

7.02.14

4.11 Mikrofysisk tolkning av S [LHL 17.11; YF 20.8]

(62)

Termodynamisk definisjon: $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$

Boltzmann: $S = k \ln W$ (Mikrofysisk, statistisk definisjon)

- W = antall ulike mikroskopiske tilstander som tilsvarer en gitt makroskopisk tilstand
- Mikroskopisk tilstand for system med N partikler er bestemt ved $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$; $i = 1, 2, \dots, N$, dvs $6N$ variable i 3D.
- Makroskopisk tilstand er bestemt ved noen få termodynamiske variable.
- Klassisk er "faserommet" $(\vec{r}, \vec{p})$ kontinuerlig
 $\Rightarrow W$ må erstattes av sannsynlighetsfordeling (jf. kap. 9), evt. må faserommet diskretiseres
- Kvantemekanisk har vi diskrete, tellbare tilstander
 $\Rightarrow$ entydig W = antall kvantemek. tilstander (konfigurasjoner)
 konsistent med gitt energi
- Entropi er ekstensiv:

1	2
---	---

 $S = S_1 + S_2$

Med Boltzmann: W_j = antall mikrotilstander i delsystem j

$\Rightarrow W = W_1 \cdot W_2$ = antall mikrotilst. totalt

$\Rightarrow S = k \ln W = k \ln (W_1 \cdot W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$

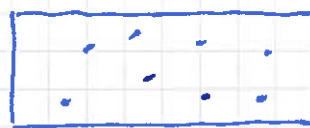
- Når $T \rightarrow 0$ er systemet i makrotilstand med lavest mulig energi, den såkalte grunntilstanden. Hvis det kun er en grunntilstand: $S(0) = k \ln 1 = 0$.
 Hvis g^N mulige grunntilstander: $S(0) = k \ln g^N = Nk \ln g > 0$

Eks 1: Utvidelse av ideell gass

(63)



N molekyler i
volum V_0



N molekyler i
volum V

$\Delta S = ?$

Løsn:

Diskretisering: Del inn i små volum $\Delta = (\delta L)^3$, der vi
feks. antar at posisjoner kan måles med nøyaktighet δL .

$\Rightarrow M = V/\Delta$ = antall mulige posisjoner for hver partikkel (molekyl)
($M_0 = V_0/\Delta$) i boks med volum V

$\Rightarrow M^N$ = antall ulike mikrotillstander for N molekyler i vol. V

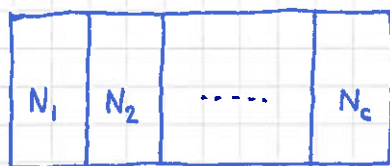
$\Rightarrow S(V) = k \ln W = k \ln M^N = Nk \ln M = Nk \ln (V/\Delta)$

$\Rightarrow \Delta S = S(V) - S(V_0) = Nk \ln (V/\Delta) - Nk \ln (V_0/\Delta)$

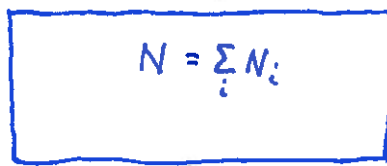
$$= \underline{\underline{Nk \ln (V/V_0)}}$$

som med termodynamikk s. 61; dvs mikrodef. ($S' = k \ln W$)
er konsistent med makrodef. ($dS = dQ_{rev}/T$).

Eks 2: Blanding av ideelle gasser



S_0



S'

$\Delta S = S' - S_0 = k \ln W$, der W = antall måter vi kan bytte om
ulike partikler på (inkl. ingen ombytter!)

$$\Rightarrow W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_c!}$$

Sjekk for $c=2$ og $N_1 = N_2 = 2$:



OK: $\frac{4!}{2! 2!} = \frac{24}{2 \cdot 2} = 6 = \text{antall ulike mikrotilstander som svarer til samme "makrotilstand"}$

Bruker Stirlings formel: $N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$ for $N \gg 1$

$$\Rightarrow \ln N! \approx \ln \sqrt{2\pi} + \ln \sqrt{N} + N \ln N - N \approx \underline{N \ln N - N}$$

$$\begin{aligned} \left[\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N) = \sum_{x=1}^N \ln x \approx \int_1^N \ln x \, dx = \int_1^N (x \ln x - x) \right. \\ \left. = N \ln N - N + 1 \approx \underline{N \ln N - N} \right] \end{aligned}$$

Dermed:

$$\begin{aligned} \Delta S' &= k \ln W = k \left\{ \ln N! - \sum_i \ln N_i! \right\} \\ &\approx k \left\{ N \ln N - N - \sum_i [N_i \ln N_i - N_i] \right\} \\ &= k \left\{ (\sum_i N_i) \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right\} \\ &= k \left\{ \sum_i N_i [\ln N - \ln N_i] \right\} \\ &= \underline{\underline{k \sum_i N_i \ln \frac{N}{N_i}}} \end{aligned}$$

som med termodynamikk s. 61.

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner [LHL 17] (65)

Ulike energistørrelser er nyttige i ulike situasjoner:

$$U = \text{indre energi} ; \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$H = U + pV = \text{entalpi} ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

5.1 Helmholtz fri energi F [LHL 17.6]

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

[Kreasjon av system i omgivelser med konstant temperatur T fordrer et arbeid F ; i tillegg får du varmen $T \cdot S$ "gratis" fra omgivelsene : $U = F + TS$.]

[Eller: Annihilasjon av system med energi U og entropi S kan frigjøre et arbeid F , mens varmen TS må argis til omgivelsene slik at vi blir kvitt entropien S .]

Ser på en liten endring i F :

$$dF = d(U - TS) = \underbrace{dU - T ds}_{-p dV} - S dT \quad (\text{pga TDI})$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -p dV - S dT}$$

$\Rightarrow$ vi ser at V og T er de to naturlige variable for F ;
i prosesser med konstante V og T er $dF=0$, dvs $F = \text{konst.}$;
hvis $T = \text{konst.}$ er $dF = -p dV = \text{arbeid utført på systemet}$,
derfor symbolet A i enkelte bøker ("Arbeit")

Med $F = F(V, T)$ er $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$

(66)

$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{og} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\text{siden } \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)$$

Sammenhengen med statistisk mekanikk:

$$Z = e^{-\beta F}$$

dus $\beta F = -\ln Z \Rightarrow F = -kT \ln Z$

Sjekk:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \cdot \left(\frac{-1}{kT^2}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \sum_j e^{-\beta E_j} \right\} = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

$$= \langle E \rangle \quad (\text{OK!})$$

Videre er f.eks:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U - TS + pV$$

$$\text{dvs: } G = F + pV = H - TS$$

[Kreasjon av system med indre energi U , volum V og entropi S i omgivelser med konstant trykk p og konstant temperatur T fordrer et arbeid G ; varmen TS fås gratis fra omgivelsene, arbeidet pV mot det ytre trykket er nødvendig for å rydde plass til systemet, jf. entalpien s. 25.]

Ser på endring i G :

$$dG = dU - TdS - SdT + p dV + V dp$$

$$\text{TDI: } TdS = dU + p dV$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = -S dT + V dp}$$

$\Rightarrow$ ser at T og p er naturlige variable for G ;

i prosesser med konstant T og p er $dG=0$, dvs $G=\text{konst.}$

$$\text{Siden } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{når } G = G(T, p), \text{ har vi}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{og} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

og dermed

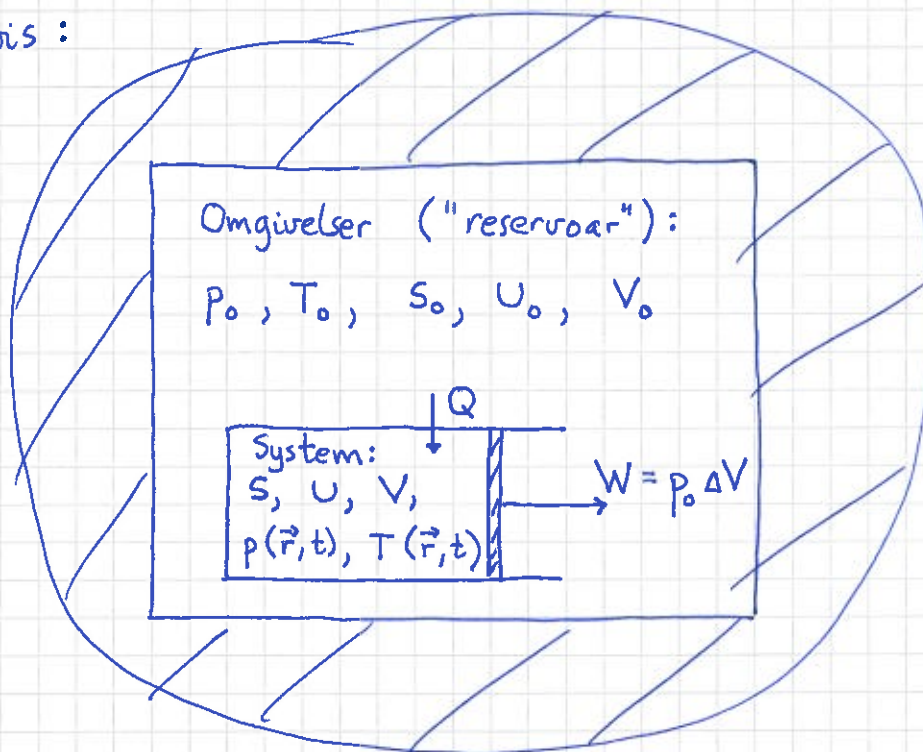
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Nyttig likevektsbetingelse :

(68)

G er minimal for system i likevekt med omgivelser ^{med} gitt trykk og temperatur

Bevis :



Pga termisk (Q) og mekanisk (W) kontakt mellom system og omgivelser, vil systemet gå mot likevekt :

$$p(\vec{r}, t) \rightarrow p_0 \quad ; \quad T(\vec{r}, t) \rightarrow T_0$$

For "totalsystemet" = omgivelser + system :

$$\Delta V_t = \Delta V_0 + \Delta V = 0 \quad (V_t = V_0 + V = \text{konst.})$$

$$\Delta U_t = \Delta U_0 + \Delta U = 0 \quad (1.\text{lov})$$

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S \geq 0 \quad (2.\text{lov})$$

For omgivelsene (som hele tiden er i likevekt, ved p_0, T_0) :

$$T_0 \Delta S_0 = \Delta U_0 + P_0 \Delta V_0 \quad (\text{T.D.I.})$$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S \geq -T_0 \Delta S_0 = -\Delta U_0 - p_0 \Delta V_0 = \Delta U + p_0 \Delta V \quad (69)$$

$$\Rightarrow \Delta(U - T_0 S + p_0 V) \leq 0$$

$$\Rightarrow \Delta G \leq 0 \quad ; \quad G = U - T_0 S + p_0 V$$

Dvs: systemet går mot likevekt, p_0 og T_0 , via spontane prosesser som minimerer Gibbs fri energi (ged)

- Merk at likevektverdiene p_0 og T_0 inngår i G , i kombinasjon med U , S og V (som beskriver systemet på vei mot likevekt).
- Aktuelle veier mot likevekt :
 - utveksling av varme Q og/eller arbeid W
 - kjemiske reaksjoner
 - faseoverganger

Eks: Grafitt vs diamant [To ulike faste faser av karbon.]

Ved hvilket trykk er grafitt og diamant like stabile?
Hvorfor eksisterer diamanter ved normalt trykk?

Løsning:

Ved normale betingelser ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$):

$$\Delta g^\circ = \Delta G^\circ / n = g_d^\circ - g_g^\circ \approx 2.9 \text{ kJ}$$

(dvs grafitt mest stabilt)

Fra s. 67: $V = (\partial G / \partial p)_T \Rightarrow v = \frac{V}{n} = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$ (70)

$T = \text{konst.}$
 $\Rightarrow$

$$dg = v dp$$

Molare volum:

$$v_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{12 \text{ g}}{3.5 \text{ g/cm}^3} = 3.43 \text{ cm}^3$$

$$v_g = \frac{m_g}{\rho_g} = \frac{12 \text{ g}}{2.3 \text{ g/cm}^3} = 5.22 \text{ cm}^3$$

Antas uavhengige
 av trykket (dvs
 liten kompressibilitet,
 se s. 12)

$$\Rightarrow \int_{g^0}^g dg = g - g^0 = \int_{p_0}^p v dp \approx v \cdot (p - p_0)$$

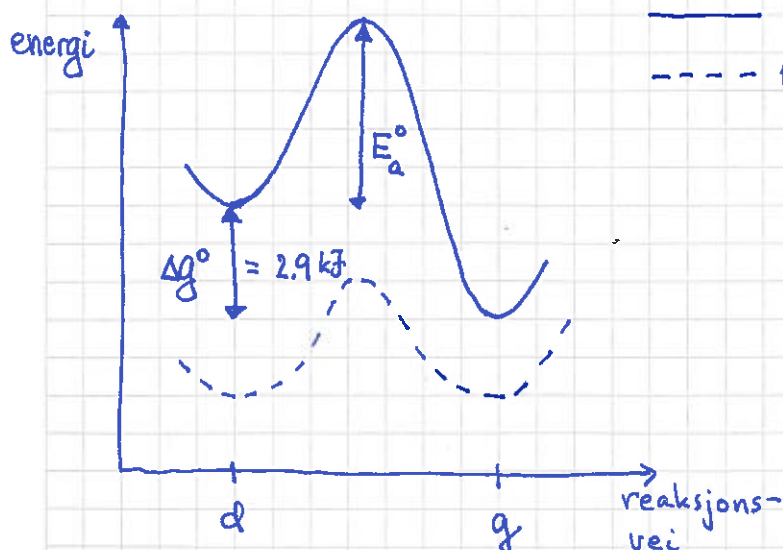
Like stabile når $g_d = g_g$

$$\Rightarrow g_d^0 + v_d (p - p_0) = g_g^0 + v_g (p - p_0)$$

$$\Rightarrow p = p_0 + (g_d^0 - g_g^0) / (v_g - v_d)$$

$$= p_0 + 2.9 \cdot 10^3 \text{ Nm} / 1.79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$= \underline{\underline{1.6 \cdot 10^4 \text{ atm}}}$$



Siden diamanter (d) har
 lang levetid (enig!?) ved
 normalt trykk, må det være
 en høy energibarriere,

$$E_a^0 \gg kT,$$

som forsinker (hindrer!) spontan
 omdannelse av diamant til grafitt.

5.4 Maxwell-relasjonene [LHL 17.6]

71

Potensialer (Energifunksjoner):

$$U, \quad H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad G = U + pV - TS$$

Tilhørende differensialer:

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

$$dF = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

⇒ Naturlige variable er:

$$U(S, V), \quad H(S, p), \quad F(T, V), \quad G(T, p)$$

Vi har generelt:

$$df = u dx + v dy$$

↑
↑
↑
variable

potential

↑
potential

variable

$$\Rightarrow u = \left(\frac{f_e}{x_e} \right)_{x_y}, \quad v = \left(\frac{f_e}{y_e} \right)_{x_x}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \quad \text{Maxwell-relasjonene}$$

$$\text{Eks: } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$$

Legendre transformasjon og variabelskifte

Har $U(S, V)$ med $dU = T dS - p dV$, dvs $T = (\partial U / \partial S)_V$,
 Ønsker en funksjon av T og V . $p = -(\partial U / \partial V)_S$

Oppnås med en Legendretransf:

$$F = U - TS$$

ny funksjon $\uparrow$ gml funksjon $\uparrow$ gml variabel $\nwarrow$
 ny variabel = $\partial(\text{gml funk}) / \partial(\text{gml var})$

$$dF = dU - T dS - S dT = -p dV - S dT$$

dvs $F = F(V, T)$ med $p = -(\partial F / \partial V)_T$ og $S = -(\partial F / \partial T)_V$

Hvis vi ønsker en funksjon av S og p :

$$H = U - (-p) V = U + p V$$

ny funk. $\uparrow$ gml funk. $\uparrow$ ny var. $\uparrow$ gml var.

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

dvs $H = H(S, p)$ med $T = (\partial H / \partial S)_p$ og $V = (\partial H / \partial p)_S$

Hvis vi ønsker funk. av p og T :

$$G = F - (-p) V = F + p V$$

ny funk. $\uparrow$ gml funk. $\uparrow$ ny var. $\uparrow$ gml var.

$$dG = dF + p dV + V dp = -S dT + V dp$$

dvs $G = G(T, p)$ med $S = -(\partial G / \partial T)_p$ og $V = (\partial G / \partial p)_T$