

Kapitel III

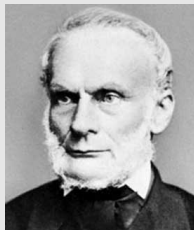
Klassisk Termodynamik
in action

Observation: värme flödar alltid från en varm kropp till en kall, och den motsatta processen sker aldrig spontant (kräver arbete!)

Clausius version av andra lagen

Ingen sådan process är möjlig vars enda resultat är att värme flödar från en kallare kropp till en varmare

Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822-1888)



Observation: Enkelt att omvandla arbete till värme.

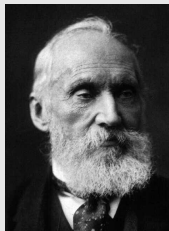
- Släpa en sten upp till ett torn, släpp stenen: $E_{\text{pot}} = mgh \rightarrow Q$

Men svårt att omvandla värme till arbete.

Kelvins version av andra lagen

Ingen sådan process är möjlig vars enda resultat är att värme omvandlas till arbete

William Thomson (1824-1907)



Man kan bevisa att Clausius och Kelvins versioner av andra lagen är i själva verket ekvivalenta

Värmemaskin

- ▶ Kelvins lag förjuder inte att *en del* av värmen omvandlas till arbete.
- ▶ Hur bra konversion från värme till arbete kan man uppnå?
- ▶ En **värmemaskin** är ett system som utför en cyklisk process som omvandlar värme till arbete.
- ▶ Effektiviteten beskrivs av **verkningsgraden** η :

$$\eta = \frac{\text{vad du vill få gjort}}{\text{hur mycket du måste göra för att uppnå det}} = \frac{W_{\text{ut}}}{Q_{\text{in}}}$$

Värme in



Arbete ut

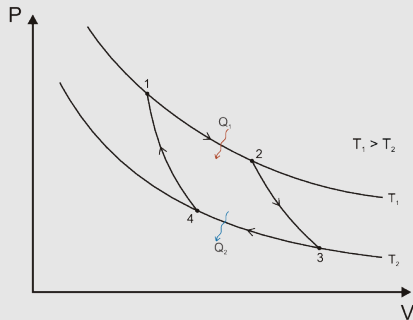


Carnotmaskinen

- ▶ Opererar mellan två värmebad, en med högre temperatur T_h och en med lägre T_l
- ▶ Består av fyra (reversibla) skeden för en idealgas:
 1. Isotermisk expansion vid temperaturen T_h . Arbete utförs på omgivningen, värme Q_h tas in från det varmare värmebadet
 2. Adiabatisk expansion. Temperaturen sjunker till T_l , arbete utförs på omgivningen.
 3. Isotermisk kompression vid temperaturen T_l . Omgivningen utför arbete på systemet, värme Q_l överförs till värmebadet med lägre temperaturen
 4. Adiabatisk kompression. Omgivningen utför arbete på systemet, temperaturen ökar till T_h .
- ▶ Verkningsgraden

$$\eta_{\text{Carnot}} \equiv \eta_{\text{C}} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

Carnotmaskinen: PV diagram



Nicolas Léonard Sadi Carnot
(1796-1832)



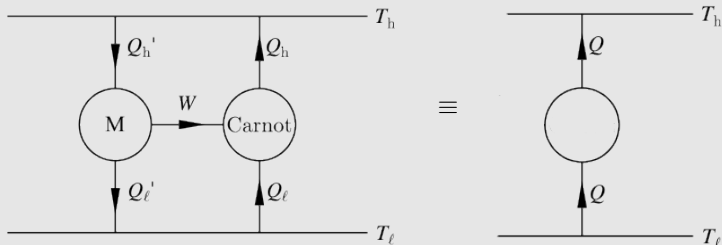
Carnots teorem

Av alla värmemaskiner som opererar mellan två givna temperaturer har ingen högre verkningsgrad än Carnotmaskinen

- ▶ Carnotmaskinen har den högsta möjliga verkningsgraden!
- ▶ Detta kan bevisas m.h.a. Clausius version av andra grundlagen \Rightarrow Carnots teorem är ännu ett sätt att formulera andra grundlagen

Carnots teorem: bevis

- ▶ Låt M vara en värmemaskin för vilken $\eta_M > \eta_C$
- ▶ Koppla samman M och en Carnotmaskin som körs åt motsatt håll
- ▶ Leder till $Q = |Q_h| - |Q'_h| = |Q_l| - |Q'_l| > 0$



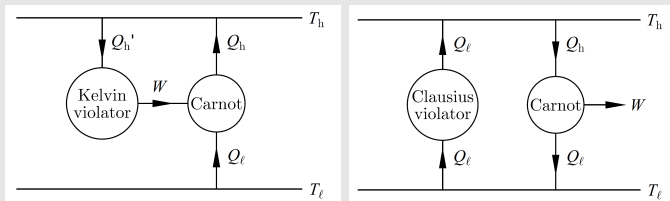
Förbjudet enligt Clausius version

Följdsats av Carnots teorem

Alla reversibla värmemaskiner har samma verkningsgrad $\eta = \eta_{\text{Carnot}}$

Kelvins och Clausius versioner av andra lagen ekvivalenta

- ▶ Clausius: Ingen sådan process är möjlig vars enda resultat är att värme flödar från en kallare kropp till en varmare
- ▶ Kelvin: Ingen sådan process är möjlig vars enda resultat är att värme omvandlas till arbete



- ▶ I båda fallen blir maskinernas summa en ny maskin som är förbjuden enligt den andra formuleringen

- ▶ I en cykel av Carnotmaskinen tillförs värmen Q_h till systemet medan värmen Q_l tas ut ur systemet \Rightarrow värme är inte en storhet som bevaras
- ▶ För Carnotcykeln fann vi

$$\frac{Q_h}{-Q_l} = \frac{T_h}{T_l}$$

- ▶ Om vi definierar ΔQ_{rev} värmen som utbyts vid en godtycklig punkt får vi

$$\sum_{\text{alla steg i cykeln}} \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} = 0$$

- ▶ För (reversibla) cykeln i Carnotmaskinen gäller uppenbart

$$\sum_{\text{alla steg i cykeln}} \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Clausius teorem

För en cyklisk process gäller

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

där likhetstecknet gäller endast för reversibla processer

Clausius teorem säger att för en reversibel process gäller

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Detta betyder att $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ är oberoende av vägen, och är således en tillståndsvariabel!

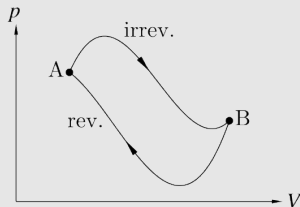
Entropin

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{dvs.} \quad S(A) - S(B) = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

För en (reversibel) adiabatisk process är $dQ = 0 \Rightarrow$ ingen förändring i entropin. Därför sägs den också vara en **isentropisk** process.

Entropin för en irreversibel process

Betrakta en process som har en irreversibel och en reversibel del.



$$0 \geq \oint \frac{\dot{d}Q}{T} = \int_A^B \frac{\dot{d}Q}{T} + \int_B^A \frac{\dot{d}Q_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \left(\frac{\dot{d}Q}{T} - dS \right)$$

dvs.

$$dS = \frac{\dot{d}Q_{\text{rev}}}{T} \geq \frac{\dot{d}Q}{T}$$

För ett isolerat system är $dQ = 0 \Rightarrow dS \geq 0$

Entropin och andra grundlagen

Entropin för ett isolerat system strävar mot ett maximum

Exempel: universum

$U_{\text{universum}} = \text{konstant}$

$S_{\text{universum}}$ kan endast öka

ifall universum är ett isolerat system

Första lagen igen

- ▶ Första lagen var ju $dU = \delta Q + \delta W$
- ▶ För en reversibel process gäller $\delta Q = TdS$ samt $\delta W = -pdV$
- ▶ Eftersom dU är oberoende av den tagna vägen kan vi välja en reversibel väg för att beräkna dU :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - pdV$$

Fundamentala termodynamiska relationen

$$dU = TdS - pdV$$

Sammanfattning:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{gäller alltid}$$

$$\delta Q = TdS \quad \text{endast för reversibla förändringar}$$

$$\delta W = -pdV \quad \text{endast för reversibla förändringar}$$

$$dU = TdS - pdV \quad \text{gäller alltid}$$

$$\text{För irreversibla processer: } \delta Q \leq TdS, \quad \delta W \geq -pdV$$

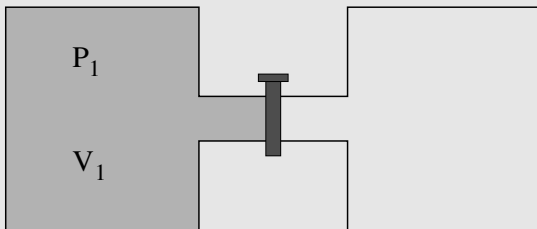
Naturliga variablerna för U

- ▶ S och V är de sk. *naturliga variablerna* för U
- ▶ Vi får följande relationer:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

Joule-processen

- ▶ Betrakta följande irreversibla process: ena halvan av en isolerad bägare är fylld med en ideal gas (p_1, V_1, T_1) medan andra halvan är tom.



- ▶ Ventilen öppnas och gasen fyller hela den nya volymen ($p_2, 2V_1, T_2$)
- ▶ Eftersom systemet isolerat är $dU = 0$
- ▶ För ideal gaser: $U = U(T) \Rightarrow \Delta T = 0$ dvs. $T_2 = T_1$
- ▶ Vi får då att $p_2 = \frac{1}{2}p_1$
- ▶ Förändringen i entropin blir: $\Delta S = Nk_B \ln 2$

Joule-expansionen: en paradox?

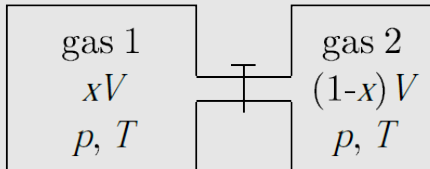
- ▶ Systemet är isolerat: $\dot{d}Q = 0$
- ▶ Inget arbete utförs: $\dot{d}W = 0$
- ▶ Således: $dU = 0$ (och därför $dT = 0$ för en idealgas)
- ▶ Är inte då $dS = \frac{\dot{d}Q}{T} = 0$?!
- ▶ NEJ! $\dot{d}Q = TdS$ gäller endast för reversibla processer! Allmänt gäller $\dot{d}Q \leq TdS$, i detta fall $\dot{d}Q = 0$ och $dS = Nk_B \ln 2$

För reella gaser sjunker gasens temperatur vid expansionen. Man definierar *Joule-koefficienten*

$$\alpha_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

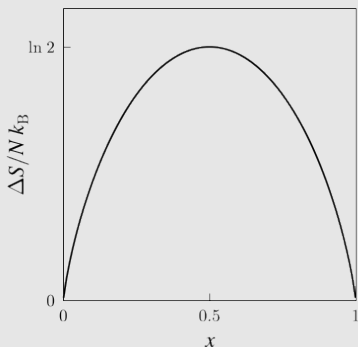
Blandningsentropin

- ▶ Betrakta följande process: ena halvan av en bägare är fylld med en ideal gas (p, T, V_1) medan andra halvan är fylld av en annan ideal gas (p, T, V_2) .
- ▶ Låt totala volymen vara V och $V_1 = xV$ samt $V_2 = (1-x)V$ ($x \in [0, 1]$)



- ▶ Ventilen öppnas och gaserna blandas
- ▶ Förändringen i entropi: $\Delta S = -Nk_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$

Blandningsentropin



- ▶ Ingen entropiförändring då $x = 0$ eller $x = 1$
- ▶ Maximal ΔS då $x = 1/2$, $\Delta S = Nk_B \ln 2$

Gibbs paradox

- ▶ Observera att i uttrycket för ΔS uppkommer inget beroende av skillnaden mellan de två gaserna
- ▶ Uttrycket borde således också gälla om gaserna är av samma typ
- ▶ Men i det fallet borde ju $\Delta S = 0$!
- ▶ Löses genom en noggrann analys av skillnaden av partitionsfunktionen för de två fallen

Termodynamiska potentialer

- ▶ Storheterna p, T, V, U, S, \dots är tillståndsvariabler, dvs. systemet genomgår samma förändring i t.ex. inre energin U då systemet går från ett jämviktstillstånd till ett annat, oberoende av vägen
- ▶ Vi kan kombinera dessa för att få nya tillståndsvariabler
 - Obs! enheterna måste naturligtvis passa ihop. $[U] = \text{J}$, $[S] = \text{J/K}$, $[T] = \text{K}$, $[p] = \text{Pa} = \text{J/m}^3$, $[V] = \text{m}^3$
- ▶ Exempelvis $U + TS$, $U - pV$, $U + 2pV - 3TS$ också tillståndsvariabler
- ▶ Alla sådana konstruktioner, eller *termodynamiska potentialer*, är inte lika användbara i praktiken
- ▶ Tre specifika sådana är speciellt användbara: *Entalpin*, *Helmholtz fria energi* samt *Gibbs potential*

Entalpins definition

$$H = U + PV$$

Entalpins egenskaper

- ▶ Naturliga variablerna: S och p
- ▶ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$, $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
- ▶ För en isobarisk process är $dH = TdS$
- ▶ Isobarisk och reversibel process: $dH = C_p dT \Rightarrow$ Om man för in värme i systemet vid konstant tryck höjs systemets entalpi, förutsatt att $C_p > 0$.
- ▶ T.ex. kemiska processer utförs ofta vid konstant tryck (öppna till atmosfären)
- ▶ Entalpin förändras inte vid kompressionsarbete

För att skapa en kanin ur intet och sätta den på bordet måste trollkarlen trola fram kaninens energi U plus extra energi PV som krävs för att skuffa undan luften och göra plats åt kaninen.



Eller: om systemet kunde annihileras, energin som kunde extraheras skulle inte endast vara U utan därtill arbetet PV som atmosfären utför för att fylla vakuumet

Helmholtz fria energi

$$F = U - TS$$

Även känd som Helmholtz fria energi, eller bara Helmholtz energi

Hermann von Helmholtz
(1821-1894)



Helmholtz energins egenskaper

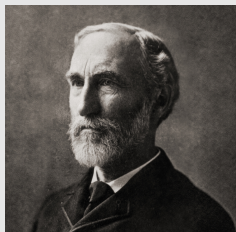
- ▶ Naturliga variablerna: V och T
- ▶ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$
- ▶ För en isotermisk process är $dF = -pdV \Rightarrow$ Om $dF > 0$ har omgivningen utfört arbete på systemet

Gibbs fria energi

$$G = H - TS$$

Även känd som Gibbs potential

Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)



Gibbs potentialens egenskaper

- ▶ Naturliga variablerna: T och p
- ▶ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$
- ▶ För en isotermisk och isobarisk process är $dG = 0$

Exergi

Betrakta ett system som växelverkar med sin omgivning (T_o, p_o)

Vid jämvikt minimeras **Exergin**

$$A = U + p_o V - T_o S$$

dvs.

$$dA \leq 0$$

1. System med konstant volym och entropi: minimera U för att hitta jämviktstillståndet
2. System med konstant tryck och entropi: H minimeras vid jämvikt
3. Termiskt isolerat system med konstant volym: S maximeras vid jämvikt
4. System med konstant volym och temperatur: F minimeras vid jämvikt
5. System med konstant tryck och temperatur: G minimeras vid jämvikt

Maxwells relationer - matematisk bakgrund

- ▶ Betrakta en tillståndsvariabel $f = f(x, y)$
- ▶ $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$
- ▶ Skriv detta som $df = F_1 dx + F_2 dy$
- ▶ Eftersom detta är en exakt differential gäller $\left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial F_2}{\partial x}\right)_y$
- ▶ Alltså $\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y$
- ▶ Vi har således
$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)$$
- ▶ Ingen skillnad i vilken ordning vi beräknar blandade derivatan

Exempel: Gibbs fria energi

Vi hade att $dG = -SdT + Vdp$. Eftersom $G = G(T, p)$ kan detta kan också skrivas

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

och därmed fick vi

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T.$$

Om vi deriverar på nytt och använder

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)$$

får vi relationen

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Maxwells relationer

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

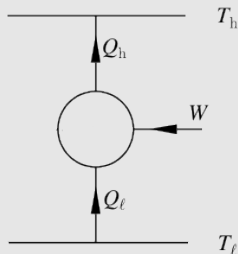
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Maxwells relationer relaterar derivator av storheter som är svåra att mäta med sådana som kan enklare mätas, och är därmed mycket användbara

Kylmaskiner

- ▶ En *kylmaskin* är en värmemaskin som opererar i omvänd riktning



- ▶ Verkningsgraden för en kylmaskin är

$$\eta_{\text{Kylmaskin}} = \frac{\text{vad man vill få gjort}}{\text{hur mycket man måste göra för att uppnå det}} = \frac{|Q_l|}{|W|}$$

- ▶ Förkortas ofta COP (coefficient of performance)

Kylmaskiners verkningsgrad

- ▶ Hur effektiv kan en kylmaskin vara?

$$\eta_K = \frac{|Q_l|}{|W|} = \frac{|Q_l|}{|Q_h| - |Q_l|} = \frac{1}{|Q_h|/|Q_l| - 1}$$

- ▶ Andra grundlagen: entropin överförd till varmare värmebadet $|Q_h|/T_h$ måste åtminstone vara lika stor som entropin tagen från kallare värmebadet $|Q_l|/T_l$

$$\eta_K \leq \frac{1}{T_h/T_l - 1} = \frac{T_l}{T_h - T_l}$$

Exempel: idealiskt kylskåp

- ▶ För ett typiskt köskylskåp med frys är $T_l \simeq -18^\circ\text{C} \simeq 255\text{ K}$ och $T_h \simeq 25^\circ\text{C} \simeq 298\text{ K} \Rightarrow \eta_K \leq 5.9$
- ▶ För varje joule elektrisk energi som tillsätts kan kylarvätskan dra 5.9 J värme inifrån kylskåpet/frysen. 6.9 J spillvärme till rummet

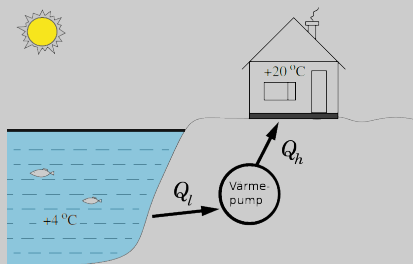
Värmepump

- ▶ En *värmepump* är en maskin som värmer upp en högre temperaturnivå på bekostnad av en lägre
- ▶ Verkningsgraden är

$$\eta_{\text{Värmepump}} = \frac{|Q_h|}{|W|} \leq \frac{T_h}{T_h - T_l}$$

Exempel: värme från sjö

$$\eta_{\text{Värmepump}} = \frac{293\text{K}}{293\text{K} - 277\text{K}} \simeq 18$$



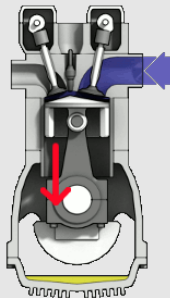
Otto-cykeln

- ▶ Bensinmotorn är kanske den mest bekanta förbränningsmotorn
- ▶ *Intern* förbränningsmotor: värmets som driver cykeln åstadkoms genom förbränning av ett bränsle i en brännkammare som är en del av själva maskinen
- ▶ Otto-cykeln är en fyrtaktsmotor som är grunden till bensinmotorn

Nikolaus August Otto
(1832-1891)

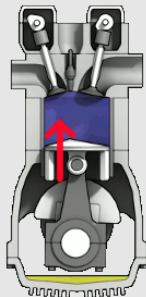


Otto-cykeln: Insuginstakten



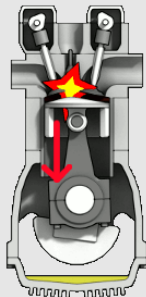
Cykeln börjar med att kolven är vid toppen av cylindern och börjar röra sig nedåt med inloppsventilen öppen och avgasventilen stängd

Otto-cykeln: Kompressionstakten



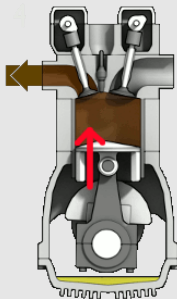
Kolven är i botten av cylindern och börjar röra sig uppåt med ventilerna stängda.

Otto-cykeln: Förbränningstakten

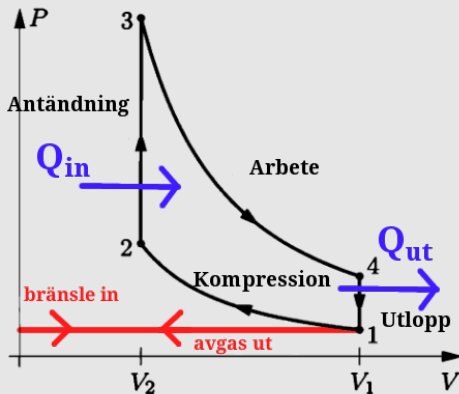


Bränsleluftblandningen antänds med ett tändstift som får kolven att röra sig nedåt.

Otto-cykeln: Utloppstakten



Kolven är igen i botten av cylindern och börjar röra sig uppåt med avgasventilen öppen.

Idealiserad otto-cykel: PV -diagram

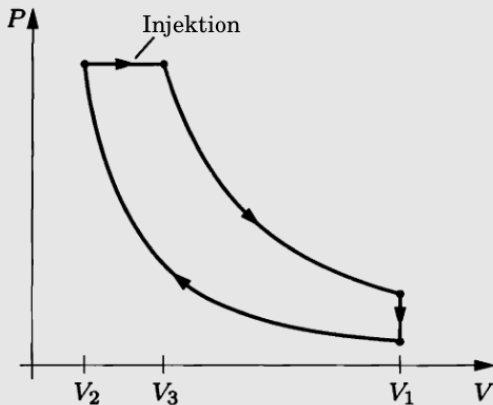
Förbränningsmotorns verkningsgrad

- ▶ Om gasen antas vara en idealgas, kan verkningsgraden bestämmas:

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3}$$

där γ är adiabatiska indexet (1.4 för luft), och $V_1/V_2 = r$ kallas för *kompansionsförhållandet*

- ▶ Motorn kan göras effektivare genom att höja på kompressionsförhållandet (moderna bilar $r \sim 10$)
- ▶ Problem: om bränslet blir för varmt kan det självantändas i förtid (knackning)
- ▶ *Dieselmotorn* kringgår detta problem genom att komprimera endast luft och sedan injicera bränsle in i cylindern när luften är tillräckligt het för att antända bränslet.

Idealiserad PV -diagram för Dieselmotorn

Kompressionsförhållandet typiskt mellan 15-20.

Hur mäta entropin?

- ▶ Vi vet från tidigare betraktelser att entropin är en tillståndsvariabel och att termodynamikens andra grundlag kräver att entropin i ett isolerat system kan endast växa eller förbli oförändrad
- ▶ Hur kan vi mäta entropin och således bestämma entropin för ett specifikt jämvikstillstånd för ett system?
- ▶ Vi kunde kanske utnyttja sambandet mellan värmekapaciteten och entropin:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

- ▶ Genom att integrera får vi

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

- ▶ För att bestämma $S = S(T)$ måste vi veta entropin vid någon referenstemperatur T_0

Termodynamikens tredje grundlag

Entropin för ett system går mot noll då temperaturen går mot absoluta nollpunkten

$$S \rightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0$$

- ▶ Kan förstå detta genom att betrakta Boltzmanns entropi $S = k_B \ln \Omega$ dvs. systemet hittar sitt (enda) grundtillstånd (för vilken gäller $\Omega = 1$) då $T \rightarrow 0$
- ▶ I experiment har man funnit att entropin närmar sig ett konstant värde för vissa system vid låga temperaturer som är olika noll. Detta uppstår p.g.a. det finns ett flertal mikrotillstånd med energier som är mycket nära det äkta grundtillståndets energi, och det kan i praktiken vara mycket svårt att nå det sanna grundtillståndet för t.ex. en kristall. Denna "infrusna" entropi kallas för *residuala entropin*.

Följder av tredje lagen

- Värmekapaciteter går mot noll då $T \rightarrow 0$
 - För idealgaser hade vi $C_{V/p} = konst \cdot Nk_B$! Kan inte använda idealgasen då man behandlar låga temperaturer.
- Ingen gas förblir idealisk då $T \rightarrow 0$
- Termiska expansionen stannar vid $T = 0$
 - Eftersom $S \rightarrow 0$ gäller $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \rightarrow 0$. Men $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- Curies lag $M \propto \frac{1}{T}$ gäller inte längre
- Det är omöjligt att nå $T = 0$ i ett ändligt antal steg

