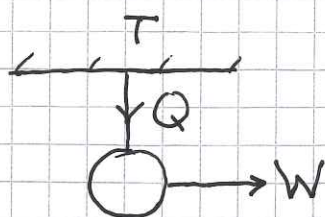
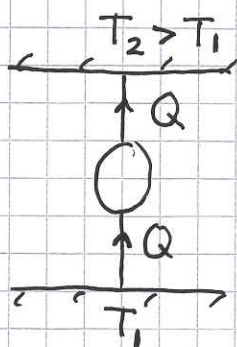


Termodynamikkens 2. lov [OS2 4; YF 20; LHL 16,17]



er ikke mulig

Kelvin: Ikke mulig å lage en kretsprosess som omdanner all tilført varme Q til nyttig arbeid W

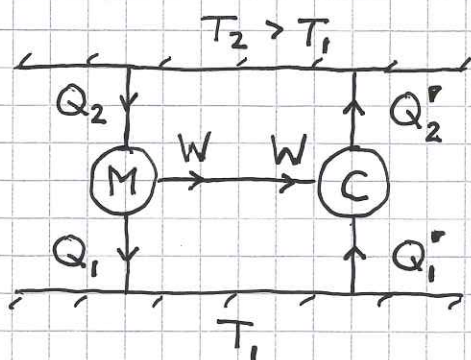


er ikke mulig

Clausius: Ikke mulig å lage en kretsprosess der eneste resultat er at varme Q overføres fra et varmereservoar med temp. T_1 til et varmeres. med temp. $T_2 > T_1$

To ekvivalente formuleringer av 2. lov, basert på erfaring.

Carnots teorem [OS2 4; YF 20.6; LHL 16.2]



Reell maskin M driver en reversibel Carnot-kjølemaskin C .
Nettoeffekt: Kun overføring av varme mellom reservoar 1 og 2.

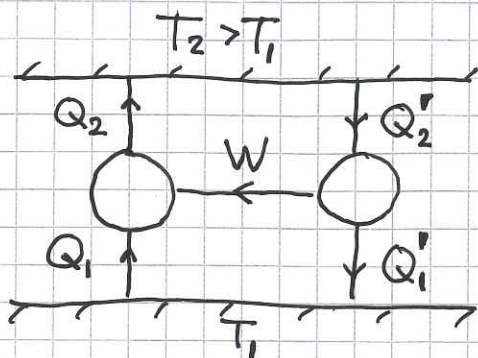
$$2. \text{ lov (Clausius) : } |Q_2| \geq |Q_2'|$$

$$\Rightarrow \eta_M = |W/Q_2| \leq |W/Q_2'| = \eta_C$$

$\Rightarrow$ Den reversible Carnot-maskinen har optimal virkningsgrad!

Anta deretter at M og C begge er reversible

Carnot-maskiner, med hhv vilkårlig arbeidssubstans (M)
og ideell gass som arbeidssubstans (C):



2. lov (Clausius): $|Q_2'| \geq |Q_2|$

$$\Rightarrow \eta_M \geq \eta_C$$

Førrige side: $\eta_M \leq \eta_C$

$$\eta_M = \eta_C$$

Dvs:

Enhver reversibel Carnot-maskin har optimal virkningsgrad,

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

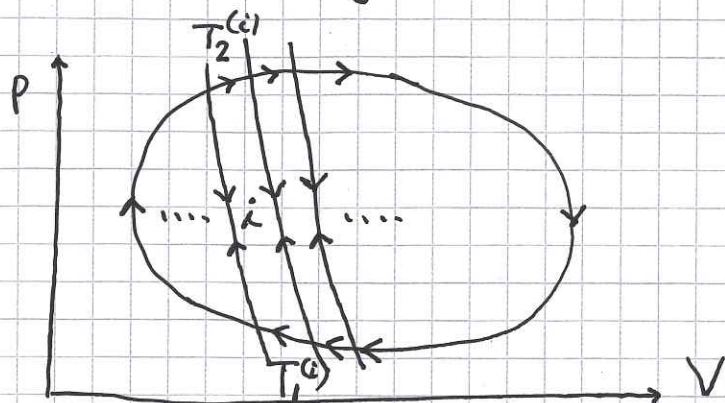
uavhengig av typen arbeidssubstans.

(Carnots teorem)

Entropi [OS2 4.6, 4.7; YF 20.7; LHL 17.1, 17.3] (55)

For reversibel Carnotprosess: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

En vilkårlig reversibel kretsprosess kan oppfattes som en sum av mange små Carnotprosesser:



$$\sum_i \left\{ \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \frac{Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} \right\} = 0$$

Alle indre adiabatene kjøres opp og ned og gir intet bidrag

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{for den vilkårlige (ytre) kretsprosessen}$$

$\Rightarrow$ Da er størrelsen $\frac{dQ}{T}$ endringen i en tilstandsfunksjon som vi kaller entropi, med symbol S :

$$\boxed{dS = \frac{dQ}{T} ; \oint dS = 0 ; [S] = \text{J/K}}$$

Den termodynamiske identitet:

Med $dW = p dV$ og $dQ = T dS$ blir 1. lov for reversible prosesser

$$T dS = dU + p dV$$

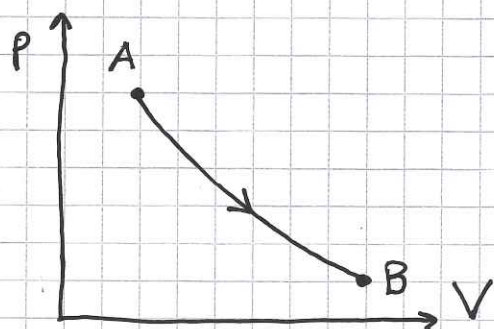
Her inngår bare tilstandsfunksjoner!

Isentropisk prosess:

Reversibel og adiabatisk.

$$\Rightarrow dQ = 0 \quad (\text{adiabat}) \quad \text{og} \quad dS = dQ/T \quad (\text{reversibel})$$

$$\Rightarrow dS = 0$$



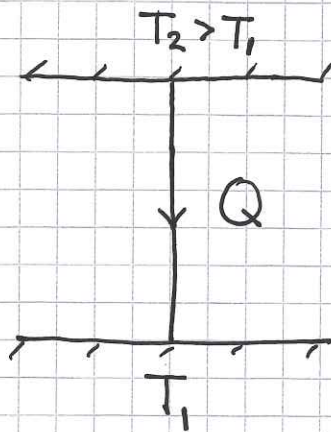
$$\Delta S = \int_{S_A}^{S_B} dS = S_B - S_A = 0$$

$$\underline{S_B = S_A}$$

Prinsippet om entropiens økning:

Den totale entropien øker alltid i spontane (irreversible) prosesser

Eks: Irreversibel varmeoverføring mellom to varmereservoar



$$\Delta S_2 = -Q/T_2 < 0$$

$$\Delta S_1 = Q/T_1 > 0$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Eks: Kald kaffe

2.5 dL kaffe avkjøles fra 80°C til 20°C i et rom (= varmereservoar) der $T_{\text{emp.}}$ er 20°C .

- Hva er kaffens C_V ? ($\Delta V \approx 0$)
- Hvor mye varme overføres fra kaffen til lufta?
- Hva er ΔS , for lufta, kaffen, og totalt?

Løsning:

$$(a) \text{ Kaffe} \approx \text{Vann} \Rightarrow C_V \approx 4.2 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 250 \text{ g} = \underline{1050 \text{ J/K}}$$

$$(b) Q = C_V \Delta T = 1050 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 60 \text{ K} = \underline{63 \text{ kJ}}$$

$$(c) \Delta S_{\text{luft}} = Q/T_{\text{luft}} = 63 \text{ kJ} / 293 \text{ K} = \underline{215 \text{ J/K}} \quad (58)$$

Aukjøling av kaffen er irreversibel, men S er en tilstandsfunksjon, så ΔS_{kaffe} kan beregnes for en tenkt reversibel prosess fra start- til slutt-tilstand.

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow dQ = dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow dS_{\text{kaffe}} = dQ/T = C_V dT/T$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{kaffe}} = C_V \int_{353}^{293} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{293}{353} = \underline{-196 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{luft}} + \Delta S_{\text{kaffe}} = \underline{\underline{19 \text{ J/K}}}$$

Boltzmanns mikroskopiske beskrivelse av entropi

[ØS/2 YF 20.8 ; LHL 17.11]

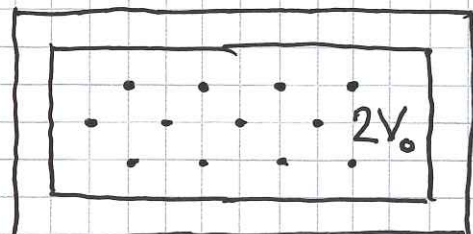
$$S = k_B \ln \Omega$$

Ω = antall mikrotilstander som alle er konsistente med den gitte makrotilstand

Eks: Irrev. utvidelse av ideell gass i varmeisoleret boks



Veggen fjernes



ΔS med termodynamikk:

$\Delta W = 0$ (gassen gjør ikke arbeid) og $\Delta Q = 0$, slik at $\Delta U = 0$, dvs $\Delta T = 0$ (ideell gass, $U = U(T)$).

Her er $\Delta S \neq \Delta Q/T$ da prosessen er irreversibel.

Beregn ΔS for reversibel isoterm utvidelse:

$$T dS = dU + p dV \stackrel{dU=0}{=} p dV = N k_B T dV/V$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = N k_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \underline{\underline{N k_B \ln 2}}$$

ΔS med Boltzmann:

Vi tenker oss V_0 inndelt i et stort antall (M) ørsmå delvolum (ΔV): $V_0 = M \cdot \Delta V$

Hvert molekyl har da hhv M og $2M$ mulige posisjoner før og etter utvidelsen.

$$\Rightarrow \Omega_{\text{før}} = M \cdot M \cdot M \cdot \dots \cdot M = M^N$$

$$\Omega_{\text{etter}} = 2M \cdot 2M \cdot 2M \cdot \dots \cdot 2M = (2M)^N$$

$\Rightarrow$

$$\Delta S = S_{\text{etter}} - S_{\text{før}}$$

$$= k_B \ln (2M)^N - k_B \ln M^N$$

$$= k_B \ln 2^N$$

$$= \underline{\underline{N k_B \ln 2}}$$

Faselikevekt, Gibbs fri energi, Clapeyrons ligning, damptrykk-kurver og relativ luftfuktighet [LHL 17.10]

Likevekt mellom to faser når molekyler kan gå fra fase 1 til fase 2 (og omvendt) uten at trykk eller temp. endres:

$$dp = 0 \quad \text{og} \quad dT = 0$$

Da endres ikke Gibbs fri energi

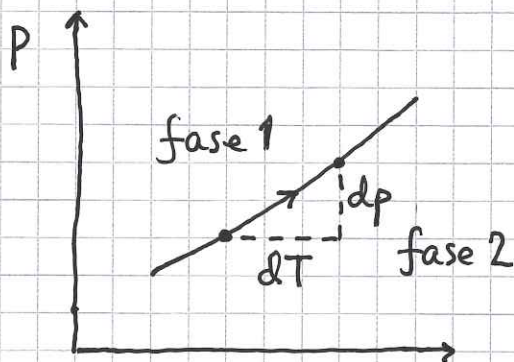
$$G = U + pV - TS$$

da

$$dG = \underbrace{dU + p dV - T dS}_{= 0 \text{ (1. lov)}} + V dp - S dT = 0$$

når $dp = dT = 0$.

Langs koeksistenslinjer må da G endre seg like mye for de to fasene som er i likevekt:

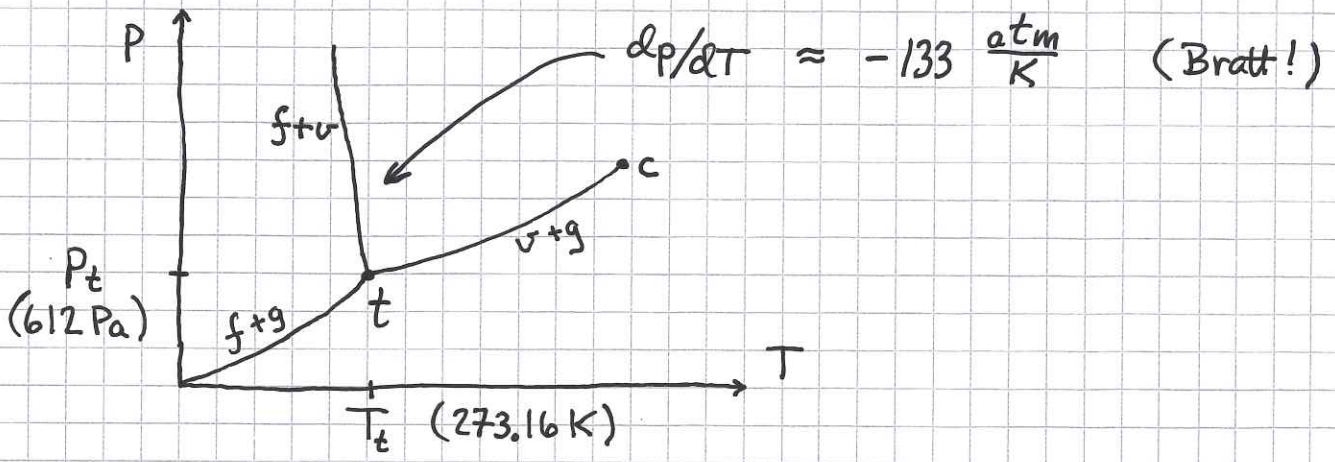


$$\begin{aligned} dG_1 &= dG_2 \\ \Downarrow \\ V_1 dp - S_1 dT &= V_2 dp - S_2 dT \\ \Downarrow \\ (V_1 - V_2) dp &= (S_1 - S_2) dT \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V}} \quad \text{Clapeyrons ligning}$$

L = faseovergangens latente varme

Eks: Smelting av is. Ved 0°C er $\rho(\text{is}) = 0.9167 \text{ kg/L}$
og $\rho(\text{vann}) = 0.9998 \text{ kg/L} \Rightarrow \Delta V = V_v - V_f < 0$ mens
 $T > 0$ og $L_{sm} > 0 \Rightarrow dp/dT < 0$ for is/vann-koeksistenslinjen



For sublimasjon ($f+g$) og fordamping ($v+g$):

$$\Delta V \approx V_g \quad \text{fordi} \quad V_g \gg V_f, V_v$$

Antar ideell gass: $V_g = nRT/p$

Antar at molar latent varme $l = L/n$ er uavhengig av T

Kan da beregne damptrykk-kurvene $P_d(T)$, dvs
maksimalt partialtrykk fra H_2O i luft ved temp. T .

Betegnes også som metningstrykket.

Kan f.eks. velge trippelpunktet som referanse; der er

$$P_d = P_t \approx 612 \text{ Pa} \quad \text{og} \quad T_t = 273.16 \text{ K:}$$

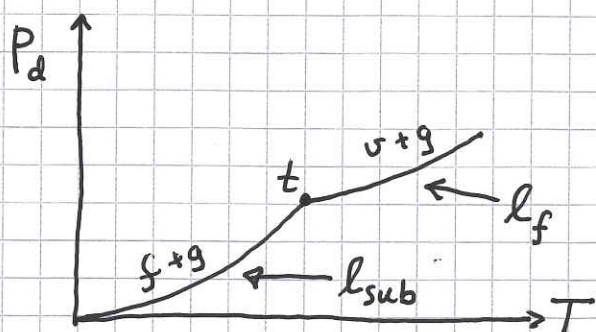
$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} = \frac{n l}{T \cdot nRT/P_d} = \frac{l}{R} \cdot \frac{P_d}{T^2}$$

$$\Rightarrow \int_{P_t}^{P_d} \frac{dP_d}{P_d} = \frac{l}{R} \int_{T_t}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln\left\{\frac{P_d}{P_t}\right\} = -\frac{l}{R} \left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_t}\right\}$$

$$\Rightarrow P_d(T) = P_t \cdot \exp \left\{ \frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right\}$$

Damptrykk-
kurvene

(62)



$$T > T_t : l_f \approx 45 \text{ kJ/mol}$$

$$T < T_t : l_{sub} \approx 51 \text{ kJ/mol}$$

$$(T \rightarrow T_c : l_f \rightarrow 0)$$

Relativ luftfuktighet (= RH = relative humidity) :

Luft mettet med vanndamp : $P_{H_2O} = P_d$; $RH = \phi = 100\%$

$$\text{Hvis } P_{H_2O} < P_d : \phi = 100\% \cdot P_{H_2O} / P_d$$

Da kan ϕ økes ved å fordampe mer vann.

Hvis $P_{H_2O} > P_d$: Da må vanndamp kondensere (evt deponere til is) inntil $\phi = 100\%$. Gir skyer, tåke, kondens.

Ekse: Lufting om vinteren.

Anta at utelufta har $RH = 100\%$ ved $+3^\circ\text{C}$ og bringes innendørs og varmes opp til $+22^\circ\text{C}$.

(a) Hva blir nå RH inne?

(b) Hvor mye vann må fordampe for å gi $RH = 50\%$ i et rom på 20 m^3 (og normal takhøyde)?

Løsning:

(63)

$$(a) RH = p_{H_2O}(295) / p_d(295) = p_d(276) / p_d(295) \\ = \exp \left\{ \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{276} - \frac{1}{T_t} + \frac{1}{295} \right) \right\} \approx 0.28 = 28\%$$

(b) Må øke vanddampens partialtryk med

$$\Delta p = (0.50 - 0.28) \cdot p_d(295) \\ = 0.22 \cdot 612 \text{ Pa} \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{295} \right) \right\} \approx 584 \text{ Pa}$$

$$V = 20 \text{ m}^2 \cdot 2.4 \text{ m} = 48 \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow \Delta n = \Delta p \cdot V / RT = 584 \cdot 48 / 8.314 \cdot 295 = 11.4 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{en vandmængde } \Delta m = 11.4 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 206 \text{ g} \\ \text{dvs ca } 2 \text{ dL}$$