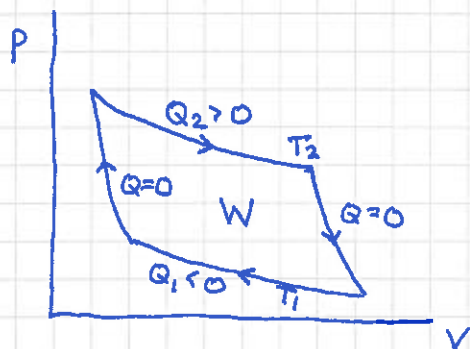
[LHL 17; YF 20]

(53)

4.1 Clausius' ulikhet

[LHL 17.1]

For reversibel Carnot-prosess (s. 28-29):



$$\eta_c = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

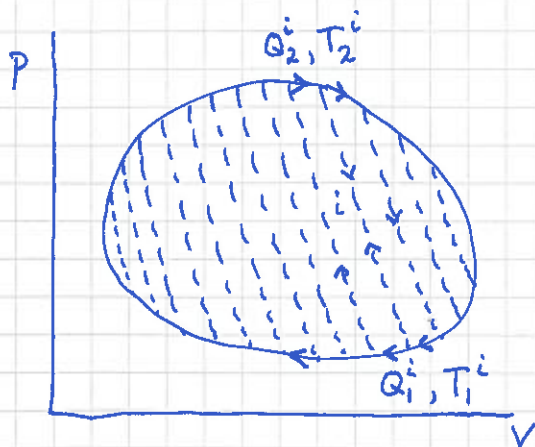
$$\text{dvs: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

For reell (dvs mer eller mindre irreversibel) prosess mellom varmereservoar ved T_1 og $T_2 > T_1$:

$$\eta < \eta_c \Rightarrow 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\text{Alt i alt: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Vilkårlig kretsprosess = sum av mange "små" Carnot-prosesser:



$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0; \quad i=1, 2, 3, \dots$$

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

$$\Downarrow \quad n \rightarrow \infty$$

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

Clausius' ulikhet

Hvis kretsprosessen er reversibel:

$$Q_1^i/T_1^i + Q_2^i/T_2^i = 0$$

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$$

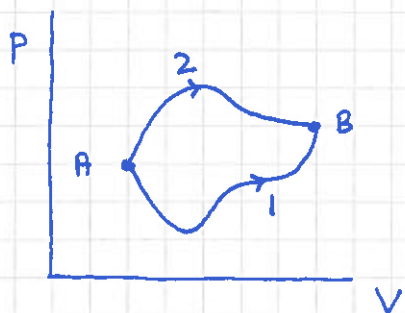
4.2 Entropi

[LHL 17.1 ; YF 20.7]

(54)

Hvis $\oint dQ_{\text{rev}}/T = 0$, da er dQ_{rev}/T et totalt differensial, med en tilhørende tilstandsfunksjon:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} ; S = \text{entropi (en tilstandsfunksjon)}$$



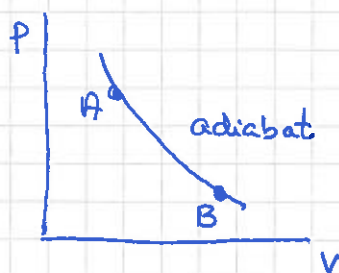
Endringen i entropi, $\Delta S = S_B - S_A$, er da uavhengig av veien (prosessen) fra A til B:

$$0 = \oint dS = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2 + \left\{ \int_B^A dS \right\}_1 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2 - \left\{ \int_A^B dS \right\}_1$$
$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_1$$

[Tilsvarende gjelder for indre energi U og entalpi H .]

For reversibel adiabatisk prosess:

$$0 = dQ_{\text{rev}} = T dS \Rightarrow dS = 0 \text{ langs hele prosessen}$$



$$\Rightarrow S_B = S_A \Rightarrow \text{isentropisk prosess}$$

Merk: For irreversible prosesser er $\oint dQ/T < 0$, og vi kan ikke sette $dQ/T = dS$. For irreversibel adiabatisk prosess er derfor $\Delta Q = 0$ men $\Delta S \neq 0$. Skal se at da blir $\Delta S > 0$.

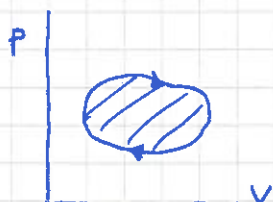
4.3 S-T-diagram

$\delta W_{rev} = p dV \Rightarrow$ nyttig med pV-diagram

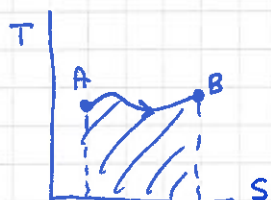
$\delta Q_{rev} = T dS \Rightarrow$ — " — TS-diagram



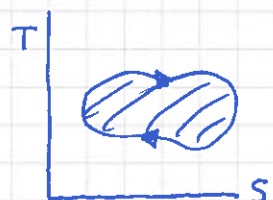
$$W_{rev} = \int_A^B p dV$$



$$W_{rev} = \oint p dV = Q_{rev}$$



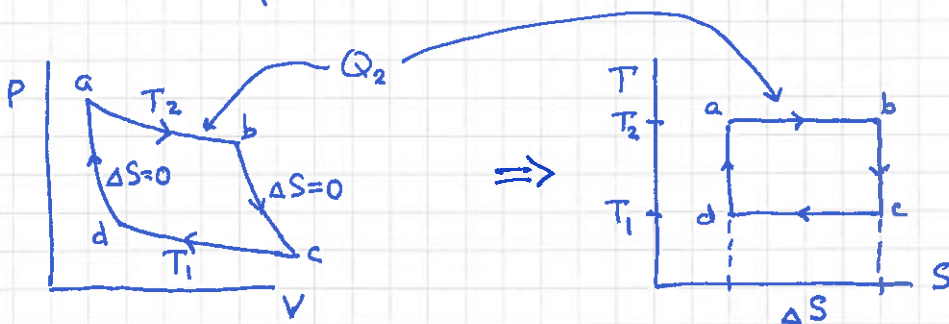
$$Q_{rev} = \int_A^B T dS$$



$$Q_{rev} = \oint T dS = W_{rev}$$

fordi $\oint dU = 0$

Ek: Carnot-prosessen (reversibel)



$$W = \oint T dS = \int_d^a T dS = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

$$Q_2 = \int_a^b T dS = T_2 \cdot \Delta S$$

$$\Rightarrow \eta_c = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} ; \quad \text{OK!}$$

4.4 Den termodynamiske identitet [LHL17.5]

(56)

1. lov: $dQ = dU + \cancel{dW} \Rightarrow dQ_{rev} = dU + p dV$

2. lov: $dQ_{rev} = T dS$

$\Rightarrow \boxed{T dS = dU + p dV}$

[Dette er 1. lov (som gjelder generelt),
pluss krav om reversibilitet, slik at dQ
kan uttrykkes ved tilstandsfunksjonen S]

"Den termodyn. identitet" ("TDI"); sentral sammenheng
for reversible prosesser (og $p dV$ -arbeid), inneholder kun
tilstandsvariable /- funksjoner!

Eks: Trengte $(\partial U / \partial V)_T$ i $C_p - C_v$; uttrykk denne
ved kun p og T .

Løsn: Med T og V som variable er

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (*)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\stackrel{\text{TDI}}{=} \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

$$\stackrel{(*)}{=} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \right\} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$\Rightarrow 0 = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$

PCH 4.18; nyttig relasjon!

$$\begin{aligned} \text{Fra s. 20: } C_p - C_v &= \underbrace{\left[p + (\partial U / \partial V)_T \right]}_{= T (\partial p / \partial T)_V} (\partial V / \partial T)_p \\ &= T (\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p \end{aligned}$$

Dvs: Med tilstandsfunksjonen S på plass knyttes kalorimetriske eksperimentet (C_p, C_v) direkte til formen på tilstandsligningen $(\partial p / \partial T)_V, (\partial V / \partial T)_p$.

Med syklisk regel [s. 27 og øving 2]: $(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V (\partial p / \partial V)_T = -1$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot (-1) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}_{< 0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$$

• Faste stoffer og væsker: Liten $|\partial V / \partial p| \Rightarrow C_p \approx C_v$

• Ideell gass: $pV = nRT$, $(\partial p / \partial T)_V = nR / V = p / T$

$$\Rightarrow (\partial U / \partial V)_T = 0, \text{ dvs } U = U(T)$$

$$\text{Videre er } (\partial V / \partial p)_T = -nRT / p^2 \neq$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = -T \cdot \frac{p^2}{T^2} \cdot \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = nR \quad (\text{som før, s. 21})$$

Eks 1: Faseovergang

$$T = \text{konst. og } Q = L = \text{Latent varme} \Rightarrow \Delta S' = L/T$$

$L > 0$ for smelting, fordamping og sublimasjon

$$\Rightarrow S'(\text{fast stoff}) < S'(\text{væske}) < S'(\text{gass})$$

Eks 2: Generell $S'(T, V)$

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{= C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{= T(\partial p / \partial T)_V - p} dV + p dV \right] \quad (\text{PCH 4.18})$$

$$= C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Kjenner vi nå $p(T, V)$ (dvs tilst.lign.) og $C_V(T)$, så kan $S'(T, V)$ bestemmes ved integrasjon.

Eks 3: $S'(T, V)$ for ideell gass

$$(\partial p / \partial T)_V = nR/V; \text{ anta } C_V = \text{konstant i aktuelt temp.område}$$

$$\Rightarrow S'(T, V) - S'(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

der $(T_0, V_0) = \text{valgt referansetilstand}$

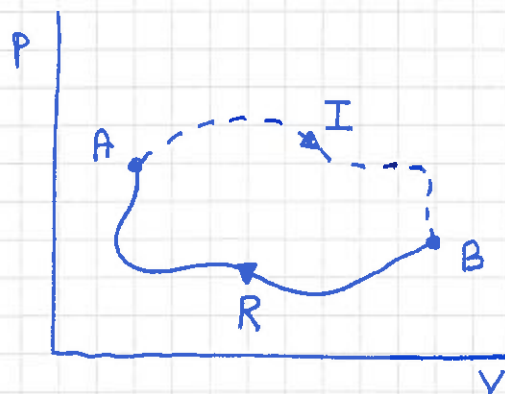
4.7 Prinsippet om entropiens økning [LHL 17.3; YF 20.7]

(59)

$$\Delta S \geq 0 \text{ i termisk isolert system}$$

[$\Delta S = 0$ for reversible prosesser i termisk isolert system]

Bewis:



I: vilkårlig varmeisoleret prosess
fra A til B ($\Delta Q = 0$)

R: vilkårlig reversibel prosess
fra B til A

Clausius' ulikhet: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$$\Rightarrow \underbrace{\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I}_{= 0, \text{ fordi } dQ=0 \text{ hele veien}} + \underbrace{\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right\}_R}_{= \int_B^A dS = S_A - S_B} \leq 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0 \text{ for den vilkårlige prosessen}$$

(I) i det varmeisolerete systemet (QED)

[At $\Delta S = 0$ for reversibel, varmeisoleret prosess vet vi fra før, s.54]

Kombinert med 1. lov:

Universets energi er konstant; dets entropi øker

4.10 ΔS i irreversible prosesser [LHL 17.3; YF 20.7] (60)



irreversibel prosess; hvis varmeisoleret så vet vi at $\Delta S' = S'_B - S'_A > 0$.

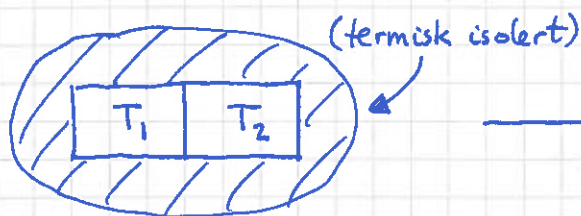
Men hvordan beregne $\Delta S'$?

Kan ikke bruke $\Delta S = \int_A^B dQ/T$ for irrev. prosess, men kan bruke vilkårlig reversibel prosess og regne ut

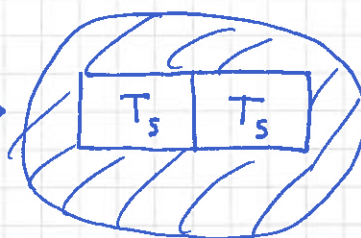
$$\Delta S' = \int_A^B dQ_{\text{rev}}/T$$

med $dQ_{\text{rev}}/T = dS' = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \dots, S, S, \dots = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

Eks 1: Temperaturutjæmning



2 like metallklosser



$T_s =$ slutt-temp. i likevekt

$T_s = ?$
 $\Delta S' = ?$

Løsning: Her er $\Delta V \approx 0$, slik at $dS' = C_V dT/T$ (for tenkt reversibel varmeutjæmning for hver av de to klossene)

Starttilstand: $S_i = S_1 + S_2 = \int_0^1 dS' + \int_0^2 dS' = C_V \ln \frac{T_1}{T_0} + C_V \ln \frac{T_2}{T_0}$
 $= C_V \ln \frac{T_1 T_2}{T_0^2}$ ($T_0 =$ vilkårlig referansetemp.)

Slutt-tilstand: $S_s = \int_{T_0}^{T_s} 2C_V dT/T = 2C_V \ln \frac{T_s}{T_0} = C_V \ln \frac{T_s^2}{T_0^2}$

$\Rightarrow \Delta S' = S_s - S_i = C_V \ln (T_s^2 / T_1 T_2)$

Like klosser $\Rightarrow$ lik $|\Delta T| = \frac{|\Delta Q|}{C_V}$ for klossene

$\Rightarrow T_s = (T_1 + T_2)/2$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = C_V \ln \frac{4T_1 T_2 + (T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \quad (61)$$

$$= \underline{\underline{C_V \ln \left(1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0}}$$

Som ventet er $\Delta S > 0$: Prosessen må være irreversibel, siden varme utveksles ved endelige temperaturforskjeller mellom klossene. (Reversibel prosess krever infinitesimal temperaturforskjell.)

Eks 2: Blanding av ideelle gasser

(evt: Isoterm utvidelse av ideell gass)

Før blanding:

V_1	V_2		V_c
N_1	N_2	...	N_c

Fjerner
veggene $\rightarrow$

Etter blanding:

$$V = \sum_i V_i$$

$$N = \sum_i N_i$$

$$\Delta S = ?$$

c adskilte komponenter,
felles p og T

$$pV = NkT,$$

dvs samme p og T
som før blanding
(se nedenfor)

$$\Rightarrow pV_i = N_i kT; \quad i=1,2,\dots,c$$

$$\Rightarrow pV = NkT; \quad V = \sum_i V_i, N = \sum_i N_i \quad \Rightarrow V/V_i = N/N_i$$

• ideelle gasser, dvs ingen vekselvirkning mellom molekylene

$$\Rightarrow \text{uendret } \langle v_i^2 \rangle \Rightarrow \text{uendret } T$$

$$\Rightarrow \text{partialtrykk etter blanding blir } p_i = N_i kT/V$$

$$\Rightarrow p = \sum_i p_i = \sum_i N_i kT/V = NkT/V, \text{ som før blanding}$$

$$\bullet \quad dT=0 \Rightarrow dS_i = (\partial p_i / \partial T)_{V_i} dV_i = (N_i k / V_i) dV_i; \quad i=1,2,\dots,c$$

$$\Rightarrow \Delta S_i = N_i k \int_{V_i}^V dV_i / V_i = N_i k \ln(V/V_i); \quad \text{---"} \rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = \sum_i \Delta S_i = \underline{\underline{\sum_i N_i k \ln(V/V_i) = \sum_i N_i k \ln(N/N_i) > 0}}$$