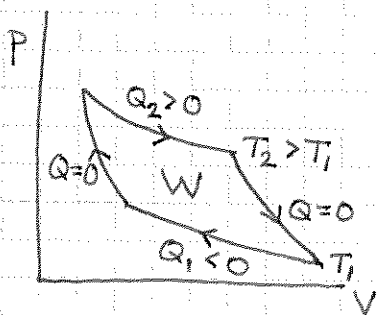
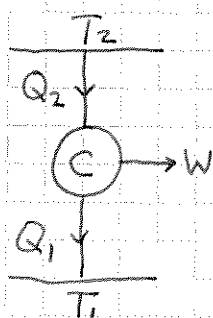


4. Entropi [LHL 17, YF 20]

(50)

4.1 Clausius' ulikhet [LHL 17.1]

For reversibel Carnot-prosess (se 2.12):



$$\eta_c = \frac{W}{Q_2} \stackrel{1. \text{lov}}{=} \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = \dots = 1 - T_1/T_2$$

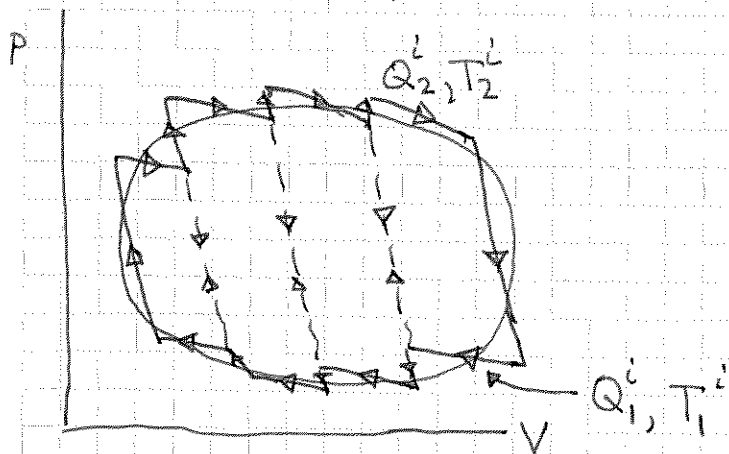
Dermed: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ for Carnot-prosess

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

$$\eta \stackrel{2. \text{lov}}{<} \eta_c \Rightarrow 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0} \quad \text{Clausius' ulikhet}$$

Vilkårlig kretsprosess = Sum av mange Carnot-prosesser:



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

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

$$n \rightarrow \infty : \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

Clausius' ulikhet

(51)

Hvis kretsprosessen er reversibel:

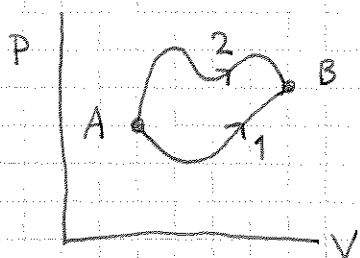
$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} = 0 \quad (\text{da } \eta = \eta_c, \text{ se s. 47})$$

$$\Rightarrow \boxed{\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0}$$

4.2 Entropi [LHL 17.1, YF 20.7]

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \Rightarrow \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \equiv dS \quad \text{er et totalt differensial,$$

med tilhørende tilstandsfunksjon S , entropi



$$\begin{aligned} 0 &= \oint dS = \left(\int_A^B dS \right)_1 + \left(\int_B^A dS \right)_2 \\ &= \left(\int_A^B dS \right)_1 - \left(\int_A^B dS \right)_2 \end{aligned}$$

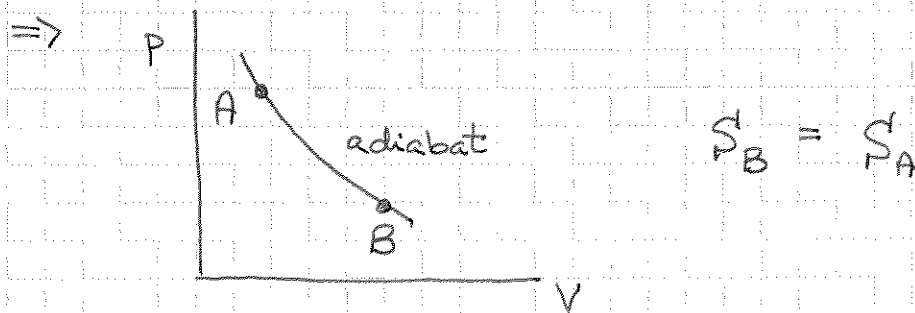
$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \left(\int_A^B dS \right)_1 = \left(\int_A^B dS \right)_2$$

dvs uavhengig av veien/prosessen (fra
likevektstilstand A til likevektstilstand B)

For infinitesimal reversibel prosess: $dQ_{rev} = T dS$ (52)

⇒ For reversibel adiabatisk prosess:

$$0 = dQ_{rev} = T dS \Rightarrow dS = 0 \text{ (for hver lille bit av veien)}$$



Reversibel adiabatisk prosess = Isentropisk prosess

Merk: For irreversibel adiabatisk prosess er

$$\Delta Q = 0, \text{ men } \Delta S \neq 0. \text{ (Skal se at da er } \Delta S > 0.)$$

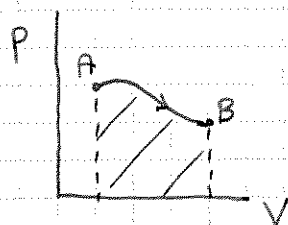
4.3 S-T-diagrammer

Fra før:

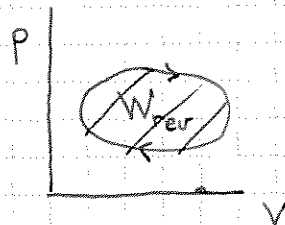
$$dW_{rev} = p dV \Rightarrow \text{nyttig med } pV\text{-diagram}$$

Nå:

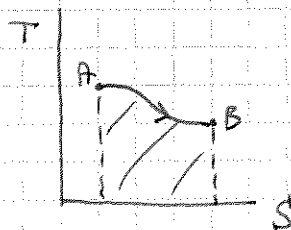
$$dQ_{rev} = T dS \Rightarrow \text{nyttig med } TS\text{-diagram}$$



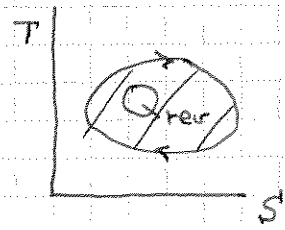
$$W_{\text{rev}} = \int_A^B p \, dV$$



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



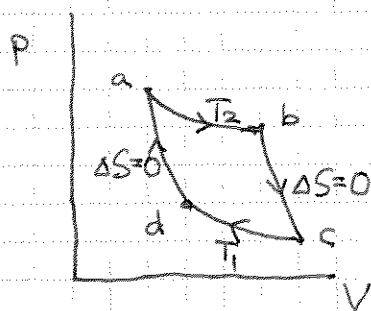
$$Q_{\text{rev}} = \int_A^B T \, dS$$



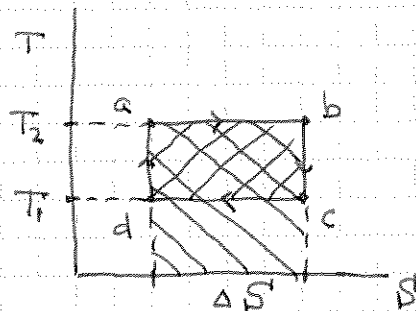
$$Q_{\text{rev}} = \oint T \, dS = W_{\text{rev}}$$

$$(\oint dU = 0)$$

For Carnot-processen:



$\Rightarrow$



$$\left[\text{shaded rectangle} \right] = W = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S$$

$$\left[\text{shaded rectangle} \right] = Q_2 = T_2 \cdot \Delta S$$

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

OK!

4.4 Den termodynamiske identitet [LHL 17.5]

1. lov: $dQ = dU + dW$

$\Rightarrow dQ_{\text{rev}} = dU + p dV$ med rev. arb. $dW_{\text{rev}} = p dV$

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

1.+2. lov
 $\Rightarrow$

$$T dS = dU + p dV$$

Termodyn. Identitet ("TDI")

Sentral sammenheng for reversible prosesser
og $p dV$ -arbeid

Eks: Indre energi U og trykk p knyttes sammen med

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

Utleid denne ved hjelp av TDI!

Løsning:

Med T og V som termodyn. variable (dvs $U = U(T, V)$
og $S = S(T, V)$) har vi

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

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

Dessuten, fra TDI: $dS = \frac{1}{T}(dU + p dV)$

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

Sammenligning av "koeffisienter" foran dT og dV (55)

gir nå:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]$$

Eliminerer S ved å benytte at

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

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

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

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

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

Eks: Bruk PCH 4.18 til å vise at $U = U(T)$ for ideell gass.

Løsn:

$$p = nRT/V \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = nR/V = p/T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{p}{T} - p = 0$$

$$\Rightarrow U = U(T), \text{ uavhengig av } V$$

(som skyldes at med ideell gass er $E_p = 0$, dvs ingen vekselvirkn. mellom partiklene, slik at

$$U = \langle E_k \rangle = N \cdot \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

4.5 $C_p - C_v$ (nok en gang) [LHL 17.5]

(56)

Fra 2.7: $C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Med PCH 4.18: $p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

som knytter kalorimetri (venstre side) sammen med tilstandsligningens form (høyre side)

Hvis ideell gass: $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{p}{T} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{nR}{T} \Rightarrow C_p - C_v = nR$
(OK, se s. 23)

Med syklisk regel (s. 13): $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot (-1) \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

som er større enn null, siden $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$ alltid.

For faste stoffer og væsker er $\left| \frac{\partial V}{\partial p} \right|$ liten slik at $C_p \gtrsim C_v$.

4.6 Beregning av ΔS ved reversible prosesser

(57)
[LHL 17.2
YF 20.7]

Eks 1: Faseovergang.

Da er $T = \text{konst.}$ og $Q = L = \text{Latent varme}$

$\Rightarrow \Delta S = L/T$; $L > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$, dvs $S_{\text{væske}} > S_{\text{fast stoff}}$ (smelting)
og $S_{\text{gas}} > S_{\text{væske}}$ (koking)

Eks 2: Generell $S(T, V)$.

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

hvoretter $S(T, V)$ kan bestemmes ved å integrere på begge sider

Hitt 19.02.13

21.02.13

Eks 3: $S(T, V)$ for ideell gass.

Da er $(\partial p / \partial T)_V = nR/V$, og $dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$, slik at
hvis $C_V = \text{konst.}$ i det aktuelle området:

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

med $(T_0, V_0) = \text{en eller annen valgt referansetilstand}$

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

Clausius' ulikhet: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ $\left[\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \right]$

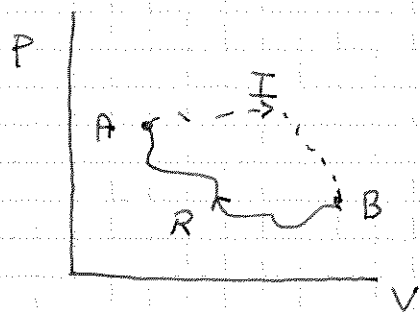
Skal vise at: $\Delta S \geq 0$ for prosesser i termisk isolert system

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

Beweis: Bruker Clausius' ulikhet på delvis irrev. kretsprosess:

1. Irrev. adiabatisk prosess (I) fra A til B ($\Delta Q = 0$)

2. Rev. prosess (R) tilbake fra B til A



$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ_{\text{reir}}}{T} \right)_R < 0 \quad (58)$$

$\underbrace{\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I}_{=0 \text{ da } dQ=0 \text{ hele veien}} + \underbrace{\left(\int_B^A \frac{dQ_{\text{reir}}}{T} \right)_R}_{= S_A - S_B} < 0$

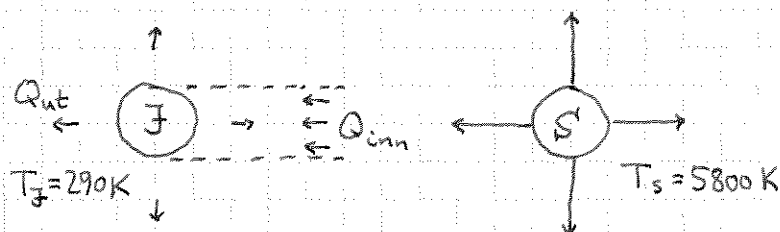
$\Rightarrow S_B > S_A$; $S_B = S_A$ hvis I er adiabatisk og reversibel

$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0$ i term. isolert system.

Kan formulere 1. + 2. lov i én setning (Clausius):

Universets energi er konstant mens dets entropi øker.

Jorda er et termisk åpent system:



$$Q_{\text{ut}} \approx Q_{\text{inn}} \text{ men } S'_{\text{ut}} / S'_{\text{inn}} \approx (Q_{\text{ut}} / T_J) / (Q_{\text{inn}} / T_S) \approx T_S / T_J \approx \underline{20}$$

Dvs: (ca) energibalanse, men $S'_{\text{ut}} \gg S'_{\text{inn}}$

$\Rightarrow$ vi går ikke nødvendigvis mot total likevekt der alle naturlige prosesser på jorda stopper opp

Irreversibilitetsparadoks: Mikrofysikk (Newtønsk og Q.M.) invariant ved $t \rightarrow -t$ (dvs framtid $\rightarrow$ fortid), men i makrofysikk har 2. lov gitt fida en retning, i og med $\Delta S = S(t_2) - S(t_1) \geq 0$.

4.10 Irreversible prosesser [LHL 17.3, YF 20.7]

(59)



↑ irrevers. prosess i termisk lukket system $\Rightarrow \Delta S' > 0$

men hva er $\Delta S' = S'_B - S'_A$?

Kan ikke sette $\Delta S' = \int_A^B dQ/T$ for irrevers. prosess.

Men: Hvis A og B er likevektstilst., kan vi bruke en vilkårlig reversibel prosess fra A til B og regne ut

$$\Delta S' = S'_B - S'_A = \int_A^B dS' = \int_A^B dQ_{rev}/T,$$

(som er uavh. av prosessen, fordi S' er en tilst. funksjon)

Hier fra før: $TdS' = dU + p dV$, som førte til

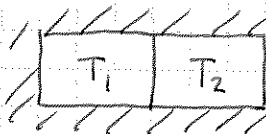
$$dS' = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$$

Dvs at $dS' = C_V dT/T$ for isokor prosess ($dV=0$) mens

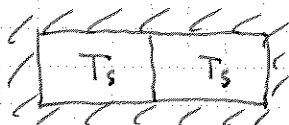
$dS' = (\partial p / \partial T)_V dV$ for isoterm prosess ($dT=0$).

Eks 1: $\Delta S'$ ved temperaturutjevning.

termisk isolert



→



2 like metallklosser

$T_S =$ slutt-temp.
(likevekt)

$$\begin{aligned} T_S &=? \\ \Delta S' &=? \end{aligned}$$

Hier er $dV \approx 0 \Rightarrow dS' = C_V dT/T$

$$\Rightarrow S' = \int dS' = C_V \ln T + \text{konst.}$$

Start: $S'_{12} = S'_1 + S'_2 = C_V \ln T_1 + C_V \ln T_2 + \text{konst.} = C_V \ln T_1 T_2 + \text{konst.}$

Slutt: $S'_S = 2 \cdot C_V \ln T_S + \text{konst.} = C_V \ln T_S^2 + \text{konst.}$

Må ha samme $|dT| = |dQ|/C_V$ for de to klossene $\Rightarrow T_S = (T_1 + T_2)/2$

$$\Rightarrow \Delta S' = S'_S - S'_{12} = C_V \ln(T_S^2 / T_1 T_2) = \dots = C_V \ln(1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2}) > 0$$

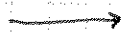
Eks 2: ΔS ved blanding av ideelle gasser.

(60)

Før blanding:

V_1	V_2	...	V_c
N_1	N_2	...	N_c

vegg



Etter blanding:

$$\begin{aligned} V &= \sum_i V_i \\ N &= \sum_i N_i \end{aligned}$$

$$p V_i = N_i k T; \quad i=1,2,\dots,c$$

$$p V = N k T$$

$$\Rightarrow N_i/V_i = N/V, \text{ evt. } N_i/N = V_i/V$$

Ideelle gasser $\Rightarrow$ ingen endring i T ved fjerning av veggene, uansett om de fjernes reversibelt eller irreversibelt (ingen vekselvirkn. mellom molekylene, så $\langle v_i^2 \rangle$ er uendret);

partialtrykkene p_i etter blanding blir $p_i = N_i k T / V$, slik at totaltrykket forblir uendret: $p = \sum_i p_i = (\sum_i N_i) k T / V = N k T / V$.

Med $dT = 0$ kan vi bruke $dS = (\partial p / \partial T)_V dV = N k dV / V$

på hver komponent:

$$dS_i = N_i k dV_i / V_i \Rightarrow \Delta S_i = N_i k \int_{V_i}^V \frac{dV_i}{V_i} = N_i k \ln \frac{V}{V_i} \quad (i=1\dots c)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \sum_i \Delta S_i = \sum_i N_i k \ln (V/V_i) = - \sum_i N_i k \ln (V_i/V)$$

$$= - \sum_i N_i k \ln x_i; \text{ med } x_i = N_i/N = \text{molbrøk nr } i$$

Vi ser at $\Delta S_i > 0$ og $\Delta S > 0$, som ventet.

[Gibbs' paradoks: Vil ΔS "plutselig" (diskontinuerlig) bli lik 0

etter hvert som vi gjør de c komponentene mer og mer like?

Nei: Partikler er enten like eller ulike, ikke "mer eller mindre like".

Men: Forskjellen mellom partikler kan overses, f.eks. hvis en ikke skiller mellom ulike isotoper i et gitt eksperiment (f.eks. O^{16} vs O^{18}).

Så ΔS avhenger av hva vi vet om systemet!]