

Repetition av del I

Termodinamikens 0:e grundlag

Två system, bägge enskilt i termisk jämvikt med en tredje, är i jämvikt sinsemellan

Temperatur

- ▶ Temperatur är ett mått på benägenheten för ett system att spontant avge energi till sin omgivning. När två system är i termisk kontakt har det system som spontant förlorar energi en högre temperatur.
- ▶ 0:e grundlagen: finns en fysikalisk storhet temperatur dvs. termometrar fungerar

Värme

Värme (Q) är energi som spontant överförs från ett system till ett annat p.g.a. en temperaturdifferens mellan systemen

Arbete

Arbete (W) är en sådan överföring av energi till eller från ett system som inte är värme

Termodinamikens 1:a grundlag

Energien bevaras och värme och arbete är bägge olika former av energi

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Arbete och värme är beroende av vägen och har därmed icke-exakta differentier. Detta betyder att det är nonsens att säga att ett system innehar en viss mängd arbete eller värme.

Processer i naturen har en föredragen riktning:

- ▶ Värme földar spontant alltid från en varmare till en kallare kropp och aldrig tvärtom
- ▶ En iskub smälter i vårt glas som får drycken att bli kallare, spontant händer det aldrig att drycken skulle forma en iskub och samtidigt höja vätskans temperature

Första grundlagen förbjuder inte sådana processer! Behövs en ny grundlag för att förklara varför det är så \Rightarrow begreppet entropi

Entropin

Entropin är en tillståndsvariabel, och har således en exact differential

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Entropi-versionen av andra grundlagen

Entropin i ett isolerat system kan endast öka (eller hållas densamma) och antar sitt maximala värde då systemet nått jämvikt

$$dS \geq 0$$

Clausius version av andra lagen

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

Kelvins version av andra lagen

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

Dessa är ekvivalenta formuleringar (och det finns dessutom ett par till)

Tredje grundlagen

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

Följder (bl.a.)

- ▶ Möjliggör att absoluta värden för entropin kan mätas och inte bara skillnader
- ▶ Absoluta nollpunkten kan inte nås (oberoende av hur idealiskt kylmaskin man än har)
- ▶ $C \rightarrow 0$ då $T \rightarrow 0$

Obs: många system har i praktiken flera grundtillstånd vilket gör att deras entropi vid låga temperaturer antar ett konstant värde, men som är olika noll: *residuala entropin*

Standardentropin S°

Entropin för en mol av ett ämne vid "standardförhållanden":

$$S^\circ(T) = \sum_k \Delta S_k$$

som blir till exempel:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_s} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_k} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_k}{T_k} + \int_{T_k}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Maskiner

- ▶ Med klassiska termodynamiken kan man t.ex. studera hur effektiva olika maskiner kan bli
- ▶ Effektiviteten beskrivs av verkningsgraden η :

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

- ▶ Värmemaskin: system som utför en cyklisk process som omvandlar värme till arbete.
- ▶ Kylmaskin: värmemaskin som opererar i omvänd riktning
- ▶ Värmepump: förflyttar värme från en kallare kropp (källan) till en varmare

Carnotmaskinen

- ▶ 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:

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

Carnots teorem

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

Följdsats av Carnots teorem

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

Termodynamiska potentialer

- ▶ Definierar nya tillståndsvariabler med enheten Joule
- ▶ Entalpi: $H = U + PV$
- ▶ Helmholtz fria energi: $F = U - TS$
- ▶ Gibbs fria energi: $G = H - TS$
- ▶ Stora potentialen: $\Phi = F - \sum_i \mu_i N_i$

Vilken är nyttan med termodynamiska potentialerna?

- ▶ Ofta är vårt system som vi studerar sådant att den beskrivs av variablerna U, S, V, T och p (negligerar N och μ i detta exempel)
- ▶ Låt oss välja T och V som oberoende variabler (koordinater)
- ▶ Om vi känner till $U = U(T, V)$, har vi tillräckligt med information för att beskriva systemets jämviktstillstånd då?
- ▶ Nej! Vi kan härleda

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

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

dvs. vi måste dessutom känna till tillståndsekvationen $p = p(T, V)$

Vilken är nyttan med termodynamiska potentialerna?

- ▶ Är det möjligt att sammanfatta all termodynamisk information i en och samma funktion? Svar: Ja, via potentialerna
- ▶ För exemplet: $dU = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV$ dvs. $d(U - TS) = -SdT - pdV$. Så om vi vet funktionen $F = F(T, V) \equiv U - TS$ får vi direkt

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad U = F + TS$$

och T samt V var våra oberoende variabler, så vi kan bestämma alla termodynamiska storheter då F är känt

- ▶ S och V oberoende, kännedom av $U = U(S, V)$ ger all info
- ▶ U och V oberoende, kännedom av $S = S(U, V)$ ger all info
- ▶ S och p oberoende, kännedom av $H = H(S, p)$ ger all info
- ▶ T och V oberoende, kännedom av $F = F(T, V)$ ger all info
- ▶ T och p oberoende, kännedom av $G = G(T, p)$ ger all info

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Vilken är nyttan med termodynamiska potentialerna?

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

Dessa härleddes genom att betrakta *exergin* $A = U + p_0V - T_0S$ för vilken gällde att $dA \leq 0$

Maxwell relationerna

Eftersom för en tillståndsvariabel $f = f(x, y)$ (funktion med exakt differential) gäller

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right)$$

kan detta tillämpas på potentialerna vilket ger de användbara relationerna:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, & \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

Intensiva och extensiva tillståndsvariabler

- ▶ Tillståndsvariabler är antingen *intensiva* eller *extensiva*
- ▶ Extensiv variabel: proportionell mot systemets storlek
 - T.ex. V, N, S, U
- ▶ Intensiv variabel: oberoende av systemets storlek
 - T.ex. T, p, μ
- ▶ Betrakta ett S, V, N -system. Dubblera systemets storlek: $V \rightarrow 2V$, $N \rightarrow 2N$ och $S \rightarrow 2S$.
- ▶ Energin $U(2S, 2V, 2N) = 2U(S, V, N)$
- ▶ Mera allmänt $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$
- ▶ Partialderivera m.a.p. λ och sätt $\lambda = 1$ så får vi

$$U = TS - pV + \mu N$$

Mikrokanoniska eller NVE ensemblen

- ▶ Isolerat system
- ▶ Partikelantalet N , energin E och volymen V fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd i : $P_i = 1/\Omega$
- ▶ Ω statistiska vikten eller mikrokanoniska partitionsfunktionen
- ▶ $S = k_B \ln \Omega$
- ▶ $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$
- ▶ $\Omega = e^{\beta TS}$

Kanoniska eller NVT ensemblen

- ▶ System i termisk kontakt med värmebad med temperaturen T
- ▶ Partikelantalet N , temperaturen T och volymen V fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd i : $P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$
- ▶ Z kanoniska partitionsfunktionen, $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$
- ▶ Energin fluktuerar: $U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$
- ▶ $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = k_B \ln Z + \frac{U}{T}$
- ▶ $Z = e^{-\beta F}$

Makrokanoniska eller μVT ensemblen

- ▶ System i termisk kontakt med värme- och partikelbad med temperaturen T
- ▶ Kemiska potentialen μ , temperaturen T och volymen V fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd i : $P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$
- ▶ \mathcal{Z} makrokanoniska partitionsfunktionen, $\mathcal{Z} = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$
- ▶ Energin U och partikeltalet N fluktuerar
- ▶ $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = k_B \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T}$
- ▶ $\mathcal{Z} = e^{-\beta\Phi}$

Dessutom...

Otto cykeln

Gibbs paradox

Clausius teorem

Idealgasens egenskaper

Clausius-Clapeyron ekvationen

Kritiska punkten

Ångtryckskurvan

$$\mu_1 = \mu_2$$

Latent värme

Isobarisk process

Isentropisk process

Slutet system

Blandningsentropin

Joule-processen

$\bar{d}Q, \bar{d}W$ för irreversibla processer

Adiabatiska indexet

Trippelpunkten

Sublimationskurvan

Smältningsskurvan

Fastransitioner av n :te ordningen

Isokorisk process

Isotermisk process

Öppet system

Isolerat system

osv. osv.