III. Klassisk termodynamik

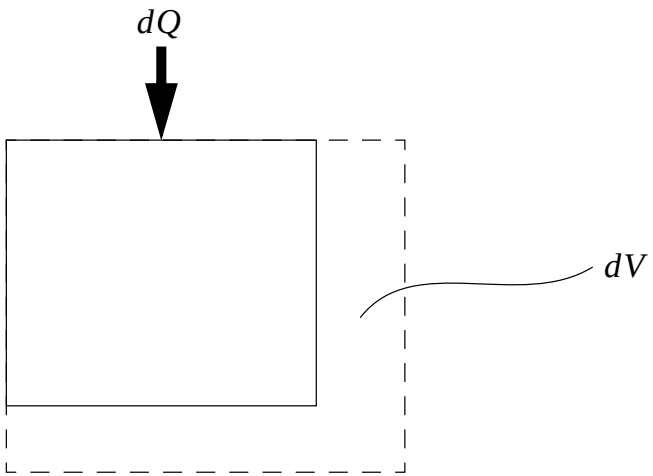
III.1. Termodynamikens II grundlag i differentialform

Termodynamikens II grundlag var ju

> Entropin i ett isolerat system kan endast öka och antar då systemet nått jämvikt sitt maximala värde
>
> vilket helt ekvivalent också kan uttryckas som
>
> Ett isolerat system kan i jämvikt endast förändras från ett tillstånd till ett annat så att entropin ökar under förändringen

Vi strävar nu efter att uttrycka samma lag matematiskt i termodynamiska storheter.

Betrakta energiförändringen i ett system som går från ett jämviktstillstånd (T, V) till ett annat närbeläget tillstånd $(T + dT, V + dV)$:



Den kanoniska fördelningsfunktionen:

$$E = \sum_r p_r E_r \tag{1}$$

$$dE = \sum_r E_r dp_r + p_r dE_r \tag{2}$$

- energinivåerna förändras p.g.a volymförändringen

- tillståndens sannolikheter förändras genom tillförseln av värme

Vi strävar nu till att skriva dE med hjälp av termodynamiska variabler.

$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}, \quad \Longrightarrow \ln\, p_r = -\ln Z - \beta E_r \tag{3}$$

och därur

$$E_r = -\frac{1}{\beta}\left\{\ln p_r + \ln Z\right\} \tag{4}$$

Nu kan man skriva den första termen i ekv. 2

$$\sum_r dp_r E_r = \sum dp_r \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z - \frac{1}{\beta} \ln\ p_r \right\} \tag{5}$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum \ln\ p_r dp_r, \tag{6}$$

$$\text{ty} \quad \sum_r dp_r = d \sum_r p_r = 0 \quad (\sum p_r = 1 = \text{ konst}) \tag{7}$$

Å andra sidan är entropin (ekvation **??** i förra kapitlet)

$$S = -k_B \sum p_r \ln\ p_r \tag{8}$$

$$dS = -k_B \sum \left(\ln p_r dp_r + p_r \times \frac{1}{p_r} dp_r \right), = -k_B \sum (\ln p_r dp_r + dp_r) \tag{9}$$

och då $\sum dp_r = 0$ fås

$$dS = -k_B \sum \ln\ p_r dp_r \tag{10}$$

Jämförelse av ekv. 6 med 10 ger nu

$$\sum dp_r E_r = \frac{1}{\beta k_B} dS = T dS \tag{11}$$

Vi betraktar nu vidare den andra termen i ekv. 2

$$\sum_r p_r dE_r = \sum p_r (\underbrace{\frac{\partial E_r}{\partial V}}_{-P_r}) dV \tag{12}$$

(P_r är trycket om systemet är i tillståndet E_r)

$$= -dV \sum p_r P_r = -\bar{P} dV. \tag{13}$$

$\bar{P}$ är "medeltrycket" i systemet. Om man jämför detta med

$$F_x = -\frac{dE_{pot}}{dx} = -\frac{dE_{pot}}{A dx} A = -\frac{dE_{pot}}{dV} A \tag{14}$$

och tryckets definition

$$P = \frac{F_x}{A} \tag{15}$$

ser man också att

$$P = -\frac{dE}{dV} \tag{16}$$

så det statistikt beräknade resultatet 13 överensstämmer med den makroskopiska definitionen.

Alltså får vi med att kombinera resultaten 11 och 13

$$dE = \sum_r E_r dp_r + p_r dE_r = TdS - PdV \tag{17}$$

vilket är termodynamikens II grundlag i differentialform:

$$\boxed{dE = TdS - PdV} \tag{18}$$

och gäller alltså för reversibla processer.

Om vi jämför detta med den I grundlagen:

$$dE = dQ - PdV = dQ - dW \tag{19}$$

ser vi att för för reversibla processer är

$$\overline{dW} = PdV \tag{20}$$

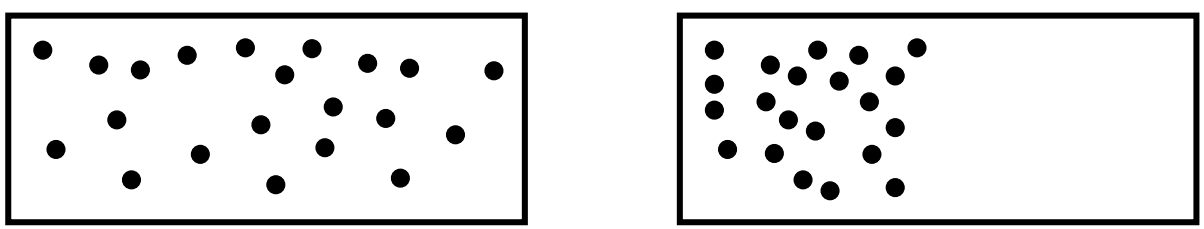
$$\overline{dQ} = TdS \tag{21}$$

För irreversibla processer å andra sidan

$$TdS \geq dQ \tag{22}$$

ty entropin kan förändras också på annat sätt än genom tillförsel av värme.

Betrakta t.ex. entropiökning genom utvidgning i ett isolerat system



Här är uppenbart $dV = 0$, $dQ = 0$, och $dE = 0$ men samtidigt måste $dS > 0$ p.g.a. den II grundlagen, så här gäller $TdS > dQ$.

Ekvationen $dE = TdS - PdV$ anger att den inre energin i ett system är en funktion av dess entropi och dess volym:

$$E = E(S, V) \tag{23}$$

Nu kan man genast härleda de nyttiga termodynamiska sambandena

$$T = (\frac{\partial E}{\partial S})_V; \quad P = -(\frac{\partial E}{\partial V})_S, \tag{24}$$

för vid konstant V är $dV = 0$ och vid konstant S är $dS = 0$.

Så vi kan också skriva

$$dE = (\frac{\partial E}{\partial S})_V dS + (\frac{\partial E}{\partial V})_S dV. \tag{25}$$

Nu kan vi beräkna II derivatan på två olika sätt:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S}(\frac{\partial E}{\partial V})_S = \frac{\partial}{\partial S}(-P) = -(\frac{\partial P}{\partial S}_V) \tag{26}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial E}{\partial S})_V = (\frac{\partial}{\partial V}T)_S = (\frac{\partial T}{\partial V})_S \tag{27}$$

Härifrån får vi Maxwell's I (termodynamiska) ekvation

$$\boxed{(\tfrac{\partial T}{\partial V})_S = -(\tfrac{\partial P}{\partial S})_V} \tag{28}$$

Exempel

För irreversibla processer är

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \tag{29}$$

För reversibla processer gäller

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{30}$$

Den totala entropiförändringen i ett system som tillförs värme kan då beräknas ur formeln

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \tag{31}$$

För processer med oförändrad volym gäller

$$dE = dQ = C_V(T)dT \tag{32}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S(V, T_2) - S(V, T_1) \tag{33}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{C_V(T)}{T} \tag{34}$$

Entropin är liksom P, V, T och E en systemfunktion eller systemvariabel som är bestämd om två variabler, t.ex. P och V, är givna. Entropiförändringen mellan två tillstånd är därför oberoende av vilken reversibel process som sammanbinder tillståndena.

Ifall C_V inte beror av temperaturen gäller

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{35}$$

Ex. upphettning av vatten

c_V: $c_V = 4.2$ J/g^{o}C specifikt värme per massenhet

$C_V(1 \text{ kg}) = c_V m = 4200$ J/^{o}C $= 1\text{kcal}/^{\text{o}}\text{C}$

$$\Delta S_{20^o\text{C}\to 80^o\text{C}}(1 \text{ kg}) = 4200\text{J}/^{\text{o}}\text{C} \ln \underbrace{\frac{273+80}{273+20}}_{1.20} \tag{36}$$

$$\ln 1.20 \sim 0.186 \tag{37}$$

$$= 782 \text{ J/K} \tag{38}$$

Smältning av is

50 g is $\longrightarrow$ 50 g vatten 0 ^{o}C = 273 K

latent värme 334 J/g:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{50 \cdot 334}{273}\ \mathrm{J/K} = 60\ \mathrm{J/K} \tag{39}$$

III.1.1. Temperaturutjämning mellan två system i termisk kontakt

Antag att de specifika värmena är konstanta

$$C_V^1 = M_1 c_v^1$$
$$C_V^2 = M_2 c_v^2$$

$$\Delta S_1 = C_V^1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = M_1 c_v^1 \ln(T_0/T_1) \tag{40}$$

$$\Delta S_2 = C_V^2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} = M_2 c_v^2 \ln(T_0/T_2) \tag{41}$$

$$\Delta S = M_1 c_v^1 \ln(T_0/T_1) + M_2 c_v^2 \ln(T_0/T_2) \tag{42}$$

Men vi vet inte vad T_0 är. För att bestämma detta noterar vi att

$$\Delta Q_1 = M_1 c_v^1 \quad (T_0 - T_1) \tag{43}$$

$$\Delta Q_2 = M_2 c_v^2 \quad (T_0 - T_2) \tag{44}$$

och det bör naturligtvis gälla att

$$\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \Longrightarrow T_0 \text{ bestämmes} \tag{45}$$

$$M_1 c_v^1 (T_0 - T_1) + M_2 c_v^2 (T_0 - T_2) = 0 \tag{46}$$

$$T_0 = \frac{M_1 c_V^1 T_1 + M_2 c_V^2 T_2}{M_1 c_v^1 + M_2 c_v^2} \tag{47}$$

Detta uppfyller uppenbart

$$\min(T_1, T_2) \leq T_0 \leq \max(T_1, T_2) \tag{48}$$

vilket är naturligt: sluttemperaturen är någonstans mellan de två utgångstemperaturerna.

Exempel:

$$M_1 = M_2; \quad c_v^1 = c_v^2 \tag{49}$$

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2); \tag{50}$$

$$\Delta S = M c_v \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} \tag{51}$$

$$= M c_v \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \tag{52}$$

$$= M c_v \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{(T_1 + T_2)^2 - (T_1 - T_2)^2} \tag{53}$$

$$= M c_v \ln \left\{ \frac{1}{1 - (\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2})^2} \right\} \geq 0 \tag{54}$$

för att kvoten är garanterat ≥ 1 och logaritmen därav ≥ 0. Alltså är entropiförändringen i temperaturutjämningen alltid positiv (vilket ju är bra för annars skulle vi bryta mot II grundlagen...)

III.2. Termodynamiska potentialer

Enligt den andra grundlagen i differentialform gäller för reversibla processer

$$dE = TdS - PdV \tag{55}$$

Energin är en funktion av S och V

$\boxed{dE = 0 \text{ för isochoriska processer } (dV = 0) \text{ i termiskt isolerade system } (dQ = TdS = 0).}$

Vi ser nu på hur man kan definiera andra termodynamiska variabler än energin. Dessa visar sig vara nyttiga i andra typers processer än den ovannämnda $dV = dQ = 0$.

Entalpi: $H(S, P)$

Definiera

$$\boxed{H = E + PV}. \tag{56}$$

Då fås

$$dH = dE + PdV + VdP \tag{57}$$

$$= TdS - PdV + PdV + VdP \tag{58}$$

eller alltså

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \tag{59}$$

$$T = (\frac{\partial H}{\partial S})_P, \quad V = (\frac{\partial H}{\partial P})_S \tag{60}$$

$$C_V = (\frac{dQ}{dT})_V = (\frac{\partial E}{\partial T})_V \tag{61}$$

$$C_P = (\frac{\partial Q}{dT})_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P \tag{62}$$

Alltså:

$\boxed{dH = 0 \text{ för isobariska processer } (dP = 0) \text{ i termiskt isolerade system } (dQ = TdS = 0).}$

Både den inre energin och entalpin är obekväma funktioner i det att de beror av entropin som inte är en "mätbar" storhet. Det är bekvämt att definiera två potentialfunktioner som inte beror av

entropin utan i stället av temperaturen:

Fri energi (Helmholtz fria energi): $\boxed{F \equiv E - TS}$

$$dF = dE - TdS - SdT \tag{63}$$

$$= -SdT - PdV. \tag{64}$$

$$F = F(T, V) \tag{65}$$

$$\boxed{dF = -SdT - PdV} \tag{66}$$

$$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V \tag{67}$$

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T. \tag{68}$$

Gibbs potential: $\boxed{G \equiv F + PV}$

$$dG = -SdT - PdV + PdV + VdP \tag{69}$$

$$\boxed{dG = SdT + VdP} \tag{70}$$

$$G = G(T, P) \tag{71}$$

Gibbs potential beror enbart av de intensiva storheterna T och P.

Den fria energin är speciellt bekväm att arbeta med då dess ena partiella derivata ger entropin och den andra tillståndsekvationen:

$$P = P(V, T), \tag{72}$$

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T, \qquad S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V \tag{73}$$

Om den fria energin är känd kan den inre energin E beräknas från

$$E = F + TS = F - T(\frac{\partial F}{\partial T})_V \tag{74}$$

$$= -T^2[\frac{\partial}{\partial T}(\frac{F}{T})]_V \tag{75}$$

Med hjälp av den fria energin är det lätt att bevisa att en idealgas energi blott beror av temperaturen och inte av andra variabler:

$$PV = Nk_BT \Longrightarrow P = \frac{Nk_BT}{V} = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T \tag{76}$$

Vi multiplicerar båda ledena med dV och integrerar:

$$\int_{V_0}^{V} -(\frac{\partial F}{\partial V})_T dV = \int_{V_0}^{V} \frac{Nk_BT}{V} dV \tag{77}$$

Med integrering fås

$$F(V,T) - F(V_0,T) = -NkT \int_{V_0}^{V} \frac{dV'}{V'} = -NkT \ln \frac{V}{V_0} \tag{78}$$

eller därmed

$$F(V,T) = -NkT \ln \frac{V}{V_0} + f(T) \tag{79}$$

där $f(T) = F(V_0,T)$ är någon obestämd funktion av temperaturen (vi ignorerar det mindre viktiga beroendet på den konstanta utgångsvolymen V_0).

Härifrån kan vi nu med hjälp av ekvation 67 få

$$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = +Nk_B \ln \frac{V}{V_0} - \frac{df(T)}{dT} \tag{80}$$

och alltså för

$$E = F + TS = -NkT \ln \frac{V}{V_0} + f(T) + T\left[Nk_B \ln \frac{V}{V_0} - \frac{df(T)}{dT}\right] = f(T) - T\frac{df(T)}{dT} \tag{81}$$

$$\text{m.a.o. är} \quad E = E(T) \quad \text{och} \tag{82}$$

$$C_V = C_V(T) = \frac{dE}{dT} \Longrightarrow \text{inget volymberoende!} \tag{83}$$

Utgående från de fyra termodynamiska potentialerna E, H, F och G kan man härleda följande **Maxwell's ekvationer**:

$$dE \quad = TdS - PdV \Rightarrow \quad (\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial P}{\partial S})_V \tag{84}$$

$$dH \quad = TdS + VdP \Rightarrow \quad (\frac{\partial T}{\partial P})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_P \tag{85}$$

$$dF \quad = -SdT - PdV \Rightarrow \quad (\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V \tag{86}$$

$$dG \quad = -SdT + VdP \Rightarrow \quad (\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P \tag{87}$$

$$\tag{88}$$

Dessa härleds med samma trick om att ta andra derivatan åt båda hållen som användes redan

tidigare. T.ex.:

$$dF = -SdT - PdV \tag{89}$$

$$\Longrightarrow S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V, \quad P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T. \tag{90}$$

Därmed å ena sidan:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial F}{\partial V}) = \frac{\partial}{\partial T}(-P) \tag{91}$$

men också:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial F}{\partial T}) = \frac{\partial}{\partial V}(-S) \tag{92}$$

$$\Longrightarrow (\frac{\partial P}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T \tag{93}$$

vilket alltså är Maxwell-relationen ekv. 85.

III.2.0.1. Den fysikaliska betydelsen av F och G

Den I grundlagen innebär att

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt} \tag{94}$$

som då $dQ = dE + PdV$ också kan ges i formen

$$\frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt} < T\frac{dS}{dt} \tag{95}$$

Betrakta en isotermisk process vid konstant volym:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{d}{dt}(E - TS) = \frac{dE}{dt} - T\frac{dS}{dt} < 0 \tag{96}$$

dvs. F minskar:

I en irreversibel isotermisk process vid konstant volym kan den fria energin endast minska!

I jämvikt gäller att

$$F = \min! \tag{97}$$

I mekaniken är jämviktstillståndet det tillstånd som leder till den minsta energin! I termodynamiska system där temperaturen bevaras är det alltså inte energin, utan fria energin som minimeras.

Å andra sidan gäller för processer vid konstant P och T att

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d}{dt}(E - TS + PV) \tag{98}$$

$$= \frac{dE}{dt} - T\frac{dS}{dt} + P\frac{dV}{dt} < 0 \tag{99}$$

$$\Rightarrow \frac{dG}{dt} < 0 \tag{100}$$

I jämvikt gäller G (T,P) = min!

III.2.0.2. Beteckning av ensemblen

Vi introducerar nu ett behändigt sätt att beteckna ett hurdant termodynamiskt system ("ensemble") man jobbar med. I alla exempel ovan har vi antagit att partikelantalet N bevaras. Utöver det behandlade vi t.ex. för F fallet där V och T bevarades. För att beskriva ett sådant system kan

man för enkelhets skull tala om ett NVT-system eller en NVT-ensemble. Denna kallas också av historiska orsaker för den kanoniska ensemblen.

Resultaten ovan samt benämningen av ensemblena kan sammanfattas på följande sätt:

Ensemblens beteckning	Karakteristiskt beteende	Benämning
NVE	Entropin S maximeras	Mikrokanonisk
NVT	Fria energin F minimeras	Kanonisk
NPT	Gibbs potential G minimeras	Isotermisk-isobarisk

III.3. Bestämning av termodynamiska storheter från tillståndsekvationen

Tillståndsekvationen är det funktionella sambandet mellan tre termodynamiska variabler för system i jämvikt:

$$f(P, V, T) = 0 \tag{101}$$

eller

$$P = P(V, T) \tag{102}$$

T.ex. för idealgasen gäller att $PV = NkT$.

Bestämning av det specifika värmet utgående från tillståndsekvationen: Vi antar att $P = P(V, T)$ är en känd funktion.

$$C_V = (\frac{dQ}{dT})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V \tag{103}$$

Därmed är

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \tag{104}$$

och vidare då

$$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V \tag{105}$$

är

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = -T\frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}(\frac{\partial F}{\partial V})_T \tag{106}$$

Men å andra sidan är

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T \tag{107}$$

och alltså

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V}) = +T\frac{\partial^2}{\partial T^2}P = T(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V \tag{108}$$

som ju kan bestämmas ur tillståndsekvationen!

Med integrering fås

$$C_V(V,T) = \underbrace{C_V(V_0,T)}_{\text{obestämd funktion av temperaturen!}} + T\int_{V_0}^{V} dV'(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_{V'} \tag{109}$$

Tillståndsekvationen bestämmer det specifika värmets volymberoende!

Exempel: idealgas

$$P = \frac{Nk_BT}{V} \Rightarrow (\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V = 0 \tag{110}$$

$$\Rightarrow C_V(V,T) = C_V(V_0,T) \tag{111}$$

obestämd funktion av T (!) (men inte t.ex. V).

Exempel

Bestäm alla termodynamiska storheter för ett ämne vars entropi är

$$S = N\frac{V_0}{V}\left(\frac{T}{T_0}\right)^a \quad V_0, T_0 = \text{ kända konstanter} \tag{112}$$

Vidare gäller för ämnet att arbetet utfört vid utvidgning från V_0 till V är

$$W = NT_0 \ln \frac{V}{V_0} \tag{113}$$

Det räcker att beräkna en enda termodynamisk potential då ur den ämnets alla termodynamiska storheter kan bestämnas.

Vi använder oss av

$$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = N\frac{V_0}{V}\left(\frac{T}{T_0}\right)^a \tag{114}$$

och löser därifrån

$$F = -N\frac{V_0}{V}\int^T dT' \left(\frac{T'}{T_0}\right)^a + \underbrace{f(V)}_{\text{obestämd funktion av } V} \tag{115}$$

$$= -N\frac{V_0}{V}\frac{T_0}{a+1}(\frac{T}{T_0})^{a+1} + f(V). \tag{116}$$

Nu kan vi beräkna trycket med

$$P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T = \frac{df(V)}{dV} - \frac{V_0}{V^2}\frac{T_0}{a+1}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} \tag{117}$$

och därmed

$$P(T_0) = -\frac{df}{dV} - N\frac{V_0}{V^2}\frac{T_0}{a+1} \tag{118}$$

För arbetet gäller $dW = PdV$ och därmed bör det vid $T = T_0$ gälla att

$$W(T_0) = \underbrace{NT_0 \ln\frac{V}{V_0}}_{\equiv A} = \int_{V_0}^{V} dV P(V, T_0) \tag{119}$$

$$= + \int_{V_0}^{V} dV \left[-\frac{df}{dV} - N\frac{V_0}{V^2}\frac{T_0}{a+1}\right] \tag{120}$$

$$= -f(V) + f(V_0) + NV_0\frac{T_0}{a+1}\left[\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right] \tag{121}$$

Genom att kombinera den sista raden med uttrycket A, multiplicera in V_0 och dela upp logaritmen

$\ln(V/V_0)$ ser vi att

$$f(V) - f(V_0) = \frac{NT_0}{a+1}\left[\frac{V_0}{V} - 1\right] - NT_0 \ln V + NT_0 \ln V_0. \tag{122}$$

Genom att lämna bort de konstanta termerna som ju inte kan påverka $f(V)$ fås

$$f(V) = \frac{NT_0}{a+1}\frac{V_0}{V} - NT_0 \ln V; \tag{123}$$

Nu har vi alltså bestämt den otrevliga "obestämda" f!

Genom att sätta in detta resultat för f i ekv. 116 fås

$$F = -N\frac{V_0}{V}\frac{T_0}{a+1}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} + \frac{NT_0}{a+1}\frac{V_0}{V} - NT_0 \ln V \tag{124}$$

$$= -NT_0\left\{\frac{V_0}{V}\frac{1}{a+1}\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} - 1\right] + \ln V\right\} \tag{125}$$

och slutligen kan vi bestämma trycket utan någon obekant faktor:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = +NT_0 \left\{ -\frac{V_0}{V^2} \frac{1}{a+1} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{a+1} - 1 \right] + \frac{1}{V} \right\} \tag{126}$$

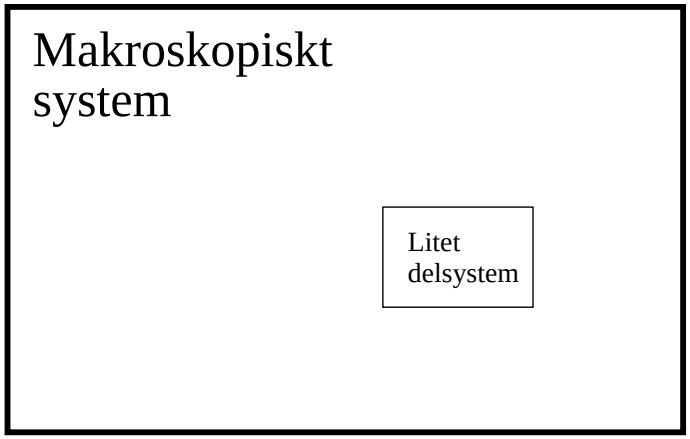
$$= \frac{NT_0}{V} \left\{ 1 + \frac{1}{a+1} \frac{V_0}{V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{a+1} \right] \right\} \tag{127}$$

III.4. Termodynamikens III grundlag

Termodynamikens III grundlag (Nernst's teorem) är

$$S \Longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \tag{128}$$

vilket kan bevisas med följande betraktelse.



$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}; \quad E_r = E_0, E_1, E_2, \ldots \tag{129}$$

E_0: systemets lägsta energitillstånd

"grundtillståndet", alltid > 0 p.g.a kvantmekanik

Sannolikheten att vi befinner oss i ett exiterat tillstånd $r > 0$ är

$$\frac{p_{r>0}}{p_0} = \frac{e^{-\beta E_r}}{e^{-\beta E_0}} = e^{-\beta(E_r - E_0)} \tag{130}$$

$$= e^{-(E_r - E_0)/kT} \tag{131}$$

$$\longrightarrow 0 \text{ då } T \to 0 \tag{132}$$

Vi har

$$\sum_{r=0}^{\infty} p_r = 1 = p_0 + p_1 + \ldots + \ldots = p_0[1 + \frac{p_1}{p_0} + \frac{p_2}{p_0} + \ldots] \tag{133}$$

och ser därmed att $p_0 = 1$ vid $T = 0$

För entropin gäller (jämför kapitel 2.2)

$$S = -k \sum_r p_r \ln p_r \longrightarrow -k p_0 \ln p_0 \text{ då } T \to 0 \tag{134}$$

I.o.m. att $p_0 = 1$ vid $T = 0$ och att $\ln 1 = 0$ får vi alltså:

$$S = 0 \quad \text{vid} \quad T = 0 \tag{135}$$

vilket bevisar den III grundlagen.

För reversibla processer gäller

$$TdS = dQ; \tag{136}$$

Alltså fås

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \tag{137}$$

$$S_2(V, T_2) = S(V, T_1) + \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{C_V(T)}{T} \tag{138}$$

och då

$$T_1 \to 0 \tag{139}$$

fås med den III grundlagen:

$$S(V, T) = \int_0^T dT' \frac{C_V(T', V)}{T'}. \tag{140}$$

Integralen går mot noll vid $T \to 0$ förutsatt att integranden inte är singulär; antag att vid $T \to 0$

$$C_V \propto T^\alpha \tag{141}$$

Då är

$$S(V,T) \propto \int_0^T dT' T'^{(\alpha-1)} \tag{142}$$

$$\propto \frac{1}{\alpha} \Big/_0^T T^\alpha \propto T^\alpha - \underbrace{0^\alpha}_{0 \text{ om } \alpha>0} \tag{143}$$

dvs. $C_V \propto S$ om α är ett positivt tal. Därmed gäller att även C_V går mot 0 då $T \to 0$.

T.ex. i den kvantmekaniska beskrivningen av paramagnetism för ett spinn-$\frac{1}{2}$-system (kapitel 2.5) härledde vi att

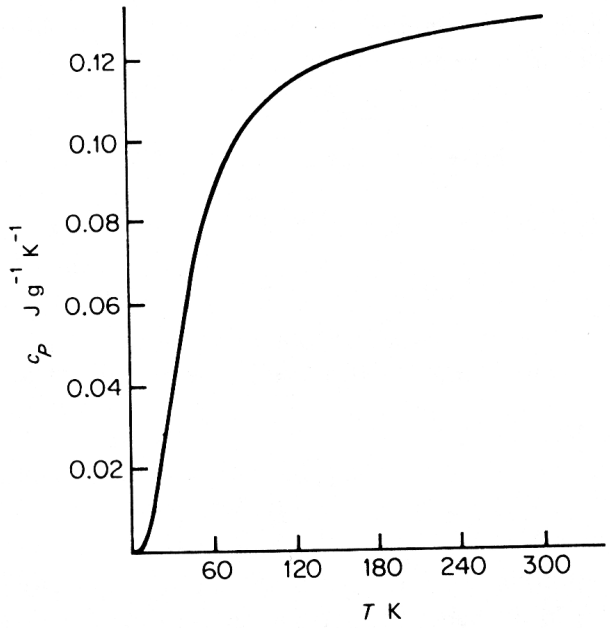
$$C_V \propto \frac{1}{T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{1}{T}} \to 0 \tag{144}$$

vilket uppfyller detta krav. Däremot gjorde den klassiska härledningen (kapitel 2.4) det inte!

Detta anknyter till en mycket generell trend i fysiken: trots att kvantmekaniska fenomen är sällan

direkt observerbara vid rumstemperatur, blir de det förr eller senare när man närmar sig 0 K. Den rent klassiska härledningen förbiser detta, och gäller därför inte vid låga temperaturer.

Detta har också verifierats experimentellt: (Fig. 4.6 i Mandl)



Volymutvidgningskoefficienten

Volymutvidgningskoefficienten i tre dimensioner definieras som

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P. \tag{145}$$

Vi kan nu använda oss av Maxwell's fjärde relation (ekv. 87):

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P \tag{146}$$

och skriva om detta som

$$\alpha = -\frac{1}{V}(\frac{\partial S}{\partial P})_T \tag{147}$$

Vi kan nu skriva ut detta som ett gränsvärde med hjälp av derivatans definition:

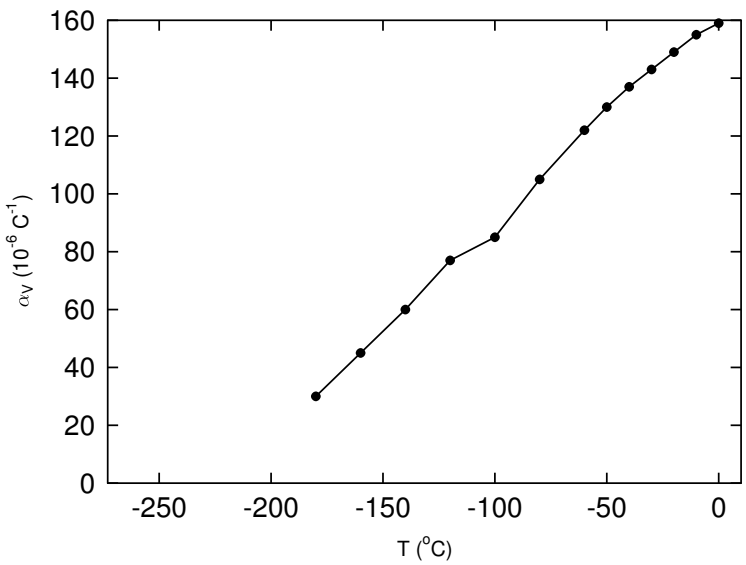
$$\alpha = -\frac{1}{V}\lim_{P_1 \to P_2} \frac{S(P_2, T) - S(P_1, T)}{P_2 - P_1} \tag{148}$$

och ser att p.g.a. den III grundlagen gäller

$$\alpha \longrightarrow -\frac{1}{V}\lim_{P_2 - P_1} \frac{0 - 0}{P_2 - P_1} = 0 \text{ då } T \to 0 \tag{149}$$

Den III grundlagen implicerar att volymutvidgningskoefficienten är 0 vid $T = 0$.

Detta gäller också experimentellt, här är data för is (källa: CRC 82nd edition 6-7):



Vi kommer till nästa att se att den III lagen även leder till att absoluta nollpunkten aldrig kan nås.

III.5. Adiabatisk demagnetisering

Adiabatisk demagnetisering är en metod med vilken man kan nå mycket låga temperaturer.

Vi betraktar igen ett paramagnetiskt spinn-$\frac{1}{2}$-system för vilken vi tidigare på denna kurs härlett följande entropi:

$$S = Nk_B \left\{ \ln \left[2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} \right] - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \right\} \tag{150}$$

Genom att använda tanh-funktionernas exponentdefinitioner kan man skriva

$$\cosh \frac{\mu B}{k_B T} = \frac{1}{2} e^{\mu B / k_B T} \left\{ 1 + e^{-2\mu B / k_B T} \right\} \tag{151}$$

$$\tanh \frac{\mu B}{k_B T} = \frac{1 - e^{-2\mu B / k_B T}}{1 + e^{-2\mu B / k_B T}} \tag{152}$$

Vi vill nu se på gränsvärdena för höga och låga T för att få formen på kurvan. Vi härledde tidigare (kapitel II.5) att då $T \to \infty \Longrightarrow S \to Nk_b \ln 2$.

Då

$$T \to 0 \tag{153}$$

blir

$$\tanh \frac{\mu B}{k_B T} \simeq \frac{1 - e^{-2\mu B/k_B T}}{1 + e^{-2\mu B/k_B T}} \approx 1 - 2e^{-2\mu B/k_B T} \tag{154}$$

och därmed

$$S \to Nk \left\{ \ln \left[e^{\mu B/k_B T} (1 + e^{-2\mu B/k_B T}) \right] - \frac{\mu B}{k_B T} (1 - 2e^{-2\mu B/k_B T}) \right\} \tag{155}$$

$$= Nk_B \left\{ \frac{\mu B}{k_B T} + \ln \left[1 + e^{-2\mu B/k_B T} \right] - \frac{\mu B}{k_B T} + 2\frac{\mu B}{k_B T} e^{-2\mu B/k_B T}) \right\} \tag{156}$$

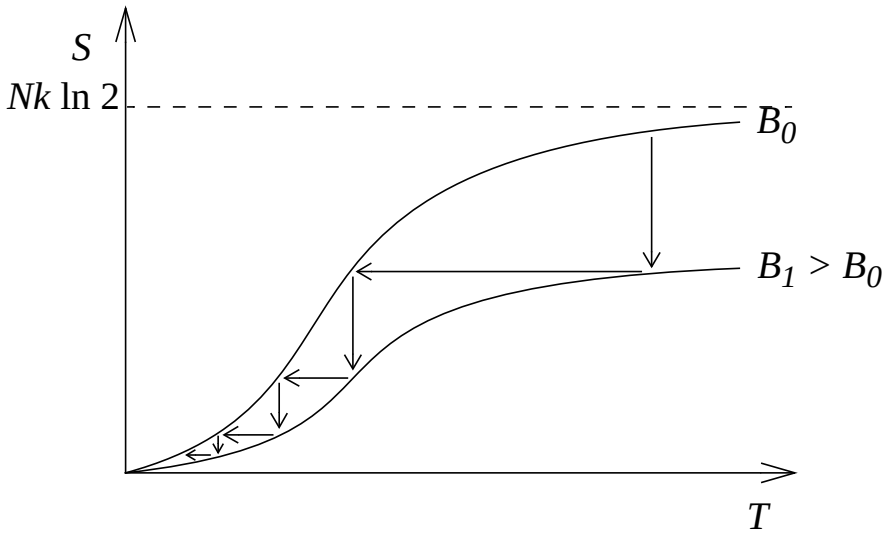
$$\approx Nk_B \left\{ \frac{\mu B}{k_B T} + e^{-2\mu B/k_B T} - \frac{\mu B}{k_B T} + 2\frac{\mu B}{k_B T} e^{-2\mu B/k_B T}) \right\} \tag{157}$$

där vi för den andra termen använt oss av $\ln(1+x) \approx x$. Detta är vidare

$$= N k_B e^{-2\mu B/k_B T} \left\{ 1 + 2\frac{\mu B}{k_B T} \right\} \tag{158}$$

För att en exponent dominerar över ett polynom i ett gränsvärde, bör detta $\longrightarrow 0$ då $T \longrightarrow 0$, som väntat ur III grundlagen.

Nerkylning av spinnsystemet i ett paramagnetisk salt kan nu åstadkommas med hjälp av en tvåstegsprocess:



vertikala stegen:

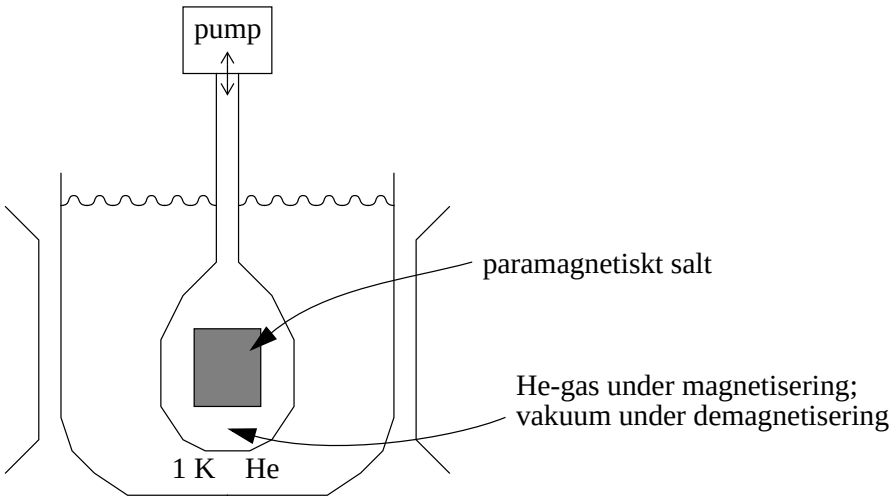
1) isotermisk magnetisering: $B_0 \longrightarrow B_1$ Detta ökar på ordningen och alltså minskar på entropin i systemet.

horisontella stegen:

2) adiabatisk demagnetisering (under termisk isolering). För att $S =$ konstant bör $B/T =$ konstant och alltså T sjunka då B sjunker.

Den III grundlagen kräver att entropikurvorna går mot 0 då T går mot 0. Här ser vi också varför den III grundlagen leder till att $T = 0$ aldrig kan nås: det skulle ju kräva oändligt många steg i schemat ovan. Om III grundlagen inte skulle gälla, vore det ju möjligt att kurvorna $S(T)$ är högre än noll vid $T = 0$, och då skulle ett ändligt antal steg räcka för att nå $T = 0$.

För att åstadkomma detta i praktiken kan man använda en anordning av följande typ:



Nu kan vi ännu se på hur mycket nerkylning man kan åstadkomma i ett steg.

Under adiabatisk demagnetisering $S =$ konst. Vi härledde just

$$S = N k_B e^{-2\mu B/k_B T} \left\{ 1 + 2\frac{\mu B}{k_B T} \right\} \tag{159}$$

så för att S skall vara konstant bör argumentet i ekvationen ovan

$$\frac{\mu B}{k_B T} = \text{ konstant } \Longrightarrow \frac{B}{T} = \text{ konstant} \tag{160}$$

Alltså fås stegenas längd på T-skalan att vara

$$\frac{B_0}{T_0} = \frac{B_1}{T_1} \Longrightarrow T_1 = T_0 \frac{B_0}{B_1} \tag{161}$$

Om vi har t.ex. B_1 yttre fält $\sim$ 10kG och B_0 residualfält $\sim$ 100G fås att temperaturen kan sjunka med 2 storleksordningar under ett processsteg!

För elektron-paramagnetism kan man komma till milli-kelvin-området medan med kärnmagnetisk demagnetisering kan man komma till temperaturer $\rightarrow 10^{-10} K$!

III.5.1. Magnetiseringens temperaturderivata

Arbete utfört vid ökningen av ett systems magnetiska moment $m \rightarrow m + dm$ ($m = VM =$ magnetiseringen)

$$dW = -Bdm \tag{162}$$

Alltså systemets energi minskar och arbetet är negativt!

$$dW = -BVdM \tag{163}$$

Nu måste vi i I grundlagen ta med magnetiseringstermen för dW:

$$dE = dQ - dW = TdS - PdV + BVdM \tag{164}$$

$$= TdS - PdV + \mu_0 HVdM \tag{165}$$

Här är pdV volymförändring och $HVdM$ magnetiseringsförändring. På liknande sätt är Gibbs potential:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_0 HVdM \tag{166}$$

Vi kan också definiera en ny potential G_M:

$$G = G(T, P, M) \tag{167}$$

$$G_M = G(T, P, H) \equiv G - \mu_0 HVM \tag{168}$$

$$dG_M = dG - \mu_0 HVdM - \mu_0 dH\, MV \tag{169}$$

Genom att sätta in uttrycket för dG från ovan fås

$$dG_M = -SdT + VdP - \mu_0 MVdH \tag{170}$$

Från detta uttryck kan vi härleda en ny Maxwell-relation:

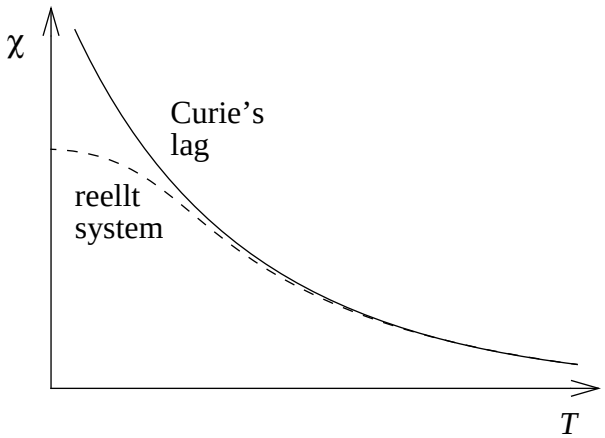
$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} = \frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} \tag{171}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}(-\mu_0 MV) = \frac{\partial}{\partial H}(-S) \tag{172}$$

$$\text{dvs.} \quad (\frac{\partial S}{\partial H})_{T,P} = \mu_0 V (\frac{\partial M}{\partial T})_{H,P} \tag{173}$$

$$\text{dvs.} \qquad (\frac{\partial M}{\partial T})_H = \frac{1}{\mu_o V}(\frac{\partial S}{\partial H})_T \longrightarrow 0 \text{ då } T \to 0 \tag{174}$$

p.g.a. den III grundlagen.



Om vi istället använder Curie's (empiriska) lag

$$M \sim \frac{C}{T} H; \;\; \chi \sim \frac{C}{T} \tag{175}$$

skulle

$$\frac{dM}{dT} \sim -\frac{CH}{T^2} \to -\infty \;\; \text{då} \;\; T \to 0 \tag{176}$$

vilket är inkonsekvent med det förra resultatet.

Alltså kan Curie's lag omöjligtvis gälla nära den absoluta nollpunkten.

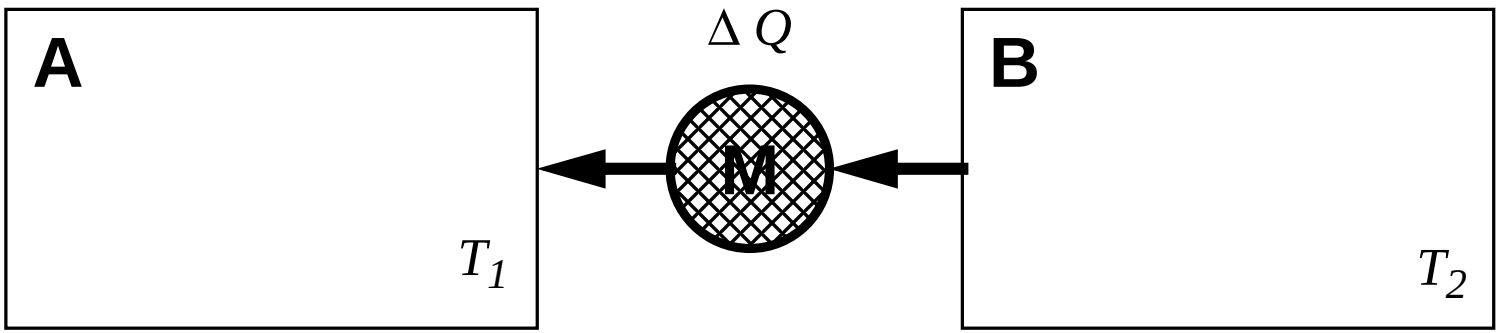
III.6. Klassiska versioner av den II grundlagen

Den statistiska formen för den II grundlagen lyder:

> Entropin i ett termiskt isolerat system kan inte minska. I jämvikt intar entropin sitt maximala värde

I den klassiska termodynamiken formulerades den II grundlagen på ett antal alternativa sätt.

> **Clausius version**: Värme kan inte av sig själv övergå från en kallare till en varmare kropp.



Detta kan vi visa på följande sätt: Betrakta övergång av värme från ett kallare system T_2 till T_1:

$$T_2 < T_1 \tag{177}$$

Då är

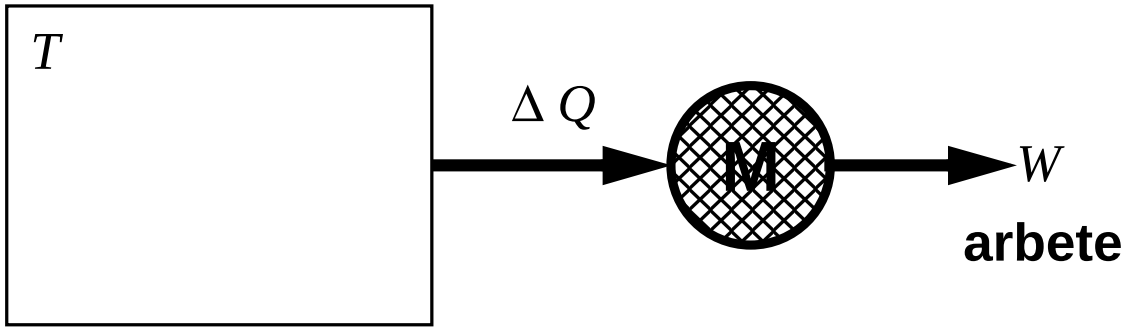
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_1} - \frac{\Delta Q}{T_2} \tag{178}$$

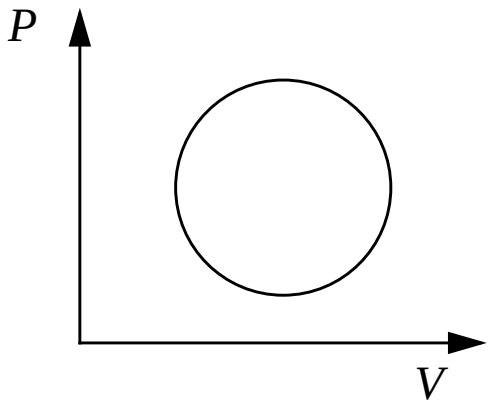
$$= \Delta Q \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] < 0 \text{ om } T_2 < T_1 \text{ och } \Delta Q > 0. \tag{179}$$

Motsatsen till Clausius version strider alltså mot den statistiska versionen $\Delta S \geq 0$.

Kelvin's version: Ingen process vars enda resultat är omvandling av värmeenergi till arbete är möjlig.

Alltså säger detta att följande typ av maskin är omöjlig:





Process där värme $\longrightarrow W$

Då detta system har den enda effekten att värme blir energi, måste maskinen vara tillbaks i sitt utgångstillstånd efter varje operationscykel.

Systemets tillstånd förblir oförändrat, mao är $\Delta S = 0$ i maskinen.

Den totala entropieffekten är då helt enkelt

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \tag{180}$$

som strider mot den statistiska versionen!

Kelvin's version uttrycks ofta i formen

> Evighetsmaskiner av klass II är omöjliga.

En **evighetsmaskin av klass I** är en maskin som producerar arbete utan tillförsel eller förbrukning av energi.

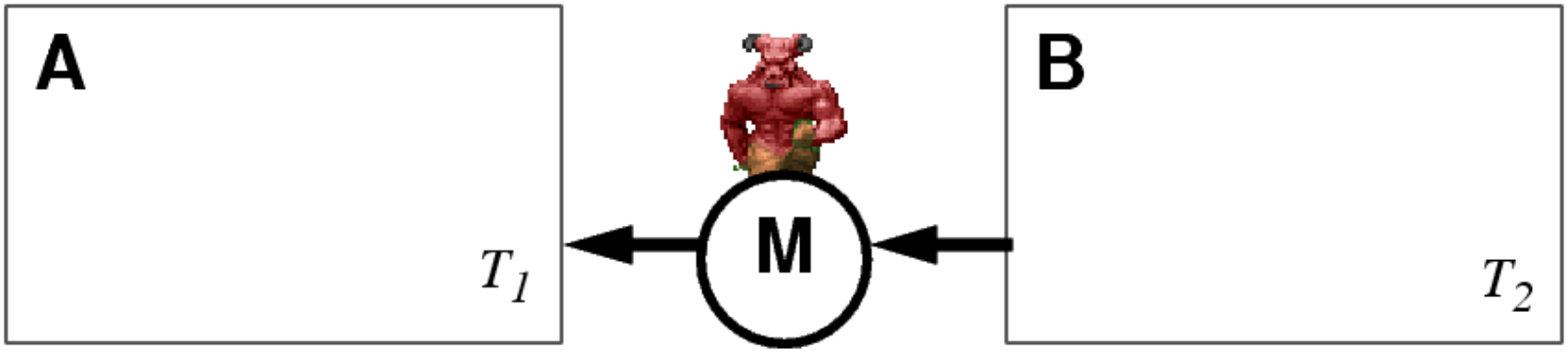
En **evighetsmaskin av klass II** är en maskin som utan tillförsel av mekanisk energi omvandlar värmeenergi till arbete.

Trots att vi nu alltså under denna kurs redan nu sett att en mycket välgrundad (både matematiskt och fysikaliskt) teori förklarar varför evighetsmaskiner inte går att tillverka, hindrar det som bekant inte människor från att försöka...

III.6.1. Maxwells demon

[Paakkaris bok; http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Maxwells+demon]

Maxwell gjorde 1871 ett intressant tankeexperiment. Han sade att man kunde tänka sig att man som 'maskinen' i Clausius system skulle kunde ha en 'demon' som betraktar gaspartiklarna i den kallare kroppen, och öppnar väggen mellan del 2 och del 1 då en av de *hetare* partiklarna i del 2 är på väg mot del 1, eller en av de kallare i del 1 är på väg mot del 2. Då skulle ju så småningom de hetaste partiklarna från del 2 gå över till del 1, och del 2 kylas ner samt del 1 hettas upp.



Maxwells demon skulle alltså bryta ner termodynamikens II grundlag!

Det är lätt att argumentera kvalitativt att detta inte är möjligt utan verkligen övernaturliga demoner.

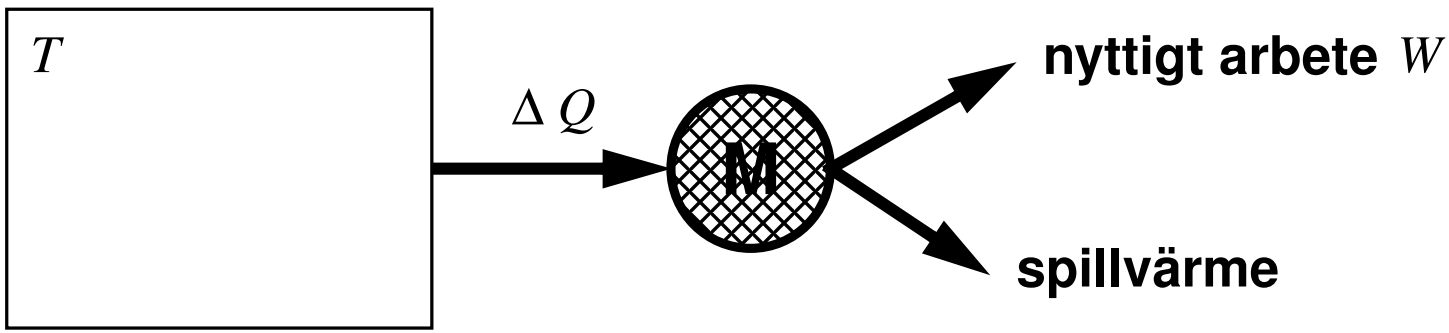
Demonen måst ju på något sätt detektera de inkommande partiklarna samt öppna luckan, vilket är en arbetsprocess och skapar alltså oordning.

Men det verkliga beviset för varför Maxwells demon inte fungerar framfördes först 1929 av Leo Szilard, och är litet mera subtil. Han visade att förutom att demonen måste detektera partiklarna, måste den också spara information om vad den håller på med. Denna information har ett samband med entropi och dess balans visar att entropin trots allt måste öka.

En intressant tilläggspoäng är dock att det är fullt möjligt att ha delar av ett större system som fungerar som Maxwells demoner och minskar entropin i ett delsystem (men hela systemets entropi ökar givetvis). T.ex. jonkanalerna i celler kan anses fungera på detta sätt.

III.7. Värme- och kylmaskiner

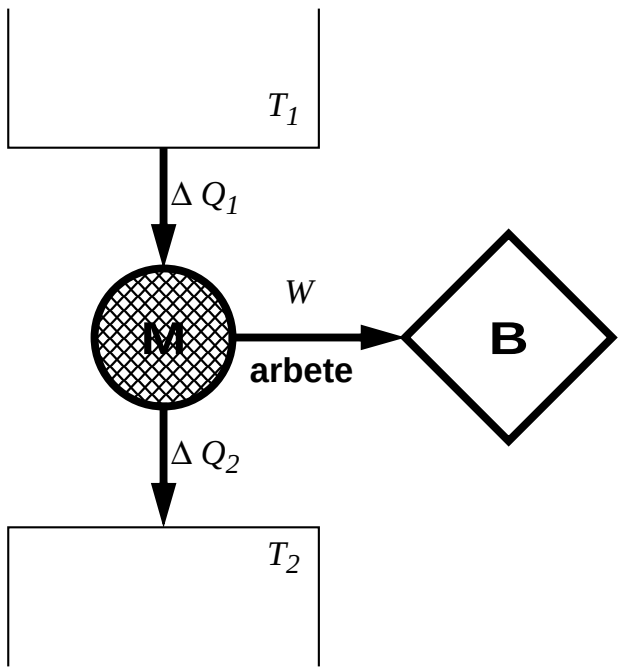
En reell värmemaskin producerar enligt Kelvin's version av den II grundlagen alltid vid sidan om nyttigt arbete spillvärme.



III.7.1. Carnotmaskinen

En speciellt enkel abstrakt värmemaskin "upptänktes" år 1824 av Carnot. Maskinen fungerar mellan två temperaturnivåer T_1 och T_2 ($T_1 < T_2$):

Schematisk beskrivning av Carnot-maskinen:



Maskinen genomlöper en cyklisk process. I varje cykel tas en värmemängd Q_1 från nivån T_1 varav en del W uttas i form av nyttigt arbete. Resten $Q_2 = Q_1 - W$ avges i form av spillvärme till nivån T_2.

Entropiförändring per cykel:

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \qquad (181)$$

minskning i T_1 ökning i T_2

Denna maskin uppfyller alltså den II grundlagen ty $\Delta S \geq 0$.

Maskinens **verkningsgrad** η är

$$\boxed{\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{nyttigt arbete}}{\text{tillförd värmeenergi}}} \tag{182}$$

$\eta = 1$ skulle representera en "evighetsmaskin av klass II" och är utesluten pga den II grundlagen.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{183}$$

$$\Delta S \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \tag{184}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \tag{185}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{186}$$

likheten gäller om processen är reversibel.

För en idealisk reversibel Carnotmaskin vore $\eta = 1$ om $T_2 = 0$. Men den III grundlagen förbjuder $T = 0$ så inte ens detta bryter den II grundlagen.

Ex. $T_1 = 100^o C$, $T_2 = 0^o C$:

$$\longrightarrow \eta = 1 - \tfrac{273}{373} = 0.27 \quad (27\%)$$

Översaturerade ångmaskiner kunde ha t.ex.

$$T_1 = 500^o C \tag{187}$$

$$T_2 = 0^o C \tag{188}$$

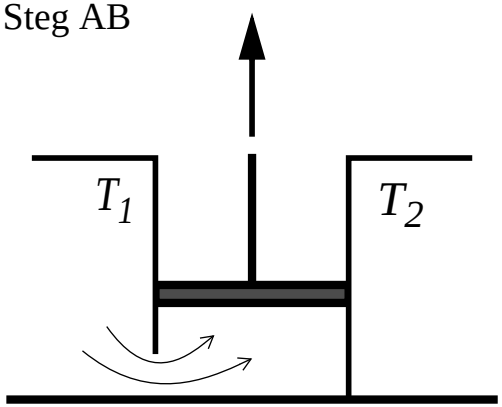
$$\eta = 1 - \frac{273}{273 + 500} \simeq 0.65 \quad (65\%) \tag{189}$$

Reella ångmaskiner har $\eta \sim 0.3$.

En idealisk Carnotmaskin arbetar i en sluten reversibel cykel så att $\Delta S = 0$.

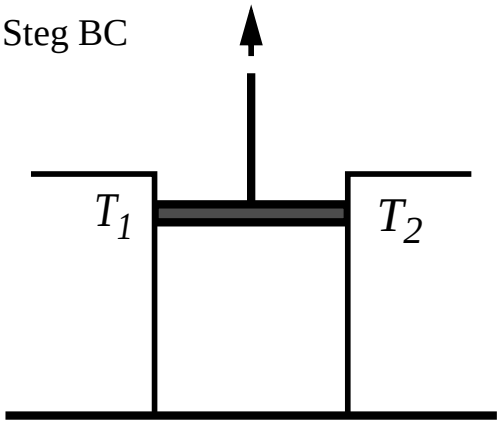
III.7.1.1. Processsteg i en Carnotmaskin

Steg AB



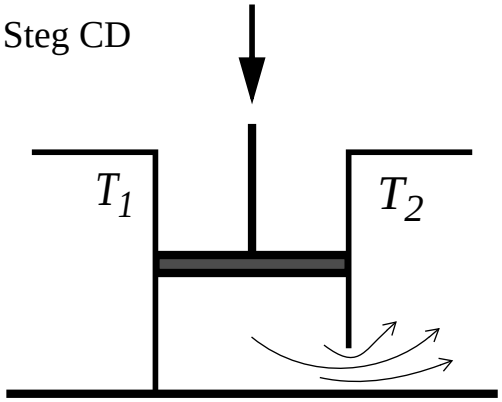
intag av het gas

Steg BC



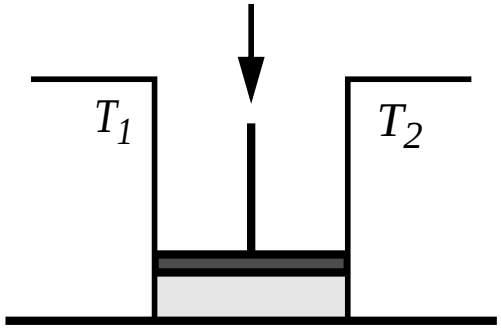
snabb expansion och nedkylning

Steg CD

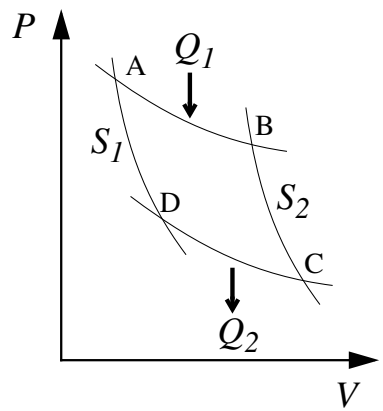


utdrivning av gas

Steg DA



snabb upphettning av återstoden

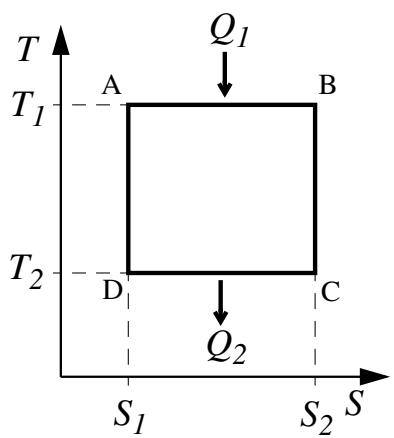


AB: isotermisk utvidgning

BC: isentropisk utvidgning

CD: isotermisk kompression

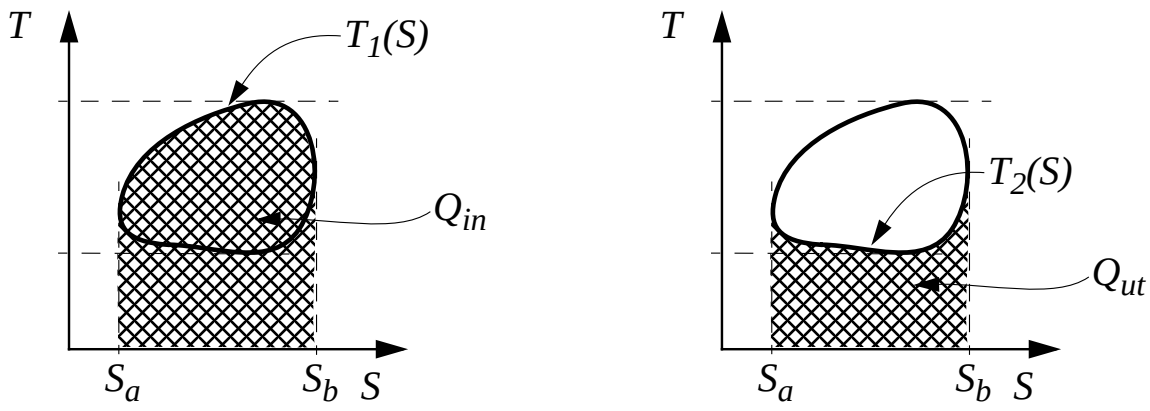
DA: isentropisk kompression



AB: $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$

CD: $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$

Mera allmänt kan processstegena i en icke-idealisk värmemaskin beskrivas schematiskt i ett TS-diagram som



Värmeflödena kan beräknas som

$$dQ = TdS \tag{190}$$

$$Q_{in} = \int_{S_a}^{S_b} T_1(S)dS \tag{191}$$

$$Q_{ut} = \int_{S_a}^{S_b} T_2(S)dS \tag{192}$$

Carnotmaskinen har det högsta möjliga värdena: $Q_{in,max}$ och $Q_{ut,min}$ och därmed verkningsgraden

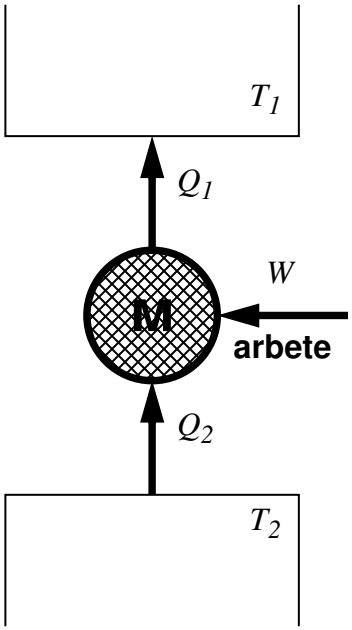
$$\eta_c = \frac{Q_{in,max} - Q_{ut,min}}{Q_{in,max}} = 1 - \frac{Q_{ut,min}}{Q_{in,max}} \tag{193}$$

En godtycklig reversibel maskin har

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ut,min} + B}{Q_{in,max} - A} < 1 - \frac{Q_{ut,min}}{Q_{in,max}} \tag{194}$$

där A och B är positiva konstanter som beskriver icke-idealismen.

III.7.2. Kylmaskiner



En kylmaskin är en värmemaskin driven i omvänd riktning: Q_2 absorberas från en lägre temperaturnivå med insats av arbete W och summaenergin avges till den högre temperaturnivån.

Nu mäter vi verkningsgraden så att den beskriver hur effektivt nerkylningen sker för arbete som sätts in:

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{\text{värme ut}}{\text{arbete in}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} \tag{195}$$

Då detta fortfarande är en Carnotmaskin gäller ekvation 185

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \tag{196}$$

fortfarande. Om man använder likhetstecknet (idealisk Carnot-maskin) får man för verkningsgraden

$$\eta = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \longrightarrow \infty \text{ då } T_1 \rightarrow T_2 \tag{197}$$

Kylskåp (idealiserat som en Carnotmaskin)

$$T_2 = -3^oC = 270K \tag{198}$$

$$T_1 = +20^oC = 293K \tag{199}$$

$$\eta = \frac{1}{\frac{293}{270} - 1} = \frac{1}{\frac{270+23}{270} - 1} = \frac{270}{23} \simeq 12(!) \tag{200}$$

Kylskåp är **billiga** i drift (!)

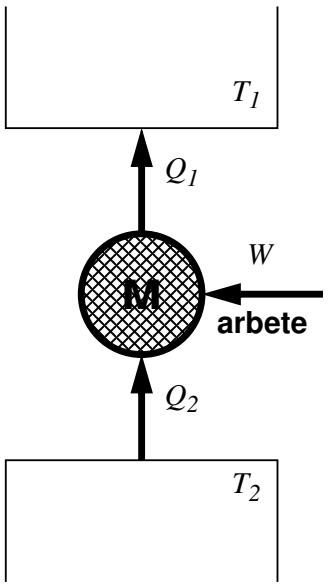
Denna schematiska kylmaskin samt Kelvins version av den II grundlagen bevisar nu två vardagligt viktiga konsekvenser av termodynamiken (som iofs. torde ha kommit fram redan i skolfysiken)

• Ett normalt kylskåp hettar upp rummet om dess dörr lämnas uppe. Detta för att även en kylmaskin hettar upp värmereservoaren T_1, som normalt befinner sig i samma rum som kylskåpet.

• En luftkonditioneringsanläggning som strävar efter att kyla ett rum måste alltid ha kontakt till ett externt utrymme som är reservoaren T_1.

III.7.3. Värmepumpar

En värmepump är en kylmaskin vars uppgift att värma upp en högre temperaturnivå på bekostnad av en lägre:

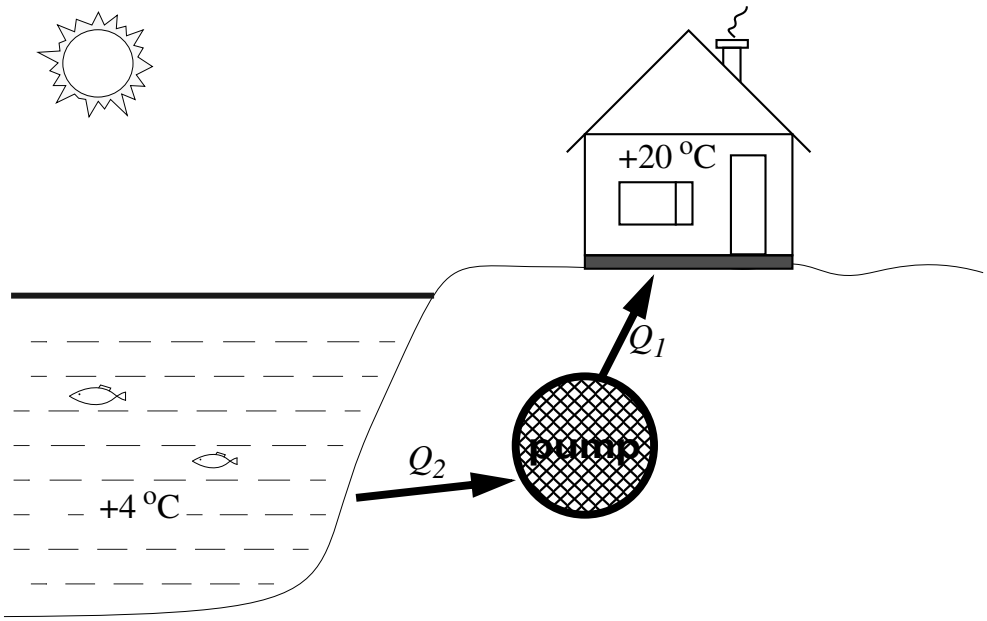


Nu är verkan vi vill ha uppvärmningen Q_1 och därmed verkningsgraden

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}} \tag{201}$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \tag{202}$$

T.ex. uppvärmning av ett hus m.hj.a av sjö- eller brunnsvatten



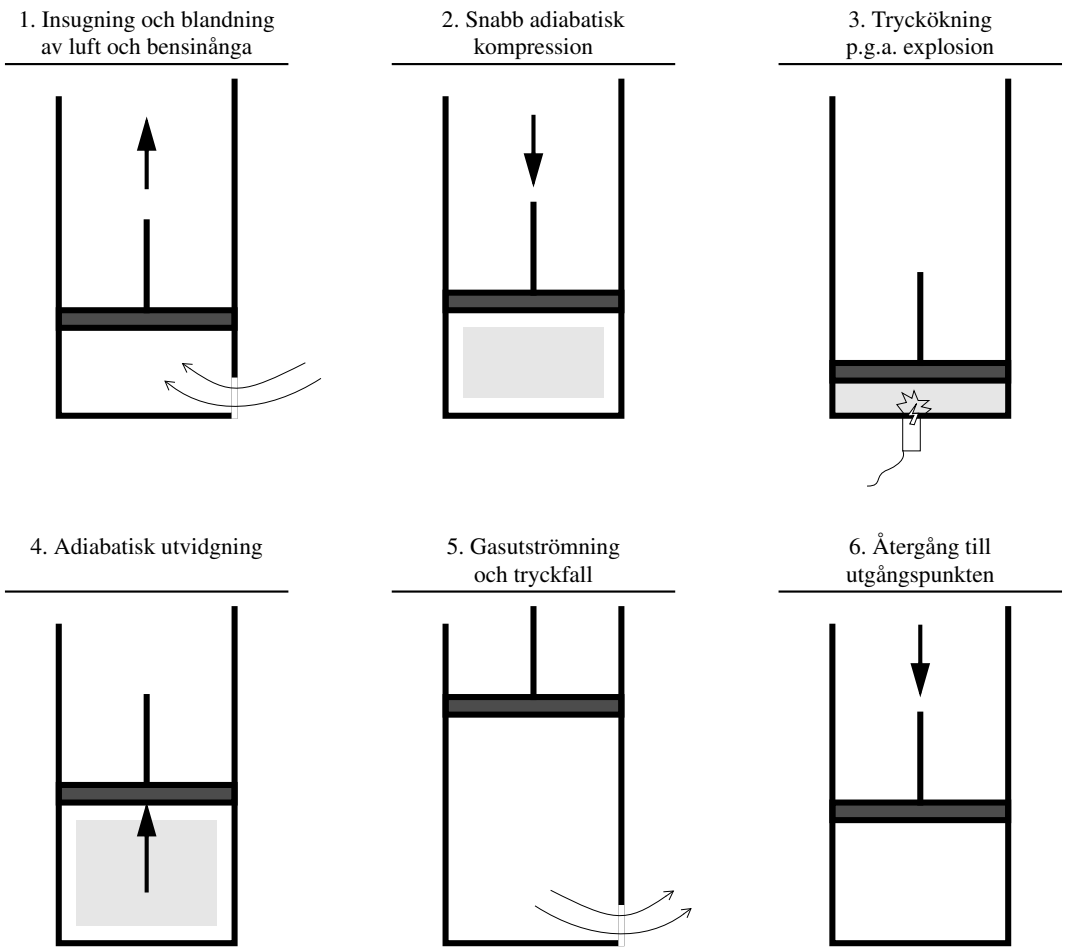
$$\eta = \frac{1}{1 - \frac{273+4}{273+20}} = \frac{1}{1 - \frac{277}{293}} \quad (203)$$

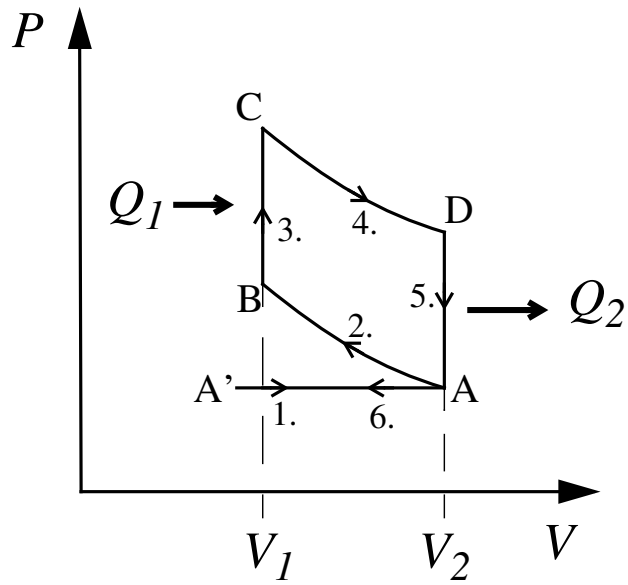
$$= \frac{293}{293 - 277} \quad (204)$$

$$= \frac{293}{16} = 18 \quad (205)$$

Värmepumpar är mycket effektiva energibesparare (!)

III.7.4. Explosionsmotorn (bensinmotorn)





$$Q_1 = C_V(T_C - T_B) \tag{206}$$

$$Q_2 = C_V(T_D - T_A) \tag{207}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_C - T_B - T_D + T_A}{T_C - T_B} \tag{208}$$

$$= 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \tag{209}$$

Om bränslegasen kan betraktas som en idealgas gäller för de adiabatiska stegena 2 och 4 att

$$PV^\gamma = \text{ konst.}; \quad \gamma = C_P/C_V \tag{210}$$

$$PV = Nk_BT \Longrightarrow P \propto \frac{T}{V} \tag{211}$$

Alltså fås genom att kombinera dessa två rader

$$TV^{\gamma-1} = \text{konstant} \tag{212}$$

och därmed fås för de adiabatiska stegena 2 (AB) och 4 (CD):

$$T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_A = T_B \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} \tag{213}$$

$$T_D V_2^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = T_D \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \tag{214}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_B \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}}{T_D \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_B} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}} \frac{T_D - T_B \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}}{T_D - T_B \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} \tag{215}$$

$r = \frac{V_2}{V_1} =$ motorns kompressionsförhållande

$$\eta = 1 - r^{(1-\gamma)} \tag{216}$$

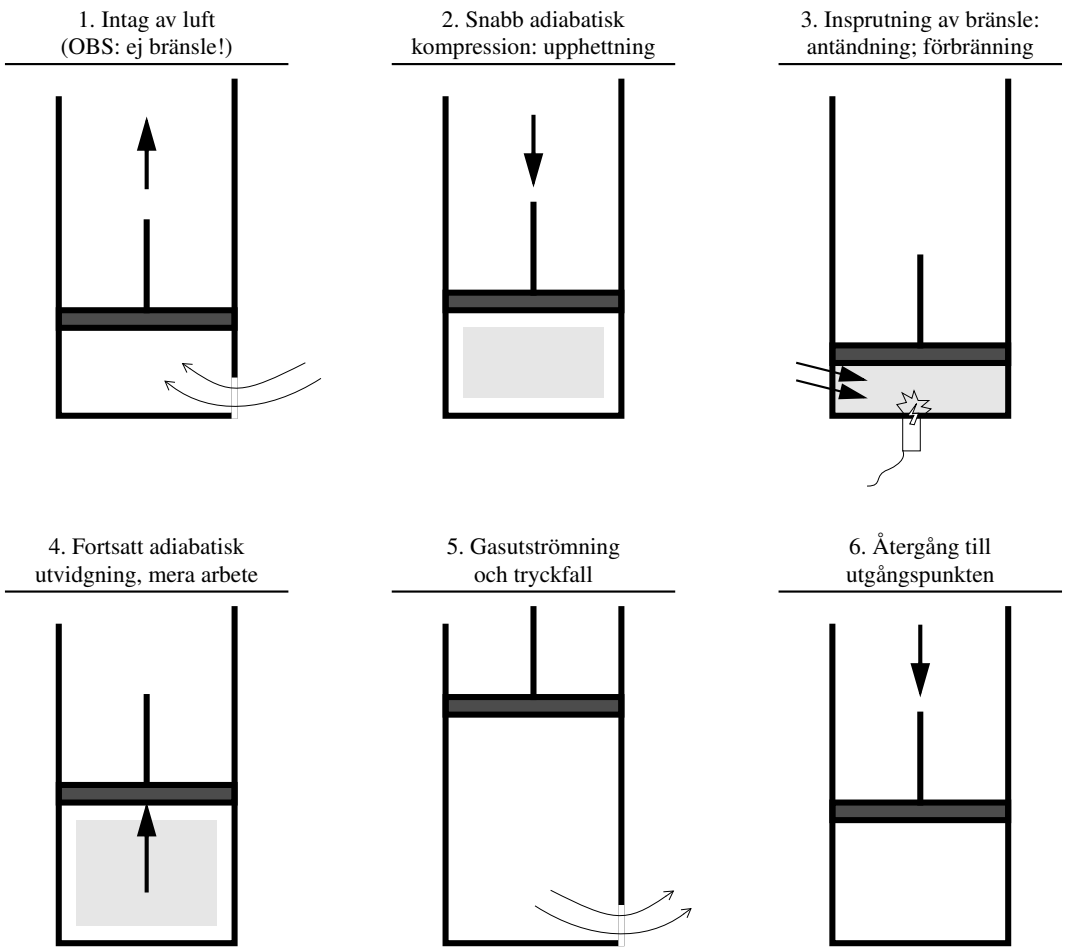
För luft är $\gamma = 1.4$

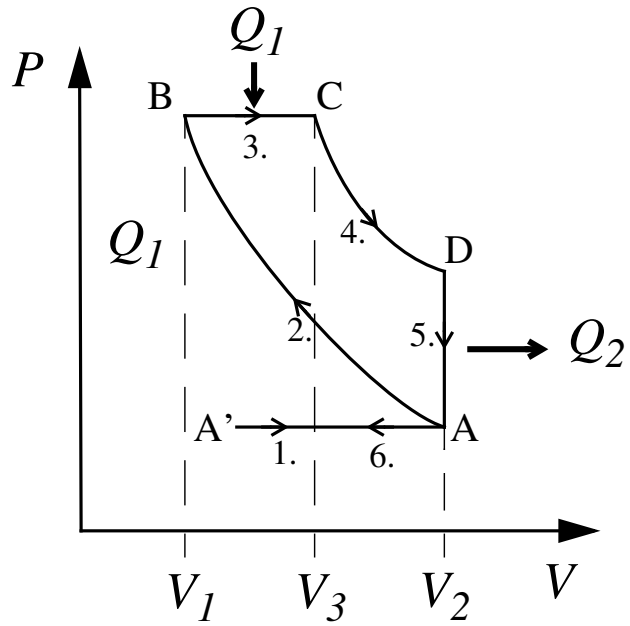
$r \sim 10$: modern bensinsnål motor:

$$\eta = 1 - 10^{-0.4} \simeq 0.6 \tag{217}$$

För verkliga bensinmotorer är $\eta \sim 0.3$

III.7.5. Dieselmotorn





I dieselmotorn finns inget bränsle under kompressionssteget vilket gör att förantänding är utesluten. Detta möjliggör större kompressionsförhållande än vad är möjligt i bensinmotorer. Typiskt gäller att

$$r = \frac{V_2}{V_1} \sim 15 \qquad (218)$$

Verkningsgraden blir följaktligen större än för bensinmotorer. Nackdelen är å andra sidan att p.g.a. det höga kompressionsförhållandet är dieselmotorns massa stor och därmed är motorn dyrare och långsammare.

III.7.6. Exempel: spillvärmeeffekter

Uppskattning av spillvärmeeffekter på Finska viken från ett 1000 MW värmekraftverk.

1000 MW energi $\longrightarrow$ 3000 MW spillvärme

1 år $\times$ 3000 MW $= 12 \times 30 \times 24\mathrm{h} \times 3600\mathrm{s} \times 3000 \cdot 10^6 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{S}}$

$$\sim 100 \cdot 10^{15} J \sim 10^{17} J \tag{219}$$

Finska viken V $=$ 300 km $\times$ 60 km $\times$ 50 m

$$V = 300 \cdot 10^3 \times 60 \cdot 10^3 \cdot 50\mathrm{m}^3 \tag{220}$$

$$\sim 9 \cdot 10^{11}\mathrm{m}^3 \tag{221}$$

Därmed är massan av vattnet

$$m = 9 \cdot 10^{11} \cdot 10^3 \ \mathrm{kg} = 9 \cdot 10^{14} \ \mathrm{kg} \tag{222}$$

Vattnets värmekapacitet är 4190 J/(kgK). Därmed fås

$$C_V \Delta T = \Delta Q \Longrightarrow \Delta T = \frac{\Delta Q}{C} \approx \frac{10^{17}\mathrm{J}}{9 \cdot 10^{14}\mathrm{kg} \cdot 4000\mathrm{J/kg\,K}} \tag{223}$$

$$\sim 0.03\,K \tag{224}$$

vilker inte är speciellt stort men inte heller mikroskopiskt. Detta överraskar nog inte någon som känner till vad som hänt lokalt med isarna kring Lovisa och Olkiluoto kärnkraftverk...

Trots att vi uppenbart inte behöver oroa oss för hela Finska vikens uppvärmning p.g.a. värmekraftverk, kan detta vara ett problem i ställen där stora kraftverk kyls ned med flodvatten.

Sommaren 2003 visade sig detta vara ett problem i Centraleuropa där man var tvungen att sänka på effekten på kärnkraftverk för att inte hetta upp floderna över tillåtna gränser.

III.8. Sambandet mellan C_V och C_P

Vi skriver tillståndsekvationen i de alternativa formerna

$$V = V(P,T) \qquad \text{och} \qquad S = S(T,V) \tag{225}$$

och beräknar dS och dV genom att dela upp dem i partiella derivator

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV \tag{226}$$

$$dV = (\frac{\partial V}{\partial P})_T dP + (\frac{\partial V}{\partial T})_P dT. \tag{227}$$

Genom att skriva in resultatet för dV i ekvationen för dS fås

$$dS = \left\{ (\frac{\partial S}{\partial T})_V + (\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_P \right\} dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial P})_T dP \tag{228}$$

För en isobarisk process ($dP = 0$) gäller då

$$\underbrace{(\frac{\partial S}{\partial T})_P}_{\frac{1}{T}C_P} = \underbrace{(\frac{\partial S}{\partial T})_V}_{\frac{1}{T}C_V} + (\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_P \tag{229}$$

där vi använt oss av

$$dE = TdS - PdV \Longrightarrow C_V = (\frac{\partial E}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V \tag{230}$$

och för C_P:

$$dH = TdS + VdP \Longrightarrow C_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P \tag{231}$$

Alltså fås

$$C_P = C_V + T(\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_P \tag{232}$$

Vi eliminerar $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ med hjälp av en Maxwellrelation:

$$dF = -SdT - PdV \Longrightarrow (\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V, \tag{233}$$

och får

$$C_P = C_V + T(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_P \tag{234}$$

Nu kan vi använda oss av kedjeregeln för partiella derivator (jfr. kapitel I.2):

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_P(\frac{\partial V}{\partial P})_T = -1, \tag{235}$$

varur fås

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = -\frac{1}{(\frac{\partial T}{\partial V})_P(\frac{\partial V}{\partial P})_T} = -\frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} \tag{236}$$

och får

$$C_P = C_V - T\frac{\left[(\frac{\partial V}{\partial T})_P\right]^2}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} \tag{237}$$

Volymutvidgningskoefficienten är

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P : \tag{238}$$

Vi definierar vidare den isotermiska kompressibiliteten som

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T. \tag{239}$$

Då gäller

$$C_P = C_V + T\frac{\alpha^2 V^2}{V\kappa_T}, \tag{240}$$

$$C_P = C_V + TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \tag{241}$$

Då volymen minskar vid kompression är $\kappa_T > 0$ och i allmännhet utvidgas material med högre temperatur så $\alpha > 0$.

Härav följer att $C_P > C_V$.

Vi tillämpar nu detta på en idealgas:

$$PV = Nk_BT \Longrightarrow V = \frac{Nk_BT}{P} \Longrightarrow (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{Nk_B}{P} \tag{242}$$

Alltså

$$\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{Nk_B}{PV} = \frac{1}{T} \tag{243}$$

Å andra sidan

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T = -\frac{1}{V}(-\frac{1}{P^2})Nk_BT \tag{244}$$

$$= \frac{Nk_BT}{P(PV)} = \frac{1}{P}; \tag{245}$$

Alltså med att kombinera ekv. 241, 243 och 245 fås

$$C_P = C_V + TV\frac{P}{T^2} = C_V + \frac{PV}{T} = C_V + Nk_B \tag{246}$$

$$\boxed{C_P = C_V + Nk_B} \tag{247}$$

För det specifika värmet per molekyl blir detta ännu enklare:

$$c_v = C_V/N \tag{248}$$

$$c_p = C_P/N \tag{249}$$

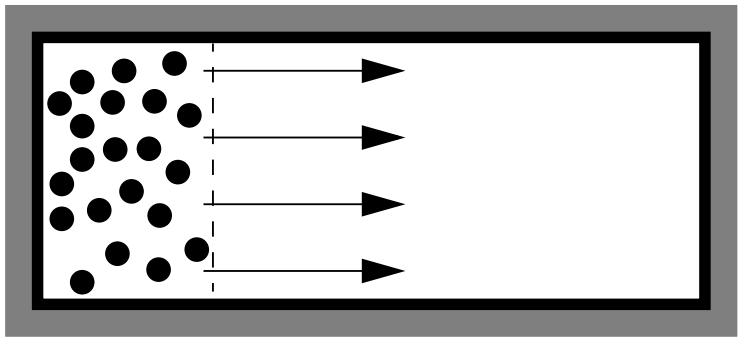
$$c_p = c_v + k_B \tag{250}$$

III.9. Joule & Joule-Thomson processerna

III.9.1. Joule-effekten

Joule-effekten: en gas kyls ned vid fri expansion.

Vi härleder nu denna effekt.



Vid fri utvidgning är $E =$ konstant.

Detta är en irreversibel process från ett jämviktstillstånd till ett annat.

Nu gäller

$$dT = (\frac{\partial T}{\partial V})_E dV \tag{251}$$

och alltså

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \int_{V_1}^{V_2} dV (\frac{\partial T}{\partial V})_E \tag{252}$$

Vi definierar $\alpha_J =$ gasens Joule-koefficient $\equiv (\frac{\partial T}{\partial V})_E$. och använder oss av kedjeregeln:

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_E(\frac{\partial V}{\partial E})_T(\frac{\partial E}{\partial T})_V = -1 \tag{253}$$

$$\Longrightarrow (\frac{\partial T}{\partial V})_E = -\frac{1}{(\frac{\partial V}{\partial E})_T(\frac{\partial E}{\partial T})_V} = -\frac{(\frac{\partial E}{\partial V})_T}{(\frac{\partial E}{\partial T})_V} \tag{254}$$

För idealgaser är $E = E(T)$ och

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0 \tag{255}$$

M.a.o. är $\alpha_J = 0$ för en idealgas och ingen temperaturförändring sker under Joule-expansionen.

Allmänt gäller

$$(\frac{\partial E}{\partial T})_V = C_V, \tag{256}$$

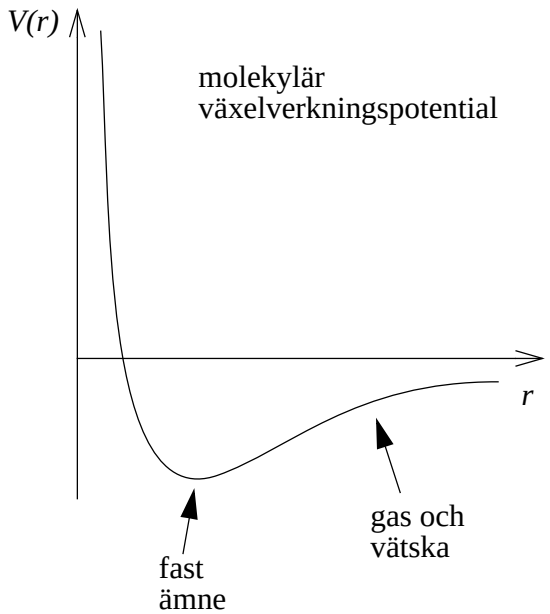
och därmed

$$\alpha_J = -\frac{1}{C_V}(\frac{\partial E}{\partial V})_T \tag{257}$$

$E(V)$ är omöjlig att beräkna utan vidare kännedom om materialets egenskaper. I första approximation kan man säga att den är direkt beroende på potentialenergin $V(r_{ij})$ mellan två molekyler på avståndet r_{ij} från varandra. Utgående från en sådan kan man åtminstone i princip räkna ut $E(V)$ genom att räkna ut totala energin i systemet som

$$E_{\mathrm{tot}} = \sum_{i,j} V(r_{ij}) \tag{258}$$

och sedan upprepa detta för olika volymer i systemet.



I gas och vätskefasen är

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T > 0 \quad \Longrightarrow \text{kraften är attraktiv.} \tag{259}$$

medan

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0 \quad \rightarrow \text{ jämviktsvillkoret för ett fast ämne} \tag{260}$$

Alltså är i varje fall

$$\alpha_J \leq 0 \tag{261}$$

och då

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} dV \alpha_J \tag{262}$$

samt $V_2 > V_1$ ser vi alltså att oberoende av formen på $V(r)$ gäller att

$$T_2 \leq T_1 \tag{263}$$

Fri utvidgning leder för en realgas till nedkylning!

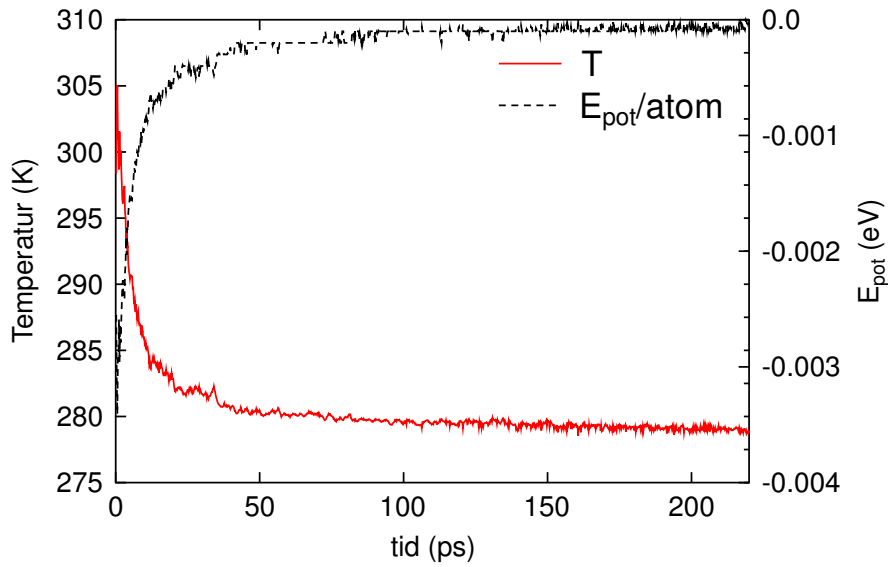
Detta känner alla givetvis till från vardagslivet, tänk bara på temperaturen av gasen som kommer ut från en aerosolflaska.

Man kan illustrera en Joule-process behändigt med en simulation av atomrörelse.

Under föreläsningen visas en animation av en Ne-gas som expanderar fritt i ett isolerat system från en ursprunglig densitet på 500 atomer/(30 Å $\times$ 30 Å $\times$ 30 Å) till en slutlig på 500 atomer/(3000 Å $\times$ 30 Å $\times$ 30 Å), alltså med en faktor 100. Ursprungstemperaturen är 300 K, ursprungstrycket ung. 1250 bar, och atomerna växelverkar med en s.k. Lennard-Jones-potential.

((ANIMATION i undervisning/termo/sim/joule: se README eller allanims/neonexpand.avi))

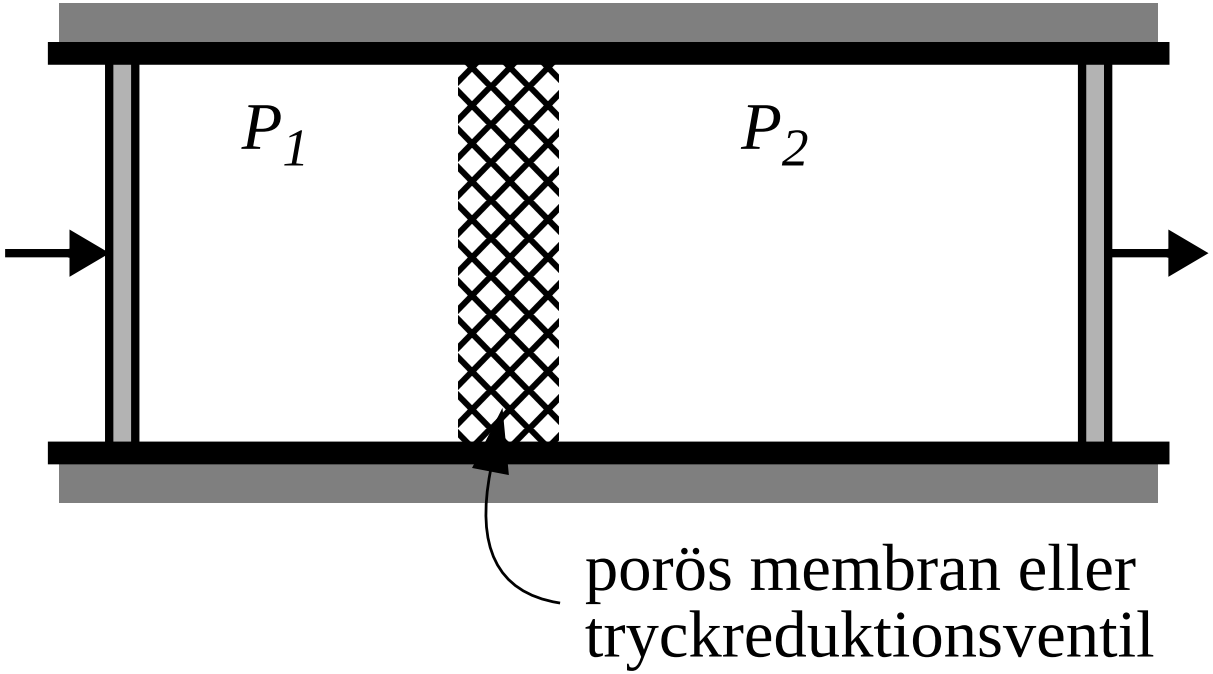
Temperaturen i systemet beter sig på följande sätt:



Alltså sjunker temperaturen under expansion från 300 till ungefär 280 K i denna modell. Det slutliga trycket är ungefär 7 bar.

III.9.2. Joule-Thomson processen

Betrakta följande system där $P_1 > P_2$



Vi har alltså 2 delsystem i vilka trycket kan förändras med kolvar, och som har en tryckreduktionsventil

mellan sig som möjliggör att trycket delvis överförs från del 1 till del 2. Systemet är adiabatiskt, alltså termiskt isolerat, alltså $\Delta Q = 0$.

Vi betraktar nu en process där del 1 pressas ihop och del 2 därmed utvidgas.

Arbetet utfört av en viss mängd gas som i (1) upptar volymen V_1 och i (2) volymen V_2:

$$\underbrace{P_2 V_2}_{\text{utvidgning}} - \underbrace{P_1 V_1}_{\text{kompression}} \tag{264}$$

Alltså på vänster sida (1) görs arbete på gasen, på höger sida (2) av den expanderande gasen.

$$\Delta W = P_2 V_2 - P_1 V_1. \tag{265}$$

men å andra sidan också

$$\Delta E = E_2 - E_1; \tag{266}$$

och därmed med den I grundlagen $\Delta E = -\Delta W$ fås

$$E_2 - E_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \Longrightarrow E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1 \tag{267}$$

vilket per entalpins definition $H = E + PV$ ger

$$H_2 = H_1 \tag{268}$$

Joule-Thomson processen är alltså isentalpisk.

Temperaturförändringen i processen är

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} dP (\frac{\partial T}{\partial P})_H \tag{269}$$

Vi definierar nu Joule-Thomson-koefficienten som:

$$\alpha_{JT} \equiv (\frac{\partial T}{\partial P})_H \tag{270}$$

och använder igen kedjeregeln:

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_H (\frac{\partial P}{\partial H})_T (\frac{\partial H}{\partial T})_P = -1 \tag{271}$$

$$\Longrightarrow (\frac{\partial T}{\partial P})_H = -\frac{(\frac{\partial H}{\partial P})_T}{(\frac{\partial H}{\partial T})_P} = -\frac{1}{C_P}(\frac{\partial H}{\partial P})_T, \tag{272}$$

där vi använt oss av ekv. 231 för C_P.

Då för idealgaser $H = H(T)$ gäller

$$\alpha_{JT}\,(\text{idealgas}) = 0. \tag{273}$$

En idealgas temperatur förändras mao inte vid en Joule-Thomson tryckreduktion.

Vi skriver ännu om termen $(\partial H/\partial P)_T$:

$$dH = TdS + VdP \tag{274}$$

$$\Longrightarrow (\frac{\partial H}{\partial P})_T = T\,\underbrace{(\frac{\partial S}{\partial P})_T}_{-(\frac{\partial V}{\partial T})_P} + V \tag{275}$$

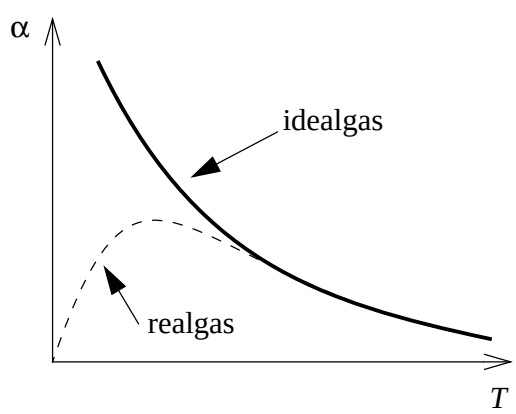
där vi använt oss av Maxwell-relationen 4.

Med volymutvidgningskoefficientens definition $\alpha \equiv \frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_P$ kan detta skrivas som

$$\alpha_{JT} = -\frac{1}{C_P}\{-TV\alpha + V\} \tag{276}$$

$$= \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1) \tag{277}$$

Vi funderar nu på vad tecknet av α_{JT} är.



Betrakta först volymutvidgningskoefficienten α. För en idealgas är

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{Nk_BT}{P}\right)\right)_P = \frac{Nk_B}{VP} = \frac{1}{T}, \tag{278}$$

men vi konstaterade tidigare i kapitlet om III grundlagen att för reella gaser går $\alpha \longrightarrow 0$ då $T \longrightarrow 0$.

För att

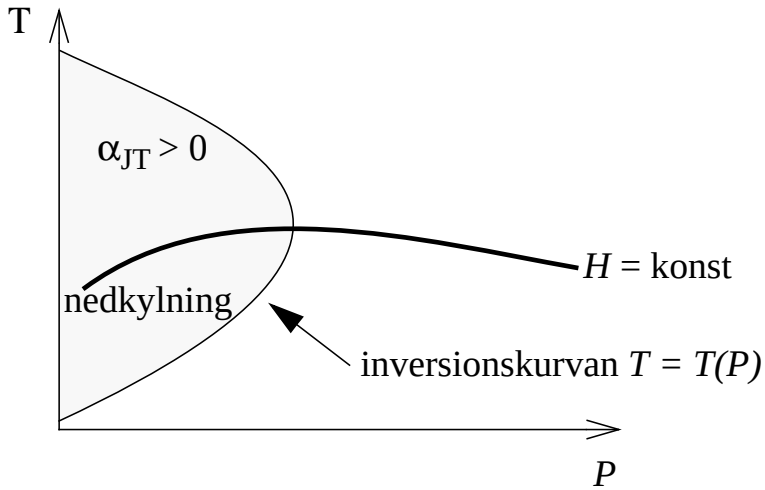
$$\alpha_{JT} = (\frac{\partial T}{\partial P})_H = -\frac{1}{C_P}(\frac{\partial H}{\partial P})_T = \frac{V}{C_P}\{T\alpha - 1\} \tag{279}$$

och $C_P > 0$, är för reella gaser $\alpha_{JT} \gtrless 0$ beroende på om $T\alpha \gtrless 1$, eller om $(\frac{\partial T}{\partial P})_H \gtrless 0$, eller om $(\frac{\partial H}{\partial P})_T \lessgtr 0$.

Alltså om vi betraktar detta i ett (T, P)-diagram definierar $T\alpha(T, P) = 1 \Rightarrow T = T(P)$ en kurva som skiljer mellan positiva och negativa α_{JT}. Denna kurva kallas **inversionskurvan.**

Formen på inversionskurvan för reella gaser kan man kvalitativt lista ut från kurvan för α ovan för reella gaser. Rör dig på en linje för konstant P: α har ett maximum vid något T men är 0 vid $T = 0$ och vid $T = \infty$. Dvs. är det *möjligt* att $\alpha T > 1$ vid något T-intervall.

Det är vidare naturligt att anta att volymutvidgningen α minskar vid högre tryck. Detta innebär att vidden på området där $\alpha_{JT} > 0$ minskar med högre tryck.



En Joule-Thompson-process syns i bilden som en kurva där $H =$ konstant.

Inversionskurvan är: $\alpha T = 1$: $\alpha_{JT} = 0$, eller alternativt den kurva där derivatan på kurvan $T(P)$ vid konstant H är 0.

Nerkylning är möjligt till vänster om inversionskurvan.

Orsaken att Joule-Thompson-processer för positiva α_{JT} leder till nerkylning är att

$$\alpha_{JT} = (\frac{\partial T}{\partial P})_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \tag{280}$$

och nu är ju $P_2 < P_1$ så

$$T_2 = T_1 + \underbrace{\alpha_{JT}}_{>0} \underbrace{(P_2 - P_1)}_{<0} = T_1 + \text{ negativ storhet} \tag{281}$$

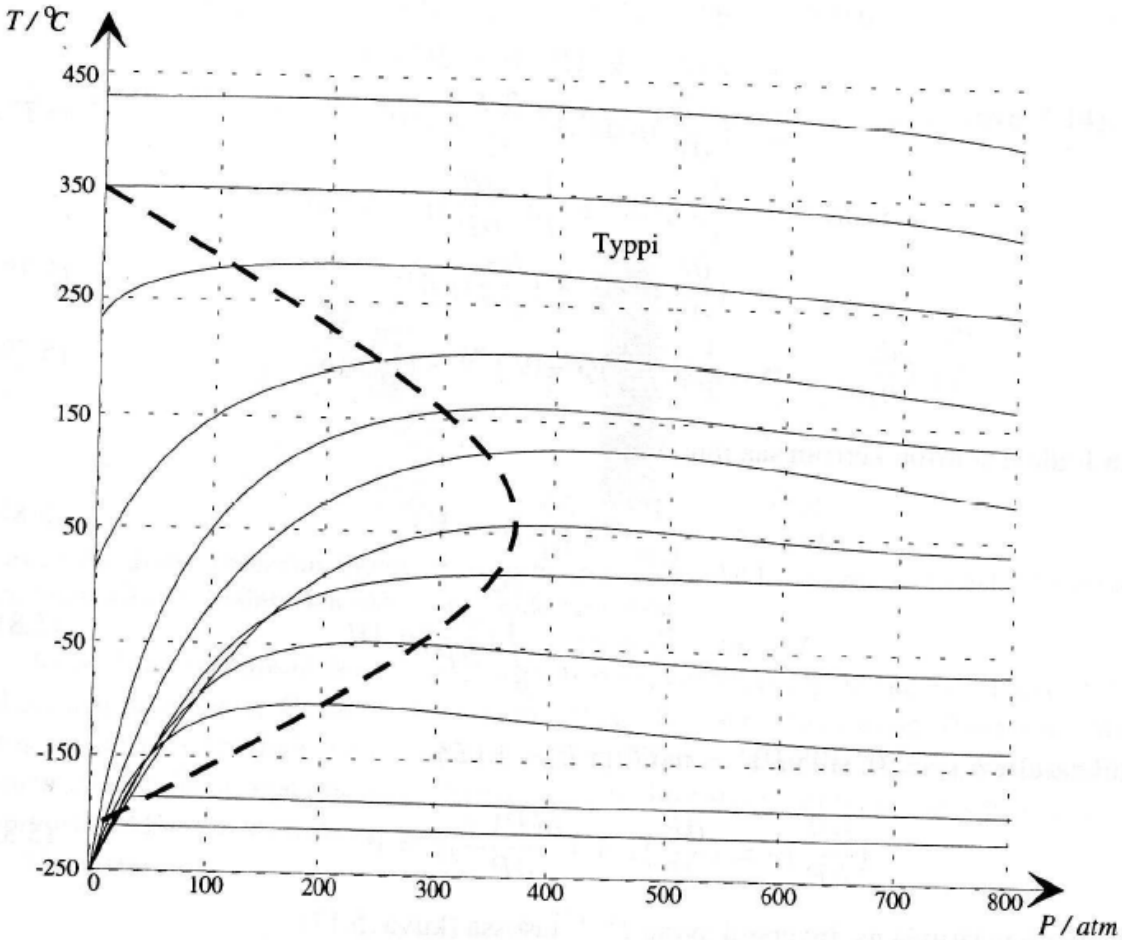
Man kan alltså använda denna process för att kyla ner gasen. Den maximala nerkylningen kan uppnås om man startar från inversionskurvan

Joule-Thomson processen kan användas till att kyla ned gaser till deras kokpunkt (vätskeform) förutsatt att minimi på inversionskurvan är högre än dess kokpunkt.

Maximet i inversionkurvan (där den skär $P = 0$) ger högsta möjliga temperaturen för vilken denna process kan användas och ges här för några material:

gas	T_i
He	23.6 K
H_2	195 K
N_2	621 K
Ar	713 K
O_2	839 K

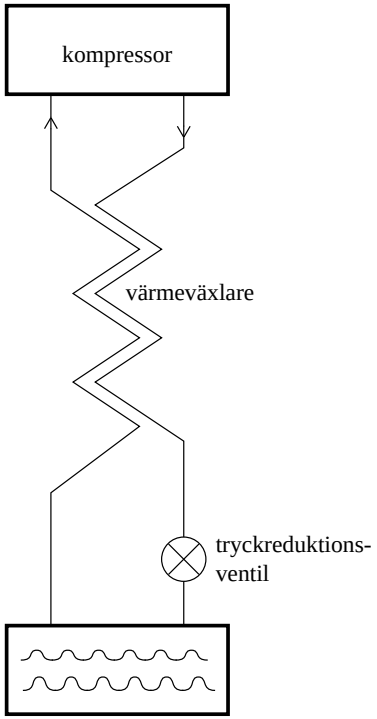
Här är en bild av data för N_2:



Kuva 5.17: Typen isenthalpiakäyriä ja niiden avulla piirretty inversiokäyrä.

III.9.3. Lindes kylmaskin

Lindes kylmaskin är en praktisk tillämpning av Joule-Thomson-processen som tillåter nerkylning av en gas till en vätska i en kontinuerlig process. Dess principschema är:



Iden är alltså att det högre trycket P_1 åstadkoms i kompressorn, varifrån gasen far neråt till tryckreduktionsventilen som kyler ner gasen. En del av den kallare gasen åker uppåt och kyler gasen på väg neråt i en värmeväxlare. Samtidigt värms den givetvis själv upp.

Joule-Thomson processen är irreversibel:

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_H = -(\frac{\partial H}{\partial P})_S / (\frac{\partial H}{\partial S})_P \tag{282}$$

$$= -V/T < 0 \tag{283}$$

$\longrightarrow$ entropin ökar då trycket minskar

Orsaken till entropiökningen är friktionen i ventilen eller membranen. Denna friktion är inte en termodynamisk jämviktsprocess.