Repetition från 2:a veckan:

Entropi: $S = k \ln \Omega$ där

Ω = antalet möjliga mikrotillstånd för givna *U, N, V,* etc.

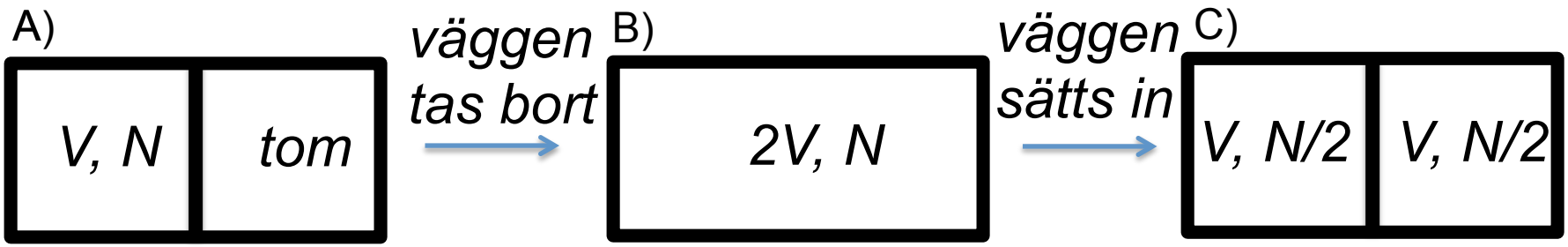
För N partiklar i låda med volymen V: $\Omega \propto \frac{V^N}{N!}$

hänsyn till att partiklarna är identiska

$$\Rightarrow S = k \ln \frac{V^N}{N!} \approx kN \ln \frac{V}{N}$$

Stirlings formel: $\ln N! \approx N \ln N - N$

Repetition från 2:a veckan(forts):



$$S_A = kN \ln \frac{V}{N}$$

$$S_B = kN \ln \frac{2V}{N} = S_A + kN \ln 2 > S_A$$

$$S_C = 2k \frac{N}{2} \ln \frac{V}{N/2} = S_B$$

A) till B):	*entropin ökar*	*irreversibel process*
B) till C):	*entropin konstant*	*reversibel process*
A) till C):	*entropin ökar*	*irreversibel process*

Vid irreversibel process ökar entropin

2:a huvudsatsen: entropin kan inte minska i isolerat system

Repetition från 2:a veckan(forts):

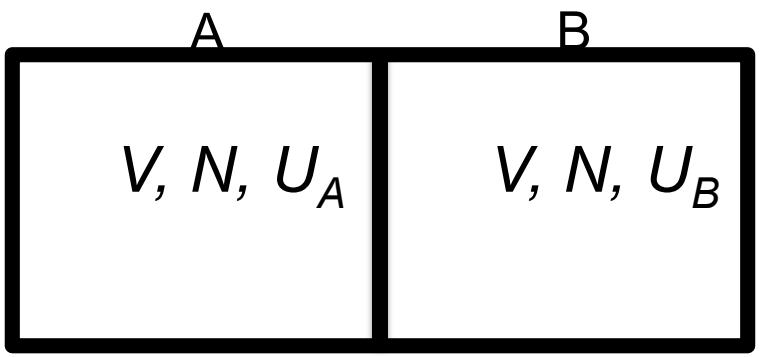
Antalet mikrotillstånd (multipliciteten) hos gas med *N* partiklar, volymen *V*, inre energin *U* beräknas från kvantmekaniken (*N* part i 3D kvantbrunn):

$$\Omega(U,V,N) = F(N)V^N U^{3N/2}$$

Alla tillstånd lika sannolika.

Sätt ihop två system med samma *N* och *V* men olika *U*: U_A och U_B:

$U_{tot}=U_A + U_B$=*konstant (isolerat system)*



Hur fördelas energin mellan A och B?

$$\Omega_{tot}(U_A) = \Omega_A(U_A)\cdot\Omega_B(U_B = U_{tot} - U_A)$$
$$= C(N,V)\cdot U_A^{3N/2}(U_{tot} - U_A)^{3N/2}$$

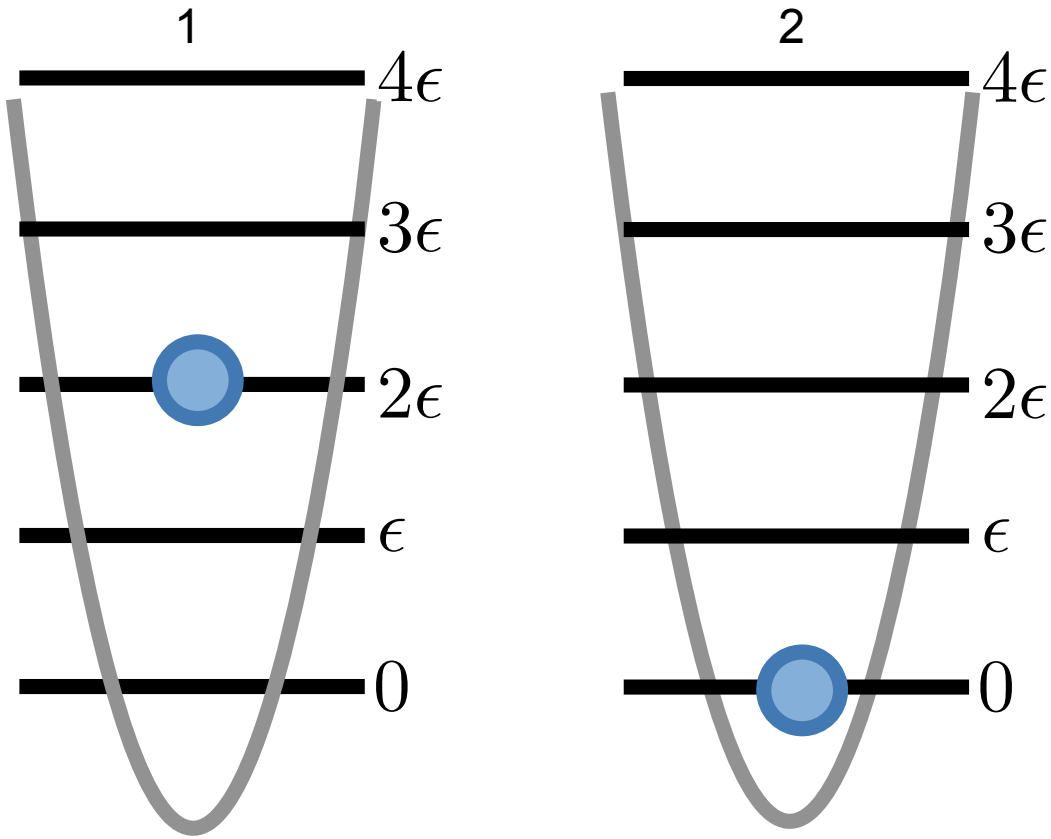
Ω_{tot} har *mycket* kraftigt maximum vid $U_A=U_B$

Jämvikt då $S_{tot} = k\ln\Omega_{tot}$ har maximum

För ett isolerat system i jämvikt har entropin maximum

Fråga

Ett isolerat system i jämvikt består av 2 partiklar, en partikel i vänstra lådan och den andra i högra lådan. Varje partikel har diskreta ekvidistanta energinivåer. Partiklarna kan utväxla energi.



Systemet har totala inre energin $U=2\epsilon$. Vänstra och högra delen har samma volym och samma antal partiklar = 1.

Vad är sannolikheten att de två partiklarna har samma energi, dvs att vänstra lådan har samma energi som högra lådan?

a) 33%
b) 50%
c) nästan 100%

Repetition från 2:a veckan(forts):

$S_{tot}=S_A+S_B$ entropin additativ storhet

Entropin har maximum vid jämvikt:

$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_A}=0 \quad \Rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial U_A}=\frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

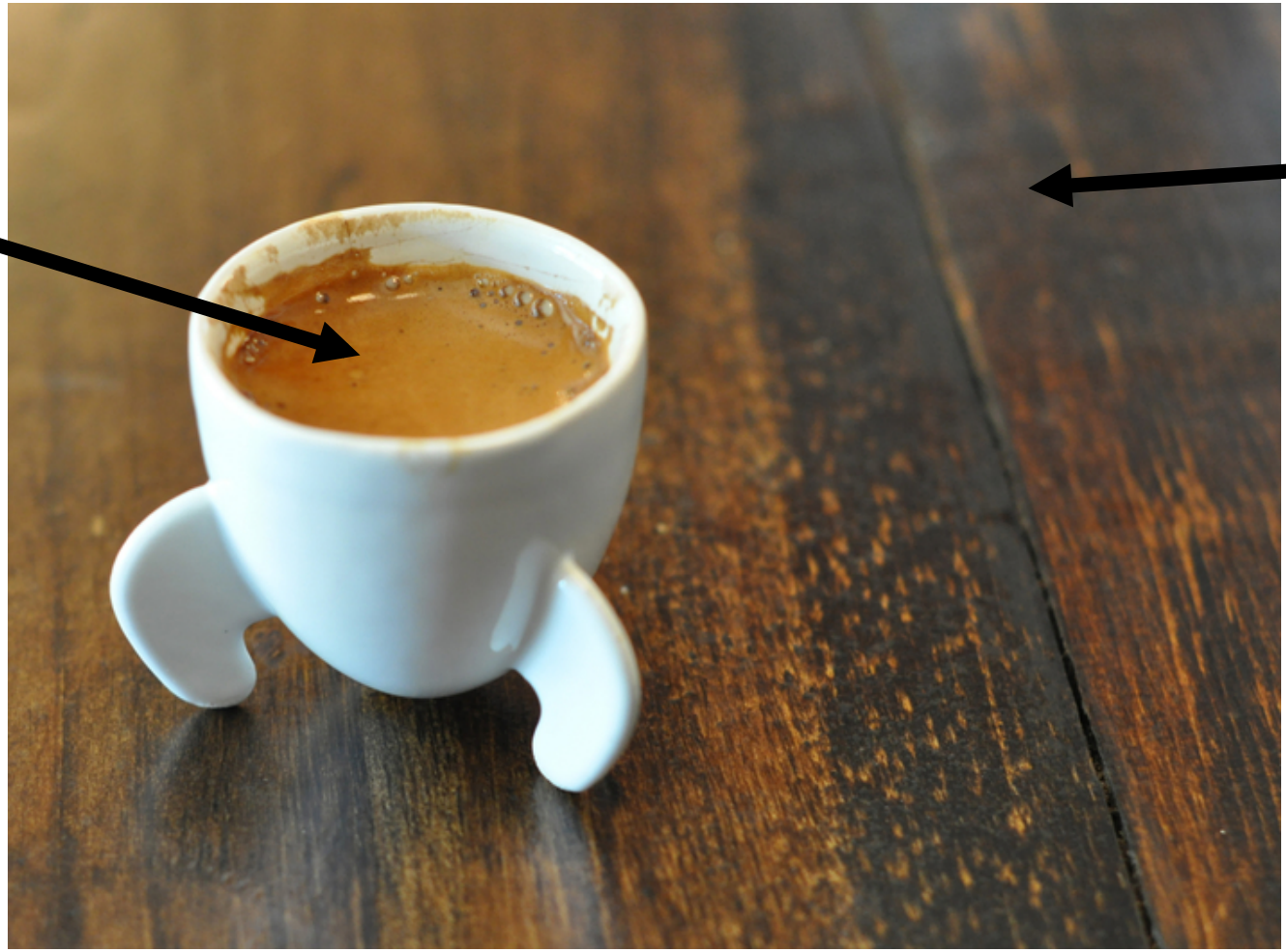
Definiera temperatur: $$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$$

$$\Rightarrow T_A=T_B$$ vid jämvikt

Fråga 2:

Vilket system ökar sin entropi mest om dess inre energin ökar med *dU*?

a)
Espresso
95° C
30 g



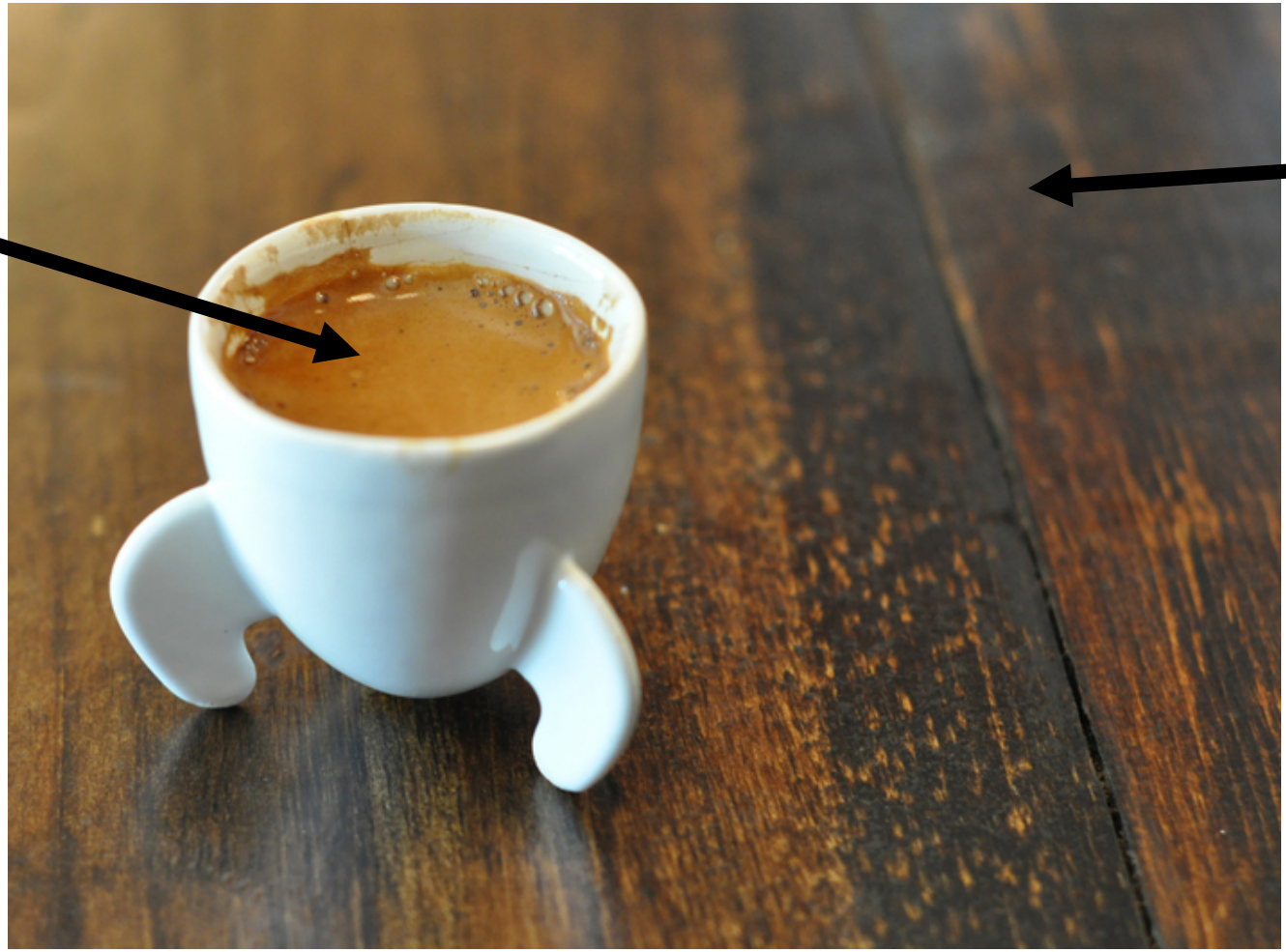
b)
Luft
20° C
1 m^3

Fråga 2:

Vilket system ökar sin entropi mest om dess inre energin ökar med *dU*?

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} \Rightarrow dS = \frac{dU}{T}$$

a)
Espresso
95° C
30 g



b)
Luft
20° C
1 m^3

3.3 **Termodynamikens fundamentala differentialutryck**

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Tillför mycket långsamt värmemängden *dQ* till ett system
så att *V* och *N hålls* konstanta (kvasistatisk process)

V konst. ➔ *dW* = 0 (inget arbete) ➔ $dU = dQ + dW = dQ$

Entropiändringen = *dS*: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{dS}{dU} = \frac{dS}{dQ}$

dvs $\boxed{dS = \frac{dQ}{T}}$ för kvasistatisk process

Allmänt gäller: $dS \geq \frac{dQ}{T}$

För kvasistatisk process gäller (*V* konstant, *dW*=0):

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Relationer mellan entropi och temperatur, tryck, kemisk potential

$$S = k\left(\ln F(N) + N\ln V + \frac{3N}{2}\ln U\right)$$

Temperatur: $$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k\frac{3N}{2}\frac{1}{U} \quad dvs \quad U = \frac{3}{2}NkT$$

Två kroppar i jämvikt får samma temperatur

Tryck: $$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = TkN\frac{1}{V} \quad dvs \quad PV = NkT$$

Två kroppar i jämvikt får samma tryck

Kemisk potential: $$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

Två kroppar i diffusiv jämvikt får samma kemiska potential

3.3 Differentialuttryck

Vi har tre uttryck som relaterar entropin med *T, P, μ:*

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$$

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$$

$$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

$$S = S(U,V,N) \Rightarrow \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN$$

$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \mu dN}$$

”fundamentala termodynamiska differentialuttrycket”

Inför storheterna:

Entalpi: $$H = U + PV$$

Helmholtz fria energi: $$F = U - TS$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

jfr med: $$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Differentiering av *F* ger:

$$dF(T,V,N) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

Jämför med:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

Blandade andraderivator ger Maxwellrelationer

3.4 Entropi och värme

Om antalet partiklar, *N* = konstant

$$dU = TdS - PdV + \mu dN = TdS - PdV$$

1:a huvudsatsen: $dU = dQ + dW = dQ - PdV$

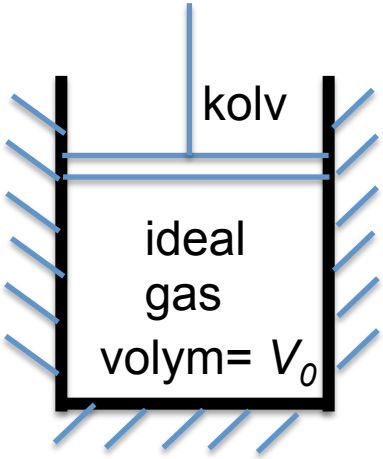
$$\Rightarrow dQ = TdS \qquad \text{eller} \qquad dS = \frac{dQ}{T}$$

Vid adiabatisk process (Q=konstant): $dS = 0$

3.5 Reversibla och irreversibla processer

Vilka processer är reversibla, dvs ”kan köras baklänges”?

Exempel på reversibel process:



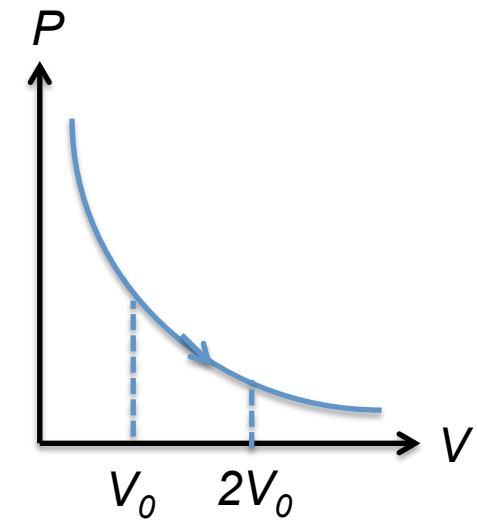
I jämvikt med omgivningen
med temperaturen = T_0
Värmereservoar

Rör kolven sakta utåt tills volymen fördubblats, $2V_0$.
Rör kolven så sakta att gasen hela tiden är i jämvikt
med omgivningen (*kvasistatisk* process).

Gasens temp. = T_0 hela tiden.
Vi kan vända processen. Dvs vi har en *reversibel* process

a) Studera processen i ett *PV*-diagram

Ideal gas $\Rightarrow \quad PV = NkT \Rightarrow \quad P = NkT\dfrac{1}{V}$



b) Beräkna entropiändringen i gasen

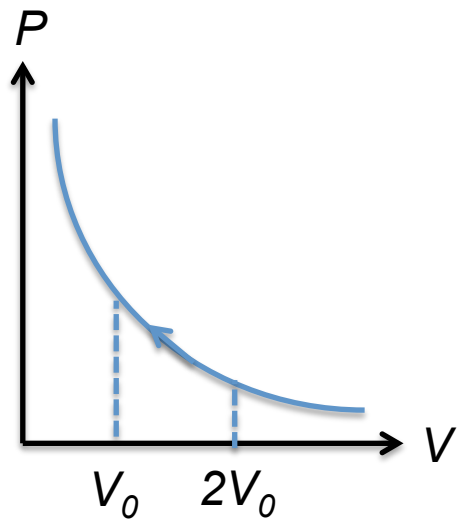
$$U = \frac{f}{2}NkT_0 \qquad T_0 \text{ konstant} \Rightarrow \Delta U = 0$$

1:a: $\quad \Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$

$$Q = -W = -\left(-\int_{V_0}^{2V_0} P\,dV\right) = \int_{V_0}^{2V_0} NkT_0\frac{1}{V}dV = NkT_0\ln\left(\frac{2V_0}{V_0}\right) = NkT_0\ln 2$$

Entropiändringen: $\Delta S = \displaystyle\int\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_0}\int dQ = \frac{1}{T_0}Q = Nk\ln 2$

Vad händer om vi vänder på processen,
dvs studerar kompressionen från $2V_0$ till V_0?



$$Q = \int_{2V_0}^{V_0} NkT \frac{1}{V} dV = -NkT_0 \ln 2$$

och därmed entropiändringen $\Delta S = -Nk \ln 2$

Är detta verkligen korrekt? Kan entropin minska???

a) det är korrekt
b) det är EJ korrekt