

ENTROPIA

Makrotila

- makroskooppinen tilan kuvailu
- P, V, T, N, E, \dots keskiarvoistettuja suureita

Mikrotila

- mikroskooppisen tilan kuvailu
- $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$
- molekyylien paikat
- $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots, \vec{v}_N$
- molekyylien momentit + muut vapausasteet

Yhtä makrotilaa vasta moni mahdollinen mikrotila.

vastaavien mikrotilojen lukumäärä Ω .

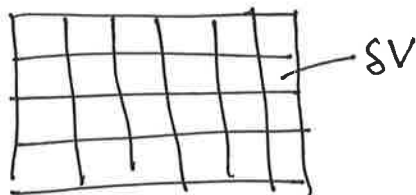
Määritellään: Entropia $S = k_B \ln \Omega$

↑
Makrotilan ominaisuus!

Paikka vapausasteet:

N molekyyliä laatikossa, josta tilavuus V .

Jaetaan laatikko osiin δV . Osien lukumäärä $M = V/\delta V$.



Kombinatorisesti vääjäämätöntä, että molekyylit jakautuvat enemmän tai vähemmän tasaisesti.

Tämä tasapainotila vastaa makrotilaa, jolle on eniten vastaavia mikrotiloja.

Eli Ω on maksimoitu
 $\Rightarrow S$ on maksimoitu.

Yksinkertaistava oletus: tasapainotilassa $\Omega = M^N$, eli kaikki mahdolliset mikrotilat

$$\Rightarrow S = k_B \ln \Omega = k_B \ln M^N$$

$$= N k_B \ln M = N k_B \ln V/\delta V$$

$$= N k_B \ln V - \underbrace{N k_B \ln \delta V}_{\text{vakio}}$$

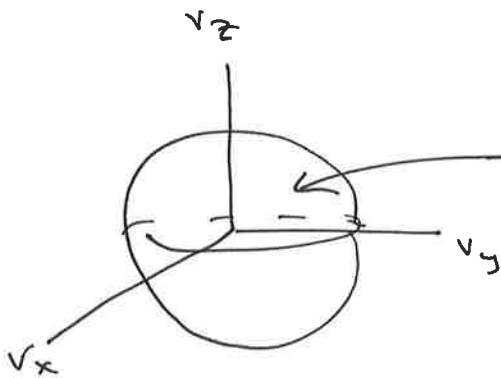
voidaan unohtaa kun tarkastellaan entropian muutoksia

Energia vapausasteet

Molekyylillä keskimääräinen kinettinen energia $\bar{\epsilon}$,
vaihteluväli esim. ~~0 < \epsilon < 2\epsilon~~ $0 < \epsilon < 2\bar{\epsilon}$.

Molekyylin nopeus \vec{v} voi olla mitä vaan, kunhan

$$|\vec{v}| < \sqrt{\frac{2m(2\bar{\epsilon})}{m}} = \sqrt{\frac{4\bar{\epsilon}}{m}}$$



mahdollisten nopeuksien pallo.

tilavuus

$$V = \frac{4\pi}{3} r^3$$

$$= \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{4\bar{\epsilon}}{m}} \right)^3$$

$$= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{4}{m} \right)^{3/2} \bar{\epsilon}^{3/2}$$

Kuten edellä, jaetaan pallo osiin δV

\Rightarrow mahdollisia mikrotiloja tasapainossa:

$$\Omega = M^N = (V/\delta V)^N \ln \frac{4\pi}{3} \left(\frac{4}{m} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \ln \bar{\epsilon}$$

$$\Rightarrow S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{4}{m} \right)^{3/2} \bar{\epsilon}^{3/2} \right]$$

$$= \frac{3}{2} N k_B \ln \bar{\epsilon} + \text{vakio.}$$

Yhteensä siis:

yleiskimmelle mielivaltaiselle määrälle d energia vapausasteita

$$S = \frac{d}{2} N k_B \ln E + N k_B \ln V$$

kokonaisenergia

tilavuus.

Erityisesti:

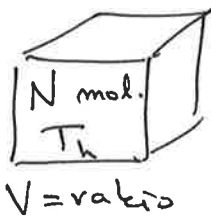
$$\frac{dS}{dE} \underset{V=\text{vakio}}{=} \frac{d}{2} N k_B \frac{1}{E} = \frac{1}{T}$$

eli

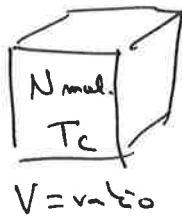
$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$$

absoluuttisen lämpötilan määritelmä.

Esimerkki: kuumon ja kylmän kaasun sekoitus



+



→



Tämä on hieman huono esimerkki, sillä emme voi yhdistää kaasuja tekemättä työtä:



puristus
työ: W

energia oletettiin vaihtuvan joten systeemi ei ole suljettu sillä tehty työ W pitää poistua.

$$\Delta S = \frac{d}{2} (2N) k_B \ln \left(\frac{d}{2} k_B N T_l^2 \right) + 2N k_B \ln V$$

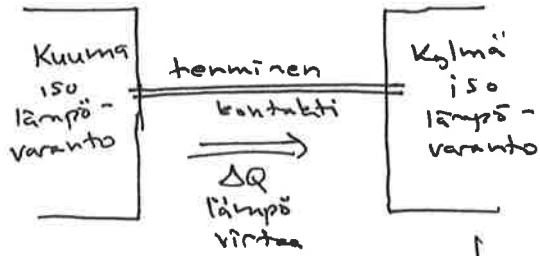
lopputila

$$- \frac{d}{2} N k_B \ln \frac{d}{2} k_B N T_h - \frac{d}{2} N k_B \ln \frac{d}{2} k_B N T_c - 2 \cdot (N k_B \ln V)$$

$$= \frac{d}{2} N k_B \left[\ln \frac{\left(\frac{d}{2} k_B N T_l^2 \right)^2}{\frac{d}{2} k_B N T_h \cdot \frac{d}{2} k_B N T_c} \right] = \frac{d}{2} N k_B \ln \frac{2 T_l^2}{T_c T_h} > 0.$$

Energian säilyminen: $T_l = \frac{T_c + T_h}{2}$

Parempi esimerkki:



entropian muutos

$$\frac{dS_h}{dQ} = \frac{1}{T}$$

vakio $T = T_h$.

$$\Downarrow$$
$$\Delta S_h = \frac{1}{T_h} (-\Delta Q)$$

energiaa poistuu

$$\frac{dS_c}{dQ} = \frac{1}{T} = T_c$$

$$\Downarrow$$
$$\Delta S_c = \frac{1}{T_c} \Delta Q$$

⇒ Kokonaisentropian muutos

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = \Delta Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) > 0.$$

↓
entropia kasvaa lämpöeröjen tasantuuessa.