

2. hovedsetning [YF 20; LHL 16-17; HS 12] (III)

Da er vi tilbake i "termodynamikkens verden", og vi skal se nærmere på hva slags prosesser som er mulige og umulige i vår "makroskopiske hverdag".

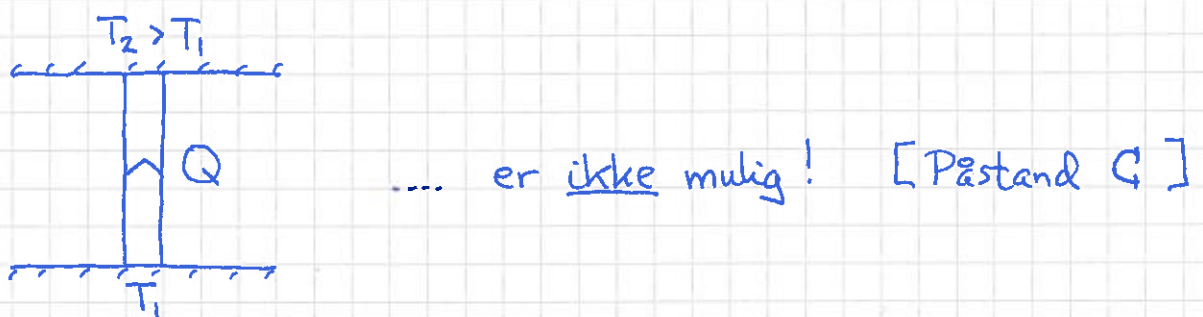
2. hovedsetning er en empirisk lov (dvs en "erfaringssak") som kan formuleres på ulike måter.

Kelvins formulering av 2. lov:



Dvs: Prosesser der eneste resultat er at varme Q avgis fra et varmereservoar og omsettes i sin helhet i arbeid W , er ikke mulig.

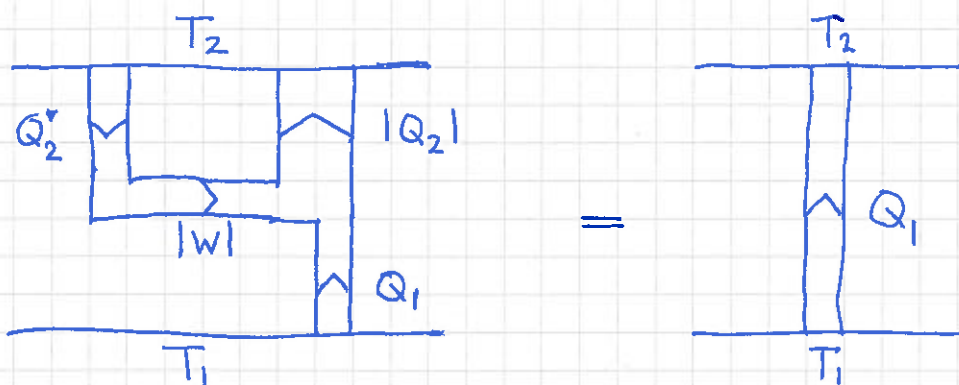
Clausius' formulering av 2. lov:



Dvs: Prosesser der eneste resultat er at varme Q overføres fra et varmereservoar med temp. T_1 til et varmeres. med temp. $T_2 > T_1$, er ikke mulig.

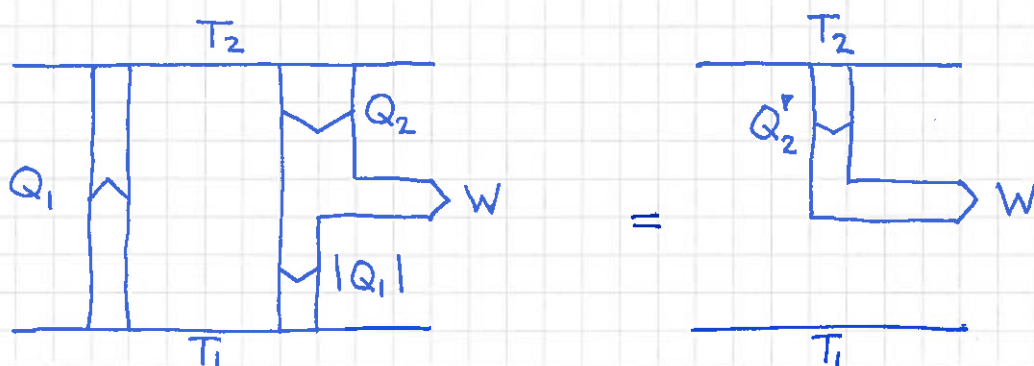
Det er lett å vise at $K \Leftrightarrow C$:

(1/2)



$$\bar{K} \text{ (Kelvin tar feil)} + \text{Kjøleskap (mulig!)} = \bar{C} \text{ (Clausius tar feil)}$$

Dvs: $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$; hvis Kelvin tar feil, tar også Clausius feil



$$\bar{C} + \text{varmekraftmaskin (mulig!)} = \bar{K}$$

Dvs: $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$; hvis Clausius tar feil, tar også Kelvin feil

Alt i alt : $\bar{K} \Leftrightarrow \bar{C}$

Men hvis "ikke K" er ekvivalent med "ikke C",
 må også K være ekvivalent med C :

$$\boxed{K \Leftrightarrow C}$$

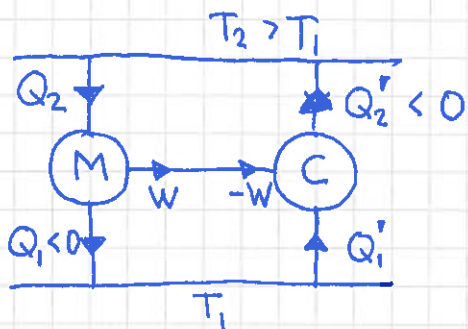
Carnots teorem [YF 20.6; LHL 16.2; HS 12.2]

113

Carnotprosessen's virkningsgrad, $\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$, er optimal

(som vi tidligere bare har slått fast)

Bewis:



Her er:

- C = en reversibel Carnot-maskin med ideell gass som "arbeidssubstans"; da er $\eta_c = |W| / |Q_2'| = |Q_2' + Q_1'| / |Q_2'| = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ = virkningsgrad når maskinen brukes som varmekraftmaskin (*)
- M = en vilkårlig Carnot-maskin, dvs ikke nødv.is reversibel, og ikke nødv.is med ideell gass som arbeidssubstans

(*) I figuren brukes C som kjøleskap/varmepumpe, men siden den er reversibel, kan vi snu pilene, og da har vi en varmekraftmaskin med virkningsgrad $\eta_c = |W| / |Q_2'| = \dots = 1 - \frac{T_1}{T_2}$.

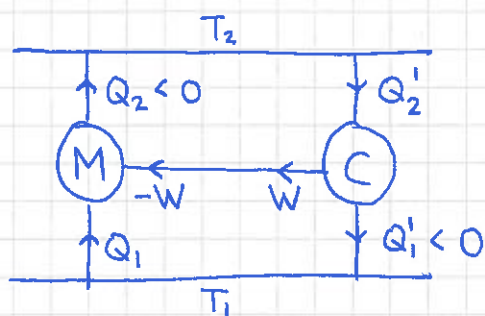
Totalt gjør M+C ikke arbeid på omgivelsene ($W - W = 0$), dvs vi har kun overføring av varme mellom de to varmereservoarene.

2. hovedsetning sier da at netto varme må overføres fra høytemp.- til lavtemp.reservoaret, dvs $\Delta Q = Q_2 + Q_2' = |Q_2| - |Q_2'| \geq 0$.

$$\Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'| \Rightarrow |W| / |Q_2| \leq |W| / |Q_2'| \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c,$$

som vi skulle vise.

Anta nå at M også er reversibel, men fremdeles med en vilkårlig arbeidssubstans. Da kan både C og M reverseres:



2. hovedsetning krever nå at $|Q_2'| \gg |Q_2|$, dvs $|W|/|Q_2'| \leq |W|/|Q_2|$, dvs $\eta_c \leq \eta_M$.

Konklusjon: $\eta_M = \eta_c$ hvis M er reversibel!

⇒

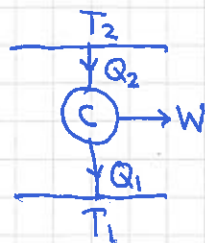
Alle reversible Carnotmaskiner, uansett hva slags arbeidssubstans de benytter, har den maksimalt virkningsgraden $\eta = \eta_c = 1 - T_1/T_2$.

[I parentes bemerket:

Dette gir en alternativ definisjon av størrelsen temperatur, den såkalte "termodynamiske def. av temp.":

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 - \eta_c = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \text{ for en vilkårlig reversibel}$$

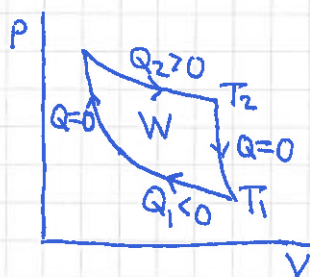
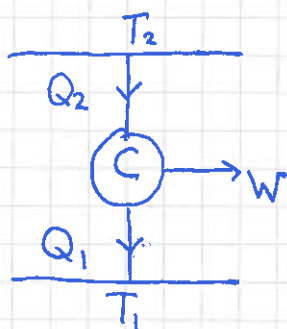
Carnot - varmekraftmaskin



]

Clausius' ulikhet [LHL 17.1 ; HS 12.5]

Vi ser igjen på en reversibel Carnotprosess:



$$\eta_c = W/Q_2 = (Q_2 + Q_1)/Q_2 = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Omskiving gir at

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{for en reversibel Carnotprosess}$$

For reelle maskiner som opererer syklisk mellom to varmereservoarer ved T_1 og $T_2 > T_1$:

$$\eta < \eta_c \Rightarrow 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

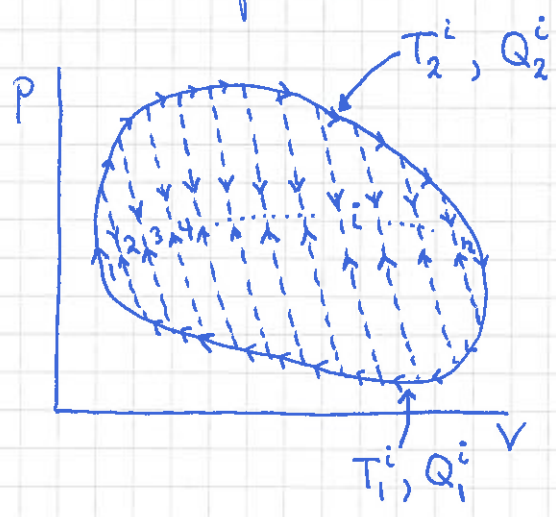
Så uansett, dvs for alle slike prosesser:

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$$

Clausius' ulikhet

Vi ser med andre ord at størrelsen "tilført, evt. avgitt, varme dividert med temperaturen som varmen tilføres eller avgis ved" dukker opp som en "interessant størrelse". En størrelse med samme enhet som en varmekapasitet, men dog ikke helt det samme som en varmekapasitet, som jo er "tilført varme dividert med endringen i systemets temperatur".

Vi kan generalisere Clausius' ulikhet til å gjelde for en wilkårlig kretsprosess ved å oppfatte den wilkårlige kretsprosessen som en sum av mange "små" Carnotprosesser:



Her er vår "wilkårlige" kretsprosess den ytre heltrukne kurven. Når vi nå har tegnet den som heltrukken, har vi strengt tatt allerede sagt at den er reversibel, men la oss også inkludere irreversible kretsprosesser i diskusjonen!

Alle stiplede prosesser i figuren representerer nå adiabatiske prosesser ($Q=0$). Da er prosess nr i en Carnotprosess (med tilnærmede isotermer øverst og nederst, med temp. hhv T_2^i og T_1^i , der systemet ^{hver} mottar varme Q_2^i og avgir varme Q_1^i), og det er også alle de andre små prosessene (1, 2, ..., n).

For hver av disse kan vi nå bruke Clausius' ulikhet,

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \leq 0, \quad \text{som betyr at også}$$

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} \right\} \leq 0$$

Etttersom alle indre (stiplede) adiabatler "kjøres" både opp og ned, blir nettopprosessen av alle n små-prosesser

Nettopp den ytre heltrukne prosessen som vi ønsker å si noe om. Lar vi $n \rightarrow \infty$, må vi erstatte $\sum_{i=1}^n$ med \oint , dvs et integral, og der ringen på integraltegnet angir at vi integrerer rundt en lukket kurve (= den ytre heltrukne prosessen):

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Clausius' ulikhet for vilkårlige kretsprosesser

Hvis kretsprosessen er reversibel, vil likhetstegnet gjelde for alle små-prosessene,

$$\frac{Q_1^i}{T_1^i} + \frac{Q_2^i}{T_2^i} = 0,$$

som gir resultatet

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

For vilkårlig reversibel kretsprosess

Tilstandsfunksjonen entropi [YF 20.7; LHL 17.1; HS 12.3]

Fra før (s.78, 85) vet vi at dersom

$$\oint dS = 0 \quad \text{for størrelsen } S,$$

så er S en tilstandsfunksjon, dvs bestemt ved systemets termodyn. tilstand, og dS er et såkalt totalt differensial.

Her har vi nå vist at

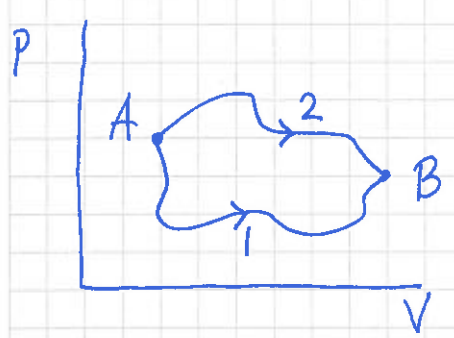
$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0,$$

slik at størrelsen $dQ_{rev}/T \equiv dS$ er et totalt differensial av tilstandsfunksjonen

$$S = \text{systemets entropi}$$

Enhet: $[S] = J/K$

Det at S er en tilstandsfunksjon, betyr at endringen i entropi, $\Delta S = S_B - S_A$, blir den samme for alle mulige reversible prosesser mellom tilstand A og tilstand B:

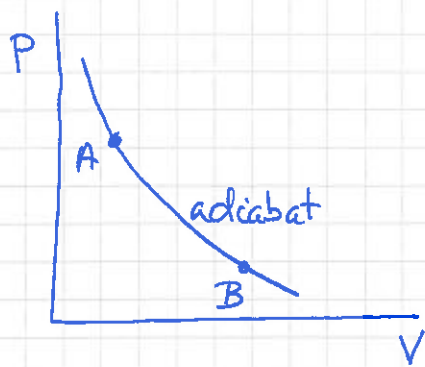


$$0 = \oint dS = \left(\int_A^B dS\right)_1 + \left(\int_B^A dS\right)_2 = \left(\int_A^B dS\right)_1 - \left(\int_A^B dS\right)_2$$

$$\Rightarrow \left(\int_A^B dS\right)_1 = \left(\int_A^B dS\right)_2 = S_B - S_A \text{ (ged)}$$

For en reversibel og adiabatisk prosess:

(119)



$$dQ = T dS = 0 \quad \text{langs hele veien}$$

$$\Rightarrow dS = 0 \quad \text{---||---}$$

$$\Rightarrow S_B = S_A$$

Kaller derfor adiabatiske prosesser for isentropiske prosesser.

[Dvs: termisk isolert \equiv varmeisoleret \equiv adiabatisk \equiv isentropisk]

Nå kan 1. hovedsetning (dvs energibevarelse) uttrykkes utelukkende med tilstandsvariable og -funksjoner:

$$dQ = T dS; \quad dW = p dV$$

[reversibel varmeutveksling]

[reversibelt " $p dV$ -arbeid"]

\Rightarrow

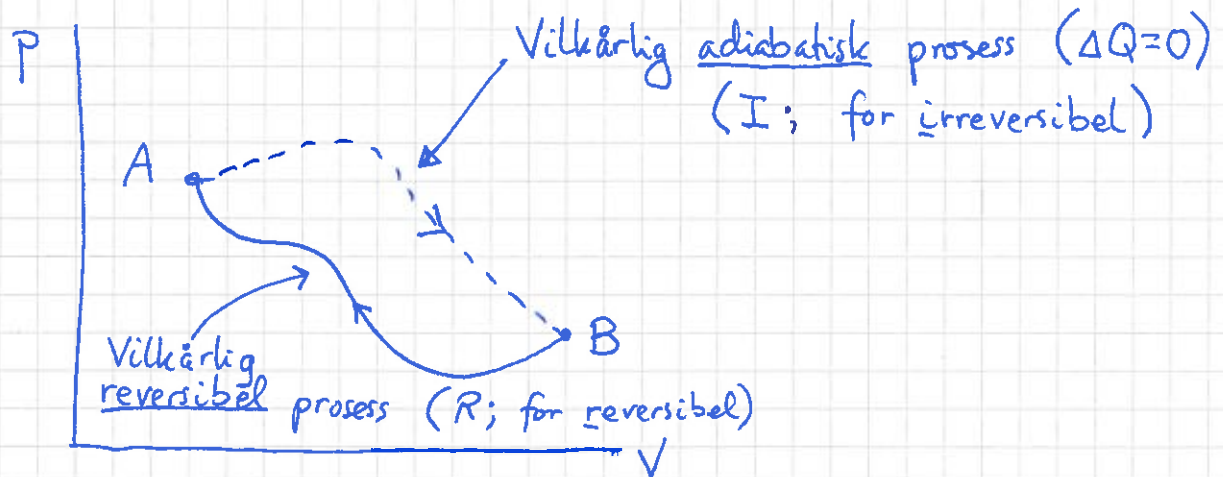
$$\boxed{T dS = dU + p dV}$$

Den termodynamiske identitet

Prinsippet om entropiens økning [YF 20.7; LHL 17.3; HS 12.5] (120)

$\Delta S \geq 0$ for alle prosesser i et termisk isolert system

Bevis:



$$\left\{ \int_A^B \frac{dQ}{T} \right\}_I = 0, \text{ ganske enkelt fordi prosessen er } \underline{\text{adiabatisk}} \text{ (men forøvrig vilkårlig)}$$

$$\left\{ \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \right\}_R = S_A - S_B, \text{ pr. def. for } \underline{\text{reversible}} \text{ prosesser}$$

$$\text{Clausius' ulikhet: } \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Dermed: $S_B = S_A$ hvis I er reversibel og adiabatisk

$S_B > S_A$ — " — irreversibel — " —

$\Rightarrow \Delta S \geq 0$ for alle ("adiabatisk") varmeisolerende systemer (ged)

Eksempler på beregning av entropi

(121)

① Faseovergang

Da er $T = \text{konstant}$ og $Q = L = \text{latent varme}$

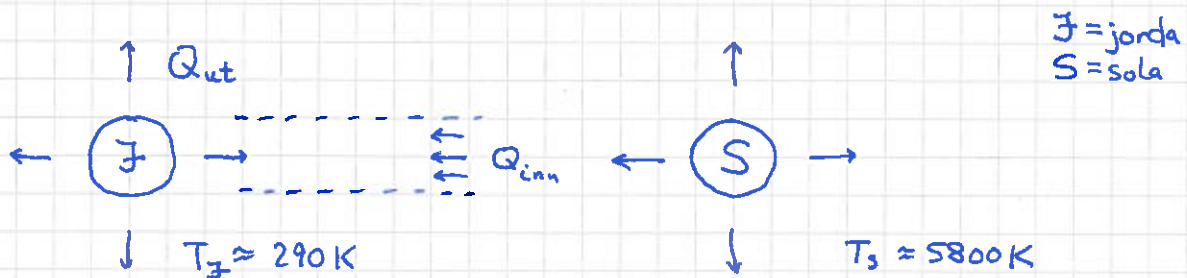
$\Rightarrow \Delta S = L/T > 0$ for $f \rightarrow v$ (smelting) og $v \rightarrow g$ (fordamping)

$\Delta S = -L/T < 0$ for $v \rightarrow f$ (størkning) og $g \rightarrow v$ (kondensasjon)

Dvs: $S_g > S_v > S_f$ i tråd med at " $\Delta S > 0$ betyr mer uorden"

② Jorda

Dette er ikke et termisk lukket system, så alt er mulig!



Siden $T_J \approx \text{konst.}$ må vi ha $Q_{\text{ut}} \approx Q_{\text{inn}}$ (energibalanse)

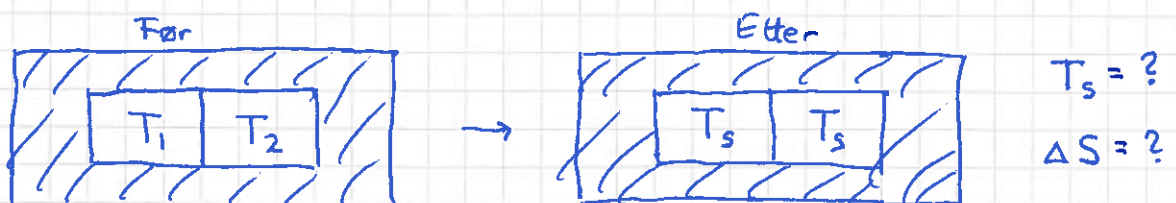
Men $S_{\text{ut}}/S_{\text{inn}} = [Q_{\text{ut}}/T_J]/[Q_{\text{inn}}/T_S] \approx T_S/T_J \approx 20$,

så jorda eksporterer mye mer entropi enn den importerer.

Dvs, det er rom for at vi "roter" en del uten at jordas entropi stadig øker!

③ Temperaturutjevning

Ser på to like metallklosser i termisk kontakt med hverandre, men termisk isolert fra omgivelsene:



Løsning:

$$TdS = dU + p dV \Rightarrow dS = dU/T + p dV/T$$

Her er $dV = 0$, slik at $dU = (\partial U/\partial T)_V dT = C_V dT$

$$\Rightarrow dS = C_V dT/T \Rightarrow S = C_V \ln T + B \quad (B = \text{konst.})$$

Det er vel klart at $T_s = (T_1 + T_2)/2$: Klossene er like, så $C_V = |\Delta Q/\Delta T|$ er den samme for de to klossene. Avgitt varme fra den ene klossen må tilsvare absorbert varme i den andre, dvs $|\Delta T|$ er også den samme for de to klossene.

Anta f.eks. $T_1 > T_2$; da er $T_s = T_1 - \Delta T$ og $T_s = T_2 + \Delta T$, dvs $T_s = (T_1 + T_2)/2$.

Da kan vi bestemme entropiendringen:

$$\text{Før: } S_1 = C_V \ln T_1 + B, \quad S_2 = C_V \ln T_2 + B$$

$$S_{\text{før}} = S_1 + S_2 = C_V \ln T_1 T_2 + 2B$$

$$\text{Etter: } S_{\text{etter}} = 2 \{ C_V \ln T_s + B \} = C_V \ln T_s^2 + 2B$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_{\text{etter}} - S_{\text{før}} = C_V \ln [T_s^2 / T_1 T_2]$$

$$= \underline{\underline{C_V \ln [(T_1 + T_2)^2 / 4 T_1 T_2]}}$$

$$= C_V \ln [1 + (T_1 - T_2)^2 / 4 T_1 T_2]$$

der siste linje viser at $\Delta S > 0$: Dvs at en slik "uforskyrmet" temperaturutjevningsprosess er irreversibel.

Merk at vi har benyttet oss av at hele systemet er termisk isolert, slik at $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2$, og vi kunne fastlegge T_s .

Videre er beregningen basert på reversibel termodynamikk (dvs $TdS = dU + p dV$ osv.), som til slutt gir oss et resultat som vi kan bruke til å si noe om en irreversibel prosess!

④ Generell dS

123

Dvs: Med bidrag både fra temperaturendring dT og volumendring dV .

Vi skal utlede at

$$dS = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV$$

for en vilkårlig reversibel prosess, der $S = S(T, V)$.

[Husk: Vi kan alltid bruke tilstandsligningen til å uttrykke p som en funksjon av V og T , og dermed eliminere p i $S(T, V, p)$.]

Med $U = U(T, V)$ og $S = S(T, V)$ har vi, helt generelt,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

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

Dessuten, fra 1. lov:

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

Sammenligning av disse to uttrykkene for dS gir nå

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{og} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

"Trikset" består nå i å benytte seg av at

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V},$$

dvs uavhengig av derivasjonsrekkefølgen. Vi tar $\frac{\partial}{\partial V}$ av

$\frac{\partial S}{\partial T}$ og $\frac{\partial}{\partial T}$ av $\frac{\partial S}{\partial V}$ og setter lik hverandre:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]$$

Her kan den 2. derivate av U strykes på begge sider, og vi har

(124)

$$0 = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

ders

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

som betyr at

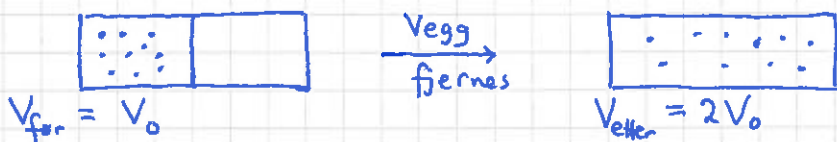
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Fra forrige eksempel (og fra før!) er $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$, så
alt i alt:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

som vi skulle vise. For isoterm prosess ($dT=0$) blir dette $dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$, og for isokor prosess ($dV=0$, som i eks. ③) $dS = C_V dT/T$.

⑤ Isoterm utvidelse av ideell gass



Anta at systemet er termisk isolert fra omgivelsene. Da er $\Delta Q=0$ og $\Delta W=0$ (intet arbeid gjøres her!), og 1. lov gir $\Delta U=0$, ders $T = \text{konstant}$ for ideell gass ($U = U(T)$).

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (Nk_B T/V) = Nk_B/V \Rightarrow dS = Nk_B dV/V$$

$$\Rightarrow \Delta S = Nk_B \int_{V_{for}}^{V_{etter}} dV/V = \underline{\underline{Nk_B \ln \left(\frac{V_{etter}}{V_{for}} \right)}} \stackrel{\text{her}}{=} Nk_B \ln 2$$

Mikroskopisk tolkning av entropi

(125)

[YF 20.8; LHL 17.11; HS 12.6]

Vi har sett hvordan statistisk mekanikk gir oss oppskriften på beregning av indre energi for et system med N partikler (s. 101-104).

Med andre ord, statistisk mekanikk representerer koblingen mellom den makroskopiske termodynamikken og den mikroskopiske partikkeldynamikken.

Her skal vi ikke utlede sammenhengen mellom mikro- og makrofysikk for andre termodynamiske størrelser, men basert på det vi har gjort (s. 101-104), er det vel allerede sannsynliggjort at man kan finne slike sammenhenger, også for størrelser som entropi osv.

Boltzmann viste hvordan entropien skulle uttrykkes med utgangspunkt i statistisk mekanikk:

$$S = k_B \ln W$$

Her er

W = antall ulike mikroskopiske tilstander ("konfigurasjoner") som er forenlige ("konsistente") med en gitt makroskopisk tilstand, karakterisert ved f.eks. systemets indre energi.

[NB NB: Her er W ikke et arbeid !! Historien dikterer nærmest å bruke symbolet W , til tross for potensiell forvirring!]

Eks: Isoterm utvidelse av ideell gass

(126)



(dvs: som eks. ⑤ på s. 124)

Her er volumet strengt tatt en kontinuerlig størrelse, men vi kan tenke oss at vi deler inn V_0 i et stort antall delvolum Δ , $V_0 = M \cdot \Delta$, slik at M representerer antall mulige posisjoner for hver partikkel.

Med N partikler, og ideell gass, dvs uavhengige partikler, gir dette i alt M^N ulike "mikro-konfigurasjoner", dvs $W_{\text{før}} = M^N$. Med Boltzmanns resultat har vi nå:

$$S_{\text{før}} = k_B \ln W_{\text{før}} = k_B \ln M^N = Nk_B \ln M = Nk_B \ln \frac{V_0}{\Delta}$$

$$S_{\text{etter}} = k_B \ln W_{\text{etter}} = k_B \ln (2M)^N = Nk_B \ln 2M = Nk_B \ln \frac{2V_0}{\Delta}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= S_{\text{etter}} - S_{\text{før}} = Nk_B \ln \frac{2V_0}{\Delta} - Nk_B \ln \frac{V_0}{\Delta} \\ &= Nk_B \ln \frac{2V_0 \cdot \Delta}{V_0 \cdot \Delta} = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}} \end{aligned}$$

Dvs: Presis det samme som vi fant med termodynamikk i eks. ⑤ s.124 !!

Med Boltzmanns $S = k_B \ln W$ er utsagnet "økt entropi betyr økt uorden" mer presist formulert.

Vi forstår nå at "naturlige prosesser" i naturen går i en bestemt retning, ut fra et rent statistisk argument, en retning som tilsvarer at entropien S øker.

\Rightarrow 1. og 2. lov kort oppsummert: Energien er bevart. Entropien øker.