Tölfræðin að baki óreiðu

Vorum búin að koma 1. lögmálinu í búning

$$dU = TdS - pdV$$

$\rightarrow$ $$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

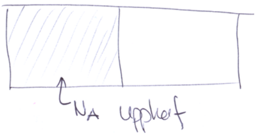
Áður notuðum við Tölfræði til að skilgreina

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d}{dE} \ln \Omega$$

Því skrifum við (fyrir litla kerfisfræði – útvíkkað seinna)

$$\rightarrow \quad \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Tengsl við Joule-þenslu



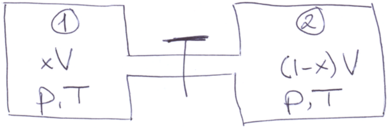
eftir útþenslu eru 2^{N_A} möguleikar til að setja sameindirnar í vinstri eða hægri hluta kerfisins

$$\longrightarrow \quad \Delta S = k_B \ln\left(2^{N_A}\right) = k_B N_A \ln 2 = R \ln 2$$

sama niðurstaða eins og með varmafræðinni

Óreiða blöndunar

Tvær gastegundir, 1 og 2



$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

$\longrightarrow$ fjöldi sameinda í 1 : xN

—||— 2 : $(1-x)N$

$$p = \frac{Nx}{Vx} k_B T = \frac{N(1-x)}{V(1-x)} k_B T$$

Hugsum okkur jafnhita jafngenga blöndun

(Joule þensla hvors gass inn í heildar rúmmálið V)

$$\Delta U = 0 \rightarrow T\,dS = p\,dV \rightarrow dS = \frac{p}{T}dV$$

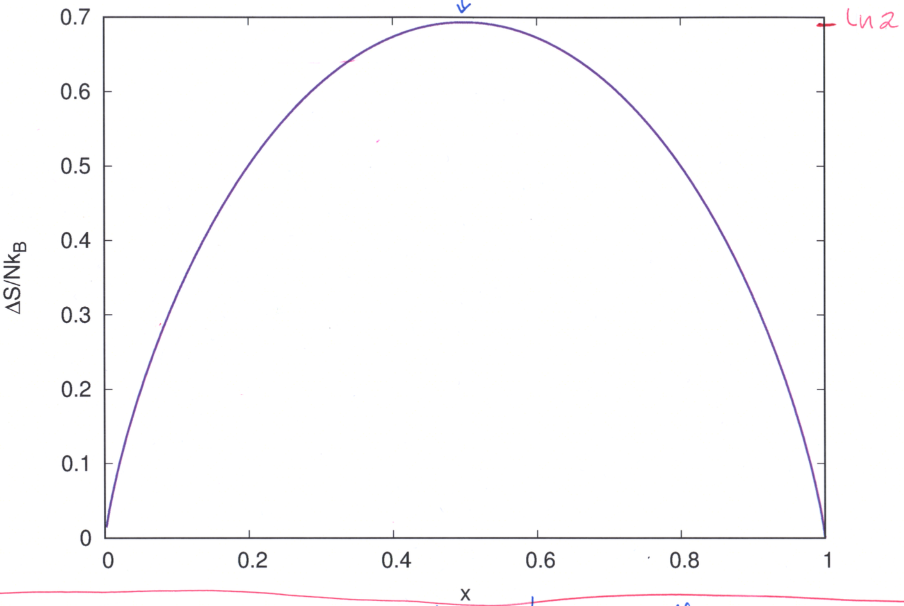
$$= Nk_B \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \Delta S = xNk_B \int_{xV}^{V} \frac{dV_1}{V_1} + (1-x)Nk_B \int_{(1-x)V}^{V} \frac{dV_2}{V_2}$$

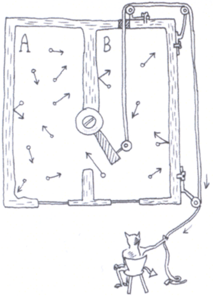
$$= xNk_B \ln\left(\frac{V}{xV}\right) + (1-x)Nk_B \ln\left(\frac{V}{(1-x)V}\right)$$

$$= -Nk_B\left\{x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\right\}$$

Joule þensla með $x = \frac{1}{2}$ leiddi til $\Delta S = Nk_B \ln 2$



En ef ① og ② eru sömu gastegundirnar þá $\Delta S = 0$
Eigum eftir að fjalla um óaðgreinanleikann í skammtafræði



Púki Maxwells

Vóri hugt at hugsa sær „púka" sum veldi sameindir yvir í annan helming kervisins?

Fyrstu hugmyndir vóru at hann framkvæmdi enga vinnu í pdV-samhengi, men gæti broytt óreiðu kervis

Púkinn roknar og goymir upplýsingar ← Kostar orku og óreiðu

Rolf Landauer, „Irreversibility and heat generation in Computing process", IBM Journal of Research and Development 5, 183, doi: 10.1147/rd.53.0183

Óreiða og líkindi

Hugsum kerfi með N - mismunandi jafn líkleg smásæ ástönd

Kerfið er með n_i smásæ ástönd í hverju stórsæju ástandi i

$$\longrightarrow \sum_i n_i = N$$

Líkindi þess að kerfið sé í ástandi i eru

$$P_i = \frac{n_i}{N}$$

Augljóslega gildir

$$\sum_i P_i = 1$$

Heildar óreiðan er $S_{tot} = k_B \ln N$

$$S_{tot} = S + S_{micro}$$

vegna mögulegra smásærra ástanda í stórsæju ástöndunum

vegna mögulegra stórsærra ástanda óreiðan sem við getum mælt þ.s. við þekkjum stórsæju ástöndin

sem við þekkjum ekki endilega og getum ekki mælt

$$S_{micro} = \langle S_i \rangle = \sum_i P_i S_i$$

$S_i = k_B \ln n_i$

$\sum P_i = 1$

$$S = S_{tot} - S_{micro}$$

$$= k_B \left\{ \ln N - \sum_i P_i \ln n_i \right\} = k_B \sum_i P_i \left\{ \ln N - \ln n_i \right\}$$

$$= -k_B \sum_i P_i \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) = \boxed{-k_B \sum_i P_i \ln P_i}$$

Gibbs

Dæmi

Ω - stærsta ástönd með líkindi $P_i = \frac{1}{\Omega}$ (lítla kerfafund)

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

$$= k_B \ln \Omega$$

Max gildi S með skorðum $\sum P_i = 1$ og $\sum_i P_i E_i = U$

(kerfafund)

Lagrange margfaldarar: hámarka

$$\frac{S}{k_B} - \alpha\left\{\sum_i P_i\right\} - \beta\left\{\sum_i P_i E_i\right\}$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial P_j}\left\{-\sum_i\left(P_i \ln P_i - \alpha P_i - \beta P_i E_i\right)\right\} = 0$$

$$\rightarrow \quad -\ln P_j - 1 - \alpha - \beta E_j = 0$$

$$\rightarrow \quad P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{1+\alpha}}$$

$$\rightarrow \quad = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}$$

Boltzmannscheitung (Körsafnidt)