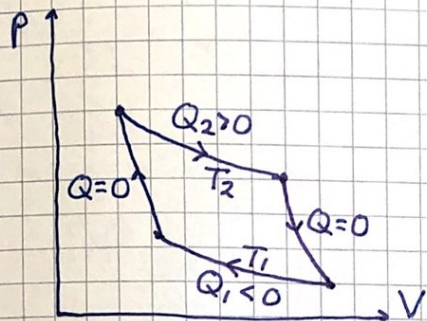


4. Entropi

(31)

4.1 Clausius' ulikhet

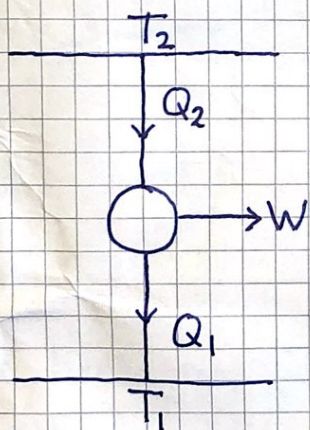
Vi fant for Carnotprosessen:



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

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

Dermed, for reelle prosesser der varme utveksles med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:



Pga 2. lov: $\eta < \eta_c$

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

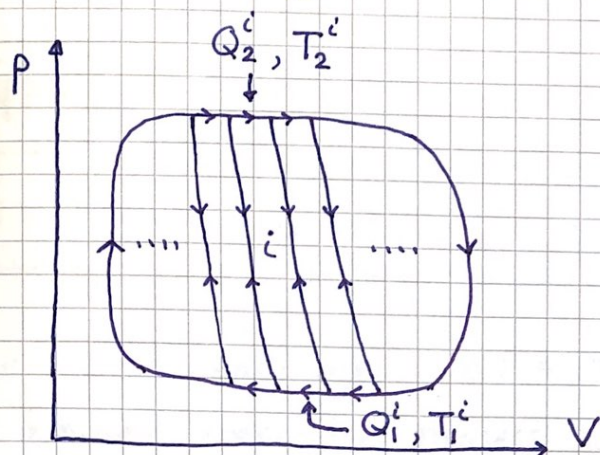
$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Dermed, for enhver slik kretsprosess:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

(32)

En vilkårlig kretsprosess kan betraktes som en sum av mange små kretsprosesser:



Indre adiabater gjennomløpes begge veier og kansellerer. Dermed er ytre kretsprosess lik summen av alle de små kretsprosessene.

Clausius' ulikhet: $\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0$

$$\Rightarrow \sum_i \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

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

Clausius' ulikhet for vilkårlig kretsprosess

Hvis kretsprosessen er reversibel:

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} = 0$$

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

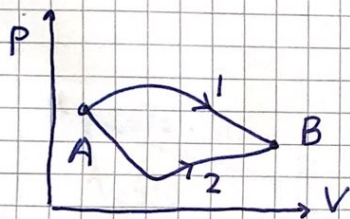
4.2 Entropi

(33)

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

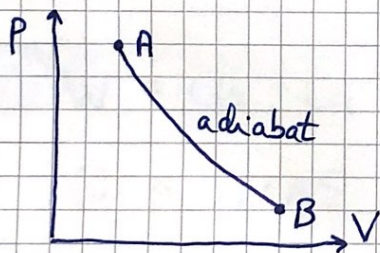
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} ; \oint dS = 0 ; S = \text{entropi}$$

Da er entropiendringen $\Delta S = S_B - S_A$ uavhengig av hvilken reversibel prosess systemet gjennomgår fra tilstand A til tilstand B:



$$\Delta S = S_B - S_A \\ = \left\{ \int_A^B dS \right\}_1 = \left\{ \int_A^B dS \right\}_2$$

En reversibel adiabatisk prosess er isentropisk:



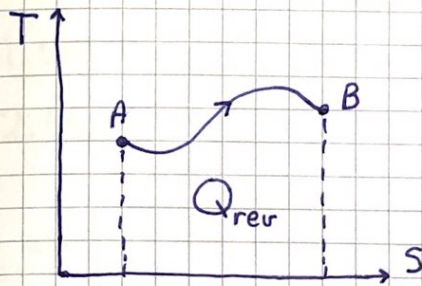
$$0 = dQ_{\text{rev}} = T dS \text{ langs hele} \\ \text{den rev. adiabaten}$$

$$\Rightarrow S_B = S_A$$

For irreversible prosesser kan vi ikke sette $dQ/T = dS$. For irrev. adiabat er $\Delta Q = 0$, men $\Delta S \neq 0$. Skal senere vise at da er $\Delta S > 0$.

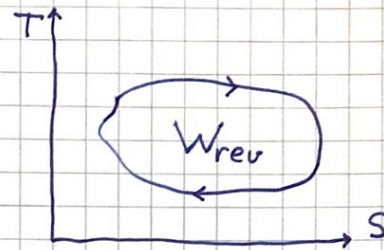
4.3 S-T-diagram

(34)



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

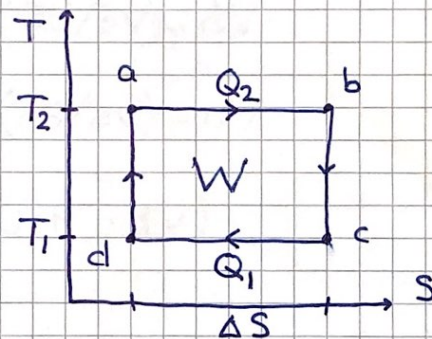
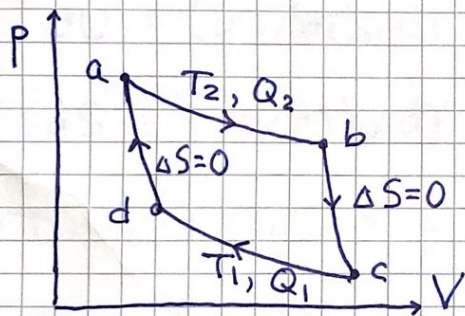
Kreisprozess:



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

(da $\oint dU = 0$)

Carnotprozessen; pV- vs TS-diagram:



$$W = Q_2 + Q_1 = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

$$Q_2 = T_2 \cdot \Delta S$$

$$\Rightarrow \eta_c = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

4.4 Den termodynamiske identitet

$$1. \text{ lov: } dQ = dU + dW \quad ; \quad dW_{\text{rev}} = p dV$$

$$2. \text{ lov: } dS = dQ_{\text{rev}}/T \quad ; \quad dQ_{\text{rev}} = T dS$$

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

Gjelder reversible prosesser. Her er det kun tilstandsfunksjoner!

$$\text{Eks: PCH 4.18 ; } (\partial U / \partial V)_T$$

Med T og V som variable i U og S :

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$$

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

Sett inn for dU :

$$dS = \frac{1}{T} (\partial U / \partial T)_V dT + \frac{1}{T} [(\partial U / \partial V)_T + p] dV$$

Dermed:

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

Deriverer mhp hhv V og T :

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

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

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

Siden $\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$ finner vi:

(36)

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

dvs

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p} \quad \text{PCH 4.18}$$

4.5 $C_p - C_v$

Fra før (s.18): $C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Med PCH 4.18: $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Dvs at 2. lov og eksistensen av tilstandsfunksjonen S har gjort det mulig å knytte kalorimetriske størrelser, C_p og C_v , direkte til formen på tilstandsligningen, dvs $p(T)$ og $V(T)$, dvs termodyn. koeffisienter (s. 8-10).

Dette beviser ikke at C_p alltid er større enn C_v , siden $(\partial V / \partial T)_p$ ikke alltid er positiv. [H_2O mellom $0^\circ C$ og $4^\circ C$]

Men med syklisk regel: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$

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

fordi kompressibiliteten $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$ alltid.

Eks: Ideell gass. $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \xrightarrow{4.18} \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow U = U(T)$.

Det mikroskopiske argumentet (ingen vekselvirkn. mellom molekylene) er ikke nødvendig; 1. og 2. lov gir $U = U(T)$ direkte.

Videre er $\partial V / \partial p = -nRT/p^2$ slik at

$$C_p - C_v = -T (p/T)^2 (-nRT/p^2) = nR, \text{ som før.}$$

4.6 ΔS i reversible prosesser

(37)

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konst.}$; $Q = L$ (Latent varme)

$$\Rightarrow \underline{\Delta S = L/T}$$

$L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon

$$\Rightarrow S_{\text{fast}} < S_{\text{væske}} < S_{\text{gass}}$$

Eks 2: $S(T, V)$

$$\text{TDI: } dS = T^{-1} (dU + p dV)$$

Med $dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$,

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \text{ og } (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$$

får vi

$$dS = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$$

Kjennskap om tilst.lign., dvs $p(T, V)$, og $C_V(T)$ gjør det nå mulig å regne ut $S(T, V)$ med integrasjon.

Eks 3: Ideell gass

Antar konstant C_V (men mer om $C_V(T)$ senere)

Når $\partial p / \partial T = nR/V$ slik at

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Med en valgt referansetilstand (T_0, V_0) er:

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

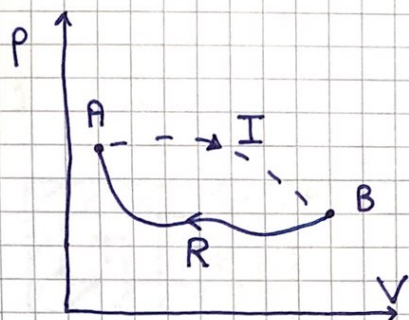
4.7 Prinsippet om entropiens økning

(38)

Fra før: $\Delta S = 0$ for reversible prosesser i et termisk isolert system

Generelt: $\Delta S \geq 0$ i et termisk isolert system

Bevis:



I: vilkårlig men varmeisolert prosess fra A til B; $\Delta Q = 0$

R: vilkårlig men reversibel prosess fra B til A

Clausius' ulikhet (s. 32): $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

Dermed:

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

$\Rightarrow$ For den vilkårlige prosessen I i det termisk isolerte systemet: $\Delta S = S_B - S_A \geq 0$

1. og 2. lov oppsummert:

Universets energi er konstant,
dets entropi øker.

4.10 ΔS i irreversible prosesser

(39)

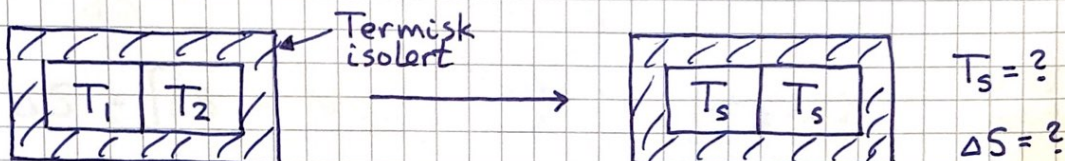


Kan ikke beregne ΔS direkte med

$$\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I \text{ men vi kan bruke } \Delta S = \left\{ \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_R$$

med $dQ_{rev}/T = dS = T^{-1}(dU + p dV) = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$

Eks1: Temp.utjeining mellom to identiske klosser



Løsning 1: Her er $\Delta V \approx 0$ så vi bruker $dS = C_V dT/T$ for en "tenkt" reversibel temp.utjeining for hver kloss. Med like klosser blir $|\Delta T| = |\Delta Q|/C_V$ like stor for de to klossene, og dermed $\underline{T_s = (T_1 + T_2)/2}$

Entropi: Anta ref. tilstand med temp. T_0 og entropi $S_0 = S(T_0)$.

Starttilstand: $S_i = S_0 + C_V \ln(T_1/T_0) + C_V \ln(T_2/T_0)$
 $= S_0 + C_V \ln(T_1 T_2 / T_0^2)$

Slutt-tilstand: $S_s = S_0 + 2 C_V \ln(T_s/T_0)$
 $= S_0 + C_V \ln(T_s/T_0)^2$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= S_s - S_i = \ln(T_s^2 / T_1 T_2) \cdot C_V = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \\ &= C_V \ln \frac{T_1^2 + T_2^2 - 2 T_1 T_2 + 4 T_1 T_2}{4 T_1 T_2} \\ &= C_V \ln \left[1 + (T_1 - T_2)^2 / 4 T_1 T_2 \right] > 0 \end{aligned}$$

Som ventet er $\Delta S > 0$: Varmer utveksles ved endelige temp. forskjeller; da er prosessen irreversibel.

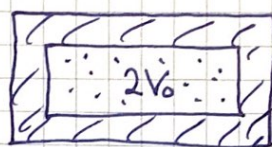
Reversible prosesser krever infinitesimale temp. forskjeller når varme utveksles.

Eks 2: Irreversibel utvidelse av ideell gass

(40)



Vegg
fiernes



$$\Delta T = ?$$

$$\Delta S = ?$$

Løsn 2: $Q=0$ (isoleret) og $W=0$ slik at $\Delta U=0$,
og dermed er $\Delta T=0$. Da kan vi bruke

$$dS = \frac{p dV}{T} = Nk_B \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = Nk_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \underline{Nk_B \ln 2} \quad (> 0 \text{ som ventet})$$

4.11 Mikrofysisk tolkning av entropi

Mikrotilstand: N partikler med posisjoner $\vec{r}_i$ og impulser $\vec{p}_i$ ($i=1,2,\dots,N$). Mange variable.

Makrotilstand: Beskrives med noen få variable p, V, T .

Ω = antall ulike mikrotilstander som tilsvarer samme makrotilstand; alle med lik sannsynlighet $1/\Omega$.

[Opplagt (?) for ideell gass; plausibelt (?) for reelle systemer.]

Hvordan avhenger S av Ω ?

- S øker med Ω ; jf. f.eks. utvidelse av ideell gass, flere mulige mikrotilstander for N molekyler i volum $2V_0$ enn i volum V_0
- S er ekstensiv; jf. eks med temp. utjevning



$$S = S_1 + S_2$$

$$\Omega_j = \# \text{ mikrotilst. i delsystem } j \quad (j=1,2)$$

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 = \# \text{ mikrotilst. totalt}$$

Dermed: $S(\Omega) = S(\Omega_1 \circ \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2)$

(41)

Dette gjelder for Logaritmer.

Enhet: $[S] = \text{J/K}$. Dessuten: $[k_B] = \text{J/K}$

Boltzmanns definisjon:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Eks 1: Myntkast

$N=4$: $\Omega = 2^N = 16$ mikrotilstander, med lik sannsynlighet, $\frac{1}{16}$

$M = \#$ "mynt"; gir 5 makrotilstander:

$M=0, 4$: $\Omega_M = 1$, $P_M = 1/16$

$M=1, 3$: $\Omega_M = 4$, $P_M = 1/4$

$M=2$: $\Omega_M = 6$, $P_M = 3/8$ (mest sannsynlig)

$N \gg 1$:

$$\Omega_M = \binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

F.eks: Med $N=1000$, bestem $P(M=N/2) / P(M=N/2 + \sqrt{N})$!

Nyttig med Stirlings formel: ($n \gg 1$)

$$\begin{aligned} \ln n! &= \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n) = \sum_{x=1}^n \ln x \approx \int_1^n \ln x \, dx = \int_1^n (x \ln x - x) \\ &= n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n \quad (\approx n \ln n) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S_{500}/k_B = \ln \Omega_{500} = \ln 1000! - \ln 500! - \ln 500!$$

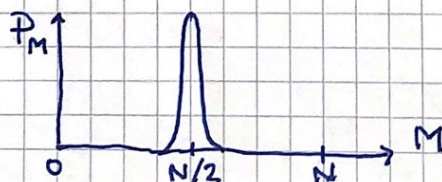
$$\approx 1000 \ln 1000 - 2 \cdot 500 \cdot \ln 500 = 693.147$$

$$S_{532}/k_B = \ln \Omega_{532} = \ln 1000! - \ln 532! - \ln 468!$$

$$\approx 1000 \ln 1000 - 532 \ln 532 - 468 \ln 468 = 691.098$$

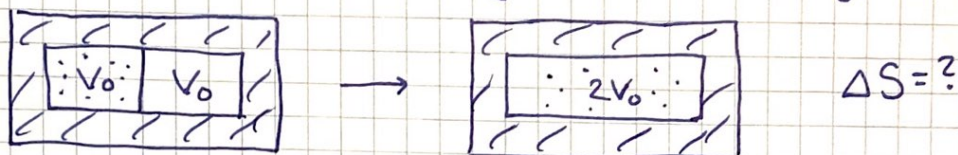
$$\Rightarrow P_{500}/P_{532} = \Omega_{500}/\Omega_{532} = e^{(S_{500}-S_{532})/k_B} \approx e^{2.05} \approx \underline{7.8}$$

Dvs: Smal sanns. fordeling med $\langle M \rangle = N/2$ og variasjoner (fluktuasjoner) av størrelsesorden $\sqrt{N}$.



Eks 2: Fri utvidelse av ideell gass med N molekyler

(42)



Løsn: Deler V_0 i M små delvolum $\Delta = V_0/M$. La gitt mikrotilstand spesifiseres ved hvilket delvolum hver partikkel befinner seg i. Dermed:

$$\Omega(V_0) = M^N; \quad \Omega(2V_0) = (2M)^N \quad \left[\begin{array}{l} \text{Alle med lik sanns. for} \\ \text{partikler uten vekselvirkning.} \end{array} \right]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= S(2V_0) - S(V_0) = k_B \ln (2M)^N - k_B \ln M^N \\ &= k_B \ln 2^N = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}} \end{aligned}$$

Som med termodynamikk s. 40.

Et kvantemekanisk system er i grunntilstanden, med lavest mulig energi, når $T \rightarrow 0$. Hvis grunntilstanden ikke er degenerert, dvs $\Omega = 1$, gir Boltzmanns definisjon

$$S(T \rightarrow 0) = k_B \ln 1 = 0$$