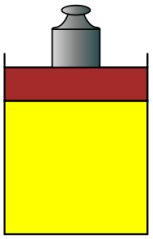
Entropi igen

- vi hade definierat $S = k \ln \Omega$
- jämvikt gav definition av temperatur: $1/T = dS/dU$
- S är en funktion av tillståndsvariablerna p, V, T
- vi ser $dS = dU/T = dQ/T$ vid reversibla processer
- vid spontan process: $\Delta S = Q/T + \Delta S_{irrev}$
- termodynamikens andra huvudsats: $\Delta S_{irrev} > 0$
- andra formuleringar
- **Clausius**: ingen process har som enda resultat att värme överförs från en kallare till en varmare kropp
- **Kelvin**: ingen process har som enda resultat att värme helt omvandlas till arbete
- **Carnot**: det krävs en temperaturdifferens för att omvandla värme till arbete

Entropiändring vid adiabatiska processer



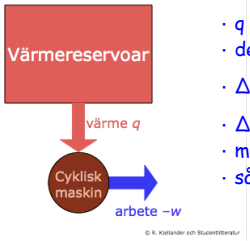
makroskopisk: $dS = dQ/T = 0/T = 0$

mikroskopisk:
- entropi har ett maximum vid jämvikt
- $\partial S/\partial V = 0$
- en infinitesimal volymändring ändrar inte entropi
- en kvasistatisk större volymändring har $\Delta S = 0$
- en kvasistatisk adiabatisk process är reversibel

Skillnad dq <-> dw vid reversibel ändring:

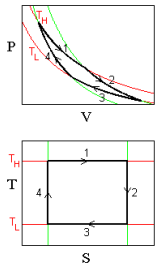
- dw: entropi av systemet och omvärlden är båda konstanta
- dq: entropiändringarna av systemet och omvärlden är lika stora
-
- dq: tillfört värme ger fler tillgängliga exciterade tillstånd
- dw: själva energinivåerna går upp

Evighetsmaskin av andra graden



- $q > 0$ om maskinen ska göra något
- det ger en ΔS som måste vara positiv
- ΔS_{irrev} kan inte vara negativ
- ΔS_{total} måste vara större än noll
- men ΔS för en cykel måste vara noll
- så $q = w = 0$ för denna cykliska maskin

Carnotcykel i T-S diagram



Termodynamikens tredje huvudsats

Värmekapacitet går till noll när T går till noll
Mikroskopiskt:

- det finns ett grundtillstånd
- vid T=0 gäller alltså Ω=1, S=0
- låg T betyder hög dS/dU (hög relativ multiplicitetsändring
- en liten mängd tillfört värme dU orsaker stor ändring i T
- C_V är alltså liten
-
- Men det ideala gaset då med C_V= 3/2 R ?
- Vid låg T blir de-Broglie-våglängden större än avståndet m atomer
- atomerna blir ourskiljbara
- annat sätt att räkna antalet tillstånd, annan statistik
- se elektrongas, Bose-gas
- C_V går mot noll vid låg T