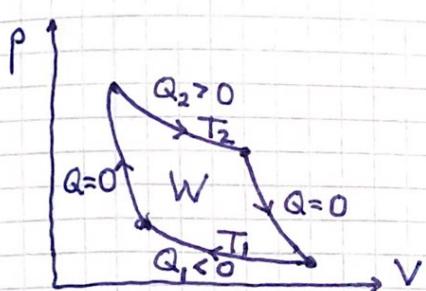


(38)

4. Entropi [LHL 17; YF 20]

4.1 Clausius' ulikhet [LHL 17.1]

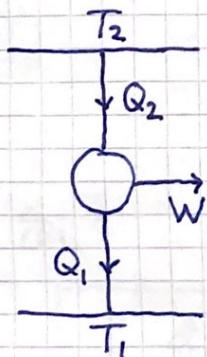
Reversibel Carnot-prosess:



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

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

Reell prosess der varme uttreksles med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:



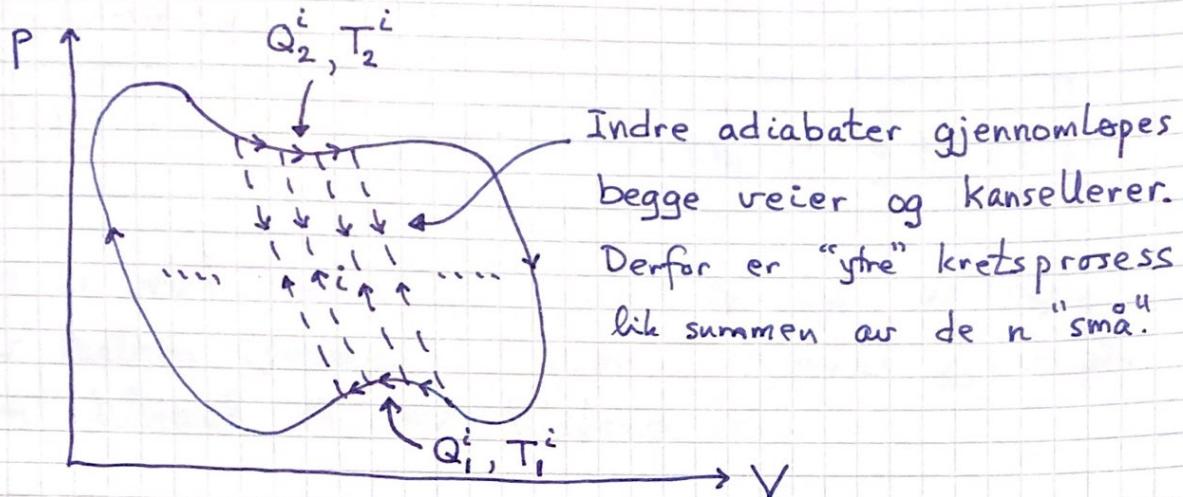
$$\begin{aligned} &\text{2. lov} \\ &\downarrow \\ &\eta < \eta_c \Rightarrow 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \\ &\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \end{aligned}$$

Dus, for enhver slik kretsprosess:

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

(39)

En vilkårlig kretsprosess kan betraktes som en sum av mange "små" kretsprosesser ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) som utveksler varme ($Q_2^i > 0, Q_1^i < 0$) med to varmereservoar ved temperatur T_2^i og T_1^i :



$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

$$\xrightarrow{n \rightarrow \infty} \boxed{\int \frac{dQ}{T} \leq 0}$$

Clausius' ulikhet, for en vilkårlig kretsprosess.

Hvis kretsprosessen er reversibel:

$$Q_1^i/T_1^i + Q_2^i/T_2^i = 0$$

og dermed

$$\boxed{\int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0}$$

4.2 Entropi

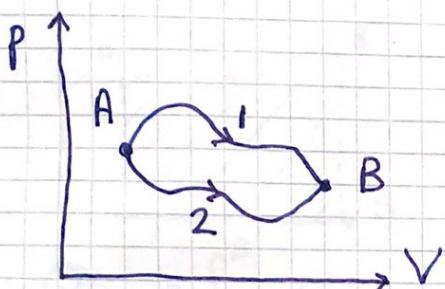
[LHL 17.1; YF 20.7]

(40)

$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$ betyr at stømelsen $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ er et totalt differentialet med en tilhørende tilstandsfunksjon :

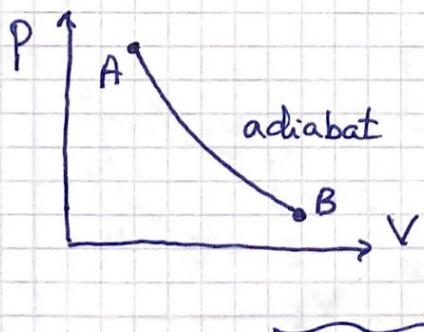
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}; \quad S = \text{entropi}; \quad \oint dS = 0$$

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



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

Reversibel og adiabatisk prosess:



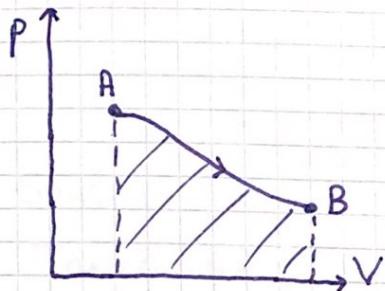
$$\begin{aligned}0 &= dQ_{\text{rev}} = T dS \\ \Rightarrow dS &= 0 \text{ langs hele prosessen} \\ \Rightarrow S_B &= S_A; \text{ en } \underline{\text{isentropisk}} \\ &\text{prosess}\end{aligned}$$

For irrev. prosesser er $\oint dQ/T < 0$, og vi kan ikke sette $dQ/T = dS$. For irrev. adiabat er $\Delta Q = 0$ men $\Delta S \neq 0$. (Skal senere se at da er $\Delta S > 0$.)

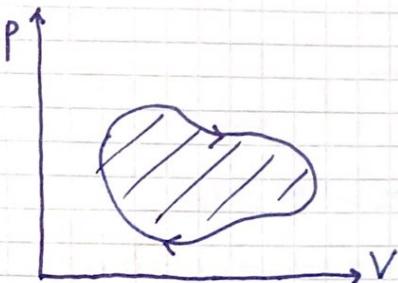
4.3 S-T-diagram

(41)

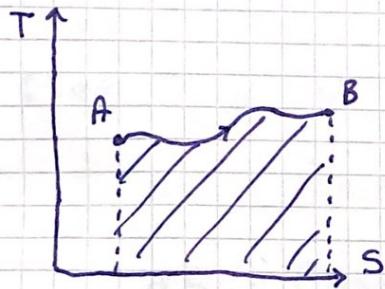
$dW_{rev} = p dV \Rightarrow$ naturlig / nyttig med pV -diagram
 $dQ_{rev} = T dS \Rightarrow$ TS-diagram



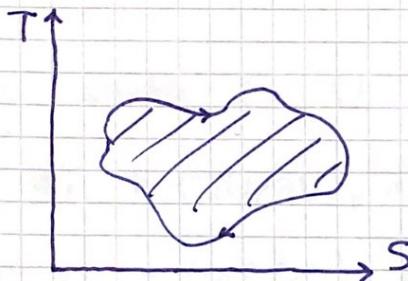
$$W_{rev} = \int_A^B p dV$$



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



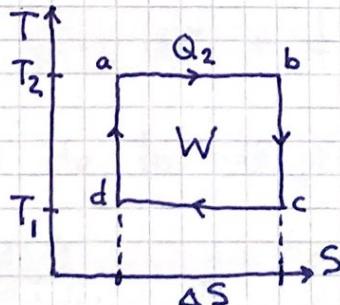
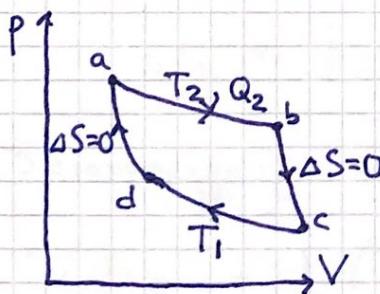
$$Q_{rev} = \int_A^B T dS$$



$$\oint dU = 0$$

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

Carnotprosessen:



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

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

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

(42)

4.4 Den termodynamiske identitet [LHL 17.5]

1. lov : $dQ = dU + dW$; $dQ_{rev} = dU + p dV$

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

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

Sentral sammenheng for reversible prosesser.
Inneholder kun tilstandsfunksjoner.

Eks: Hva er $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ uttrykt ved p og T ?

Løsn:

Med T og V som variable i U og S er

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

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

Fra TDI:

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Setter inn for dU :

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

Sammenligning av de to uttrykkene for dS gir:

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

Derivasjon mhp hør V og T gir nå hør
 $(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T})$ og $(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V})$, som må være
lik hverandre :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad (43)$$

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

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

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

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

4.5 Differansen $G_p - G_v$ [LHL 17.5]

$$\text{Fra s. 20: } G_p - G_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{PCH 4.18} \Rightarrow G_p - G_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Dvs: 2. lar og entropien S knytter kalorimetriske målinger (G_p og G_v) direkte til formen på tilstandsligningen ($p(T)$, $V(T)$).

Siden $(\partial V / \partial T)_p$ ikke alltid er positiv (jf H_2O mellom $0^\circ C$ og $4^\circ C$), er dette foreløpig ikke bevis for at $G_p > G_v$.

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

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

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

(44)

Eksempler:

- Faste stoffer og væsker: $|\frac{\partial V}{\partial p}|$ liten $\Rightarrow G_p \approx G_V$
- Ideell gass:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

Tidligere begrundet mikroskopisk (s. 16): Ingen
vekselvirkninger mellom partiklene i gassen.

Nå med ren termodynamikk, 1. og 2. lov (TDI).

$$\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{nRT}{P^2} \Rightarrow G_p - G_V = -T \cdot \left(\frac{p}{T}\right)^2 \cdot \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = nR \text{ (som før)}$$

4.6 ΔS i reversible prosesser [LHL 17.2; YF 20.7]

Vi ser på noen eksempler.

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konstant}$; $Q = L = \text{latent varme}$

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

$L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon

$$\Rightarrow S_{\text{fast}} < S'_{\text{væske}} < S_{\text{gass}}$$

(45)

Eks 2: S som funksjon av T og V

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

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

$$\text{samt PCH 4.18 og } G_v = (\partial U / \partial T)_V \text{ får vi}$$

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

hvoretter kjennskap om tilstandsligningen (dvs $p(T, V)$) og $G_v(T)$ gjør det mulig å bestemme $S(T, V)$ ved integrasjon.

Eks 3: Ideell gass

La oss anta konstant G_v i det aktuelle temperaturområdet. (Mer om $G_v(T)$ senere.)

Med $p = nRT/V$ er $(\partial p / \partial T)_V = nR/V$ slik at

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

Relativt en valgt referansestilstand (T_0, V_0) blir

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

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

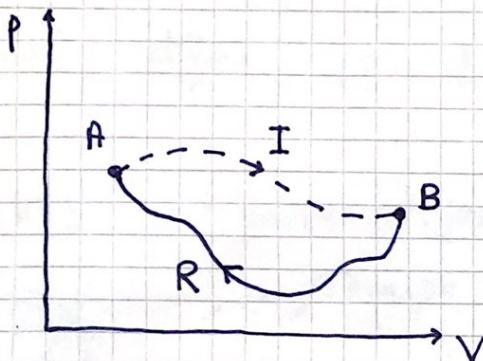
(46)

Vi har fra før $dS = dQ_{rev} / T$ og dermed

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

Med Clausius' ulikhet skal vi vise at generelt er

$$\boxed{\Delta S \geq 0 \text{ i et termisk isolert system}}$$



I: vilkårlig prosess fra A til B
med $\Delta Q = 0$ (varmeisolert)

R: vilkårlig reversibel prosess
fra B til A

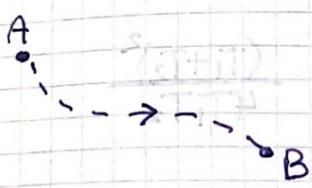
$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \underbrace{\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I}_{=0 \text{ fordi } dQ=0 \text{ hele veien}} + \underbrace{\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \right\}_R}_{= \int_B^A dS = S_A - S_B} \leq 0$$

$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0$ for den vilkårlige prosessen I
i det varmeisolerte systemet

1. og 2. lov samlet:

Universets energi er konstant, dets entropi øker

4.10 ΔS i irreversible prosesser [LHL 17.3; YF 20.7] (47)



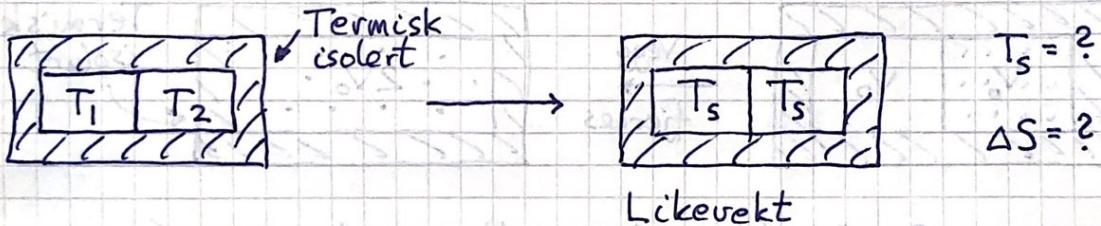
Vi kan ikke bruke $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ for en irreversible prosess for å beregne $\Delta S = S_B - S_A$.

Men: Vi kan velge en vilkårlig reversibel prosess og beregne

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

med $\frac{dQ_{rev}}{T} = dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

Eks 1: Temperaturutjeving mellom to identiske klosser



Løsning: $\Delta V \approx 0 \Rightarrow dS = C_V dT/T$; for en hypotetisk reversibel temp. utjeving for hver av de to klossene

Identiske klosser \Rightarrow Samme $|\Delta T| = |\Delta Q| / C_V$ for klossene

$$\Rightarrow T_s = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

Entropiendring:

$$\begin{aligned} \text{Starttilstand: } S_i &= S_1 + S_2 = \int_0^1 dS + \int_0^2 dS \\ &= C_V \ln(T_1/T_0) + C_V \ln(T_2/T_0) \\ &= C_V \ln(T_1 T_2 / T_0^2) \end{aligned}$$

Her er T_0 en vilkårlig referansetemperatur

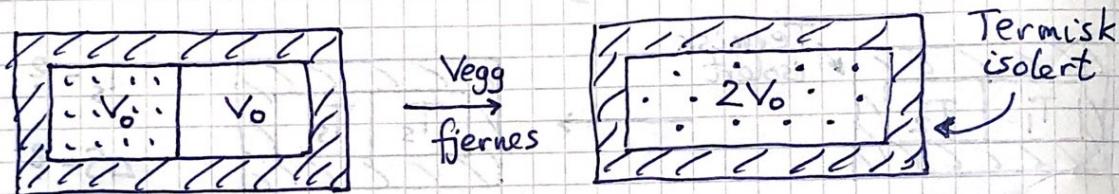
$$\text{Slutt-filstand: } S_s = \int_{T_0}^{T_s} 2C_V \frac{dT}{T} = 2C_V \ln \frac{T_s}{T_0} = C_V \ln \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^2 \quad (48)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_s - S_i = C_V \ln \left(\frac{T_s^2}{T_1 T_2} \right) = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

$$= \underline{\underline{C_V \ln \left[1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right]}}$$

Som ventet er $\Delta S > 0$: Varme utreksles ved endelige temp.forskjeller mellom de to klossene. Da er prosessen irreversibel. Reversible prosesser krever infinitesimale temp.forskjeller når varme utreksles.

Eks 2: Irreversibel utvidelse av ideell gass.



Løsning: $Q = 0$ (termisk isolert) og $W = 0$ (gassen gjør ikke arbeid) slik at $\Delta U = 0$ og $T = \text{konstant}$.

Dermed kan vi beregne ΔS med utgangspunkt i $T dS = p dV$, dus $dS = p dV / T = N k_B dV / V$:

$$\Delta S = \int dS = N k_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \underline{\underline{N k_B \ln 2}}$$

Som ventet ble $\Delta S > 0$ også her.