

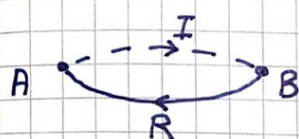
4.7 Prinsippet om entropiens økning

(37)

$\Delta S = 0$ for reversible prosesser i termisk lukket system

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

Beris:



I: vilkårlig varmeisoleret prosess, $\Delta Q = 0$

R: " " reversibel " "

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I + \left\{ \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_R = 0 + S_A - S_B \stackrel{\text{Clausius' ulikhet}}{\leq} 0$$

$\Rightarrow$ For den vilkårlige prosessen I i det termisk isolerte systemet, fra A til B, er $\Delta S = S_B - S_A \geq 0$

Oppsummering 1. og 2. lov:

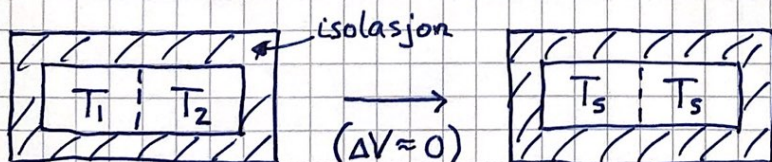
Universets energi er konstant, dets entropi øker.

4.10 ΔS i irreversible prosesser

Kan ikke beregne ΔS langs I, men siden S er en tilstandsfunksjon, kan ΔS beregnes langs en passende R, med

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

Eks 1: Temperaturutjæmning mellom to like klosser



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

Løsn 1: $|\Delta T| = |\Delta Q| / C_V$ er lik for de to klossene

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

Bruker deretter $dS = C_V dT/T$ for hypotetisk reversibel temp.utjeining for hver kloss:

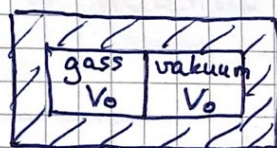
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \left\{ \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} \right\} = \underline{\underline{C_V \ln \frac{T_3^2}{T_1 T_2}}}$$

$$T_3^2 = \frac{1}{4} (T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2 + 4T_1 T_2) = \frac{(T_1 - T_2)^2}{4} + T_1 T_2$$

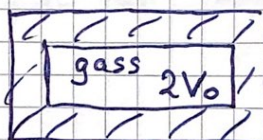
$$\Rightarrow \ln(T_3^2 / T_1 T_2) > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \text{ som ventet:}$$

Prosessen er irreversibel når varme utveksles ved endelige (og ikke infinitesimale) temperaturforskjeller.

Eks 2: Fri utvidelse av ideell gass



Veggen fjernes
→



$$\Delta T = ?$$

$$\Delta S = ?$$

Løsn 2:

Her er $Q=0$ og $W=0$ slik at $\Delta U=0$ og dermed $\Delta T=0$

Kan nå bruke

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = N k_B \frac{dV}{V}$$

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

4.11 Mikrofysisk tolkning av entropi

(39)

Mikrotilstand: Posisjoner $\vec{r}_i$ og impulser $\vec{p}_i$ ($i=1,2,\dots,N$) for de N partiklene i systemet. Mange variable.

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

Ω = antall ulike mikrotilstander som tilsvarer samme makrotilstand

- S øker med Ω ; jf. utvidelse av ideell gass, flere ulike mikrotilstander for N molekyler i volum $2V_0$ enn i volum V_0
- S er ekstensiv; jf. eksemplet med temperaturutjevning

1	2
---	---

$$S = S_1 + S_2$$

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

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

$$S_1 = S(\Omega_1), \quad S_2 = S(\Omega_2)$$

$$\Rightarrow S = S(\Omega) = S(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2)$$

dvs S avhenger logaritmisk av Ω

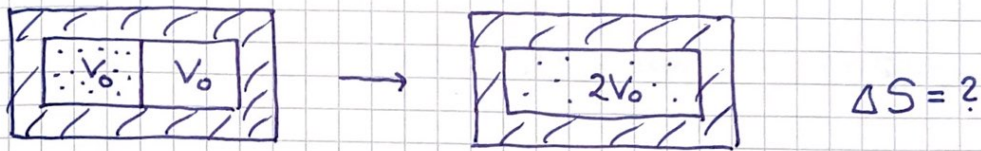
$$\text{Enhet: } [S] = \text{J/K}; \quad \text{dessuten } [k_B] = \text{J/K}$$

Boltzmanns definisjon av entropi:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Eks 1: Fri utvidelse av ideell gass

(40)



Løsn:

Anta at en gitt mikrotilstand spesifiseres ved hvilket av M delvolum $\Delta = V_0/M$ hver partikkel befinner seg i.

(Dvs hver partikkels posisjon inklusive en viss usikkerhet; partikkelenes hastigheter endres ikke og påvirker ikke ΔS .)

Dermed:

$$\Omega(V_0) = M^N; \quad \Omega(2V_0) = (2M)^N \quad (N = \# \text{ partikler})$$

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

Samme svar som med termodynamikk på s. 38 !

Eks 2: Myntkast

$N=5$: $\Omega = 2^5 = 32$ ulike mikrotilstander, alle med like stor sannsynlighet $1/32$.

M = "antall mynt" er 6 ulike makrotilstander

$$M = 0 \text{ eller } 5: \quad \Omega_M = 1, \quad P_M = 1/32$$

$$1 \text{ --- } 4: \quad \Omega_M = 5, \quad P_M = 5/32$$

$$2 \text{ --- } 3: \quad \Omega_M = 10, \quad P_M = 10/32$$

$N \gg 1$:

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

(41)

Eksempel: $N = 10^4$; hva er $P(M=5000)/P(M=5100)$?

Stirlings formel: Anta $n \gg 1$

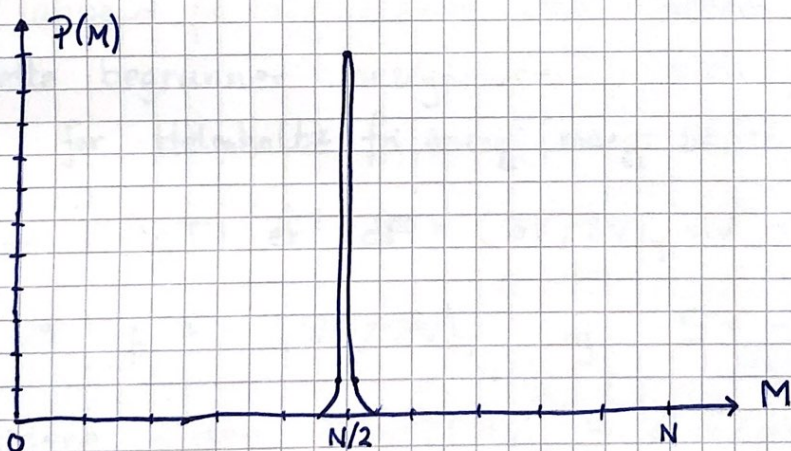
$$\begin{aligned}\ln n! &= \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n) = \sum_{x=1}^n \ln x \approx \int_1^n \ln x \, dx = \int_1^n (x \ln x - x) \\ &= n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n \quad (\approx n \ln n)\end{aligned}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow S(5000)/k_B &= \ln \Omega_{5000} = \ln 10^4! - 2 \ln 5000! \\ &\approx 10^4 \ln 10^4 - 2 \cdot 5000 \ln 5000 = 6931.86\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S(5100)/k_B &= \ln \Omega_{5100} = \ln 10^4! - \ln 5100! - \ln 4900! \\ &\approx 10^4 \ln 10^4 - 5100 \ln 5100 - 4900 \ln 4900 \\ &= 6929.47\end{aligned}$$

$$\Rightarrow P(5000)/P(5100) = \Omega_{5000}/\Omega_{5100} = e^{\Delta S/k_B} = e^{2.39} \approx 10.9$$



Vi noterer oss at sannsynlighetsfordelingen er smal, med forventningsverdi $\langle M \rangle = N/2$ og variasjoner (fluktuasjoner) av størrelsesorden $\sqrt{N}$.