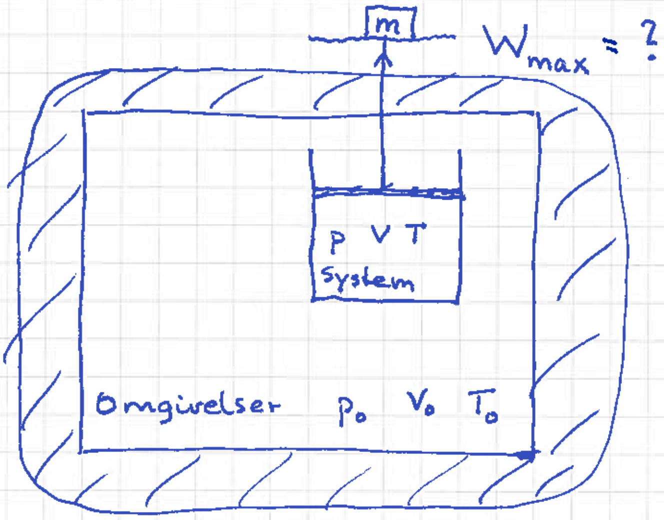
24.02.14

5.3 Maksimalt arbeid: eksergi [LHL 17.7]



Max. arbeid <u>ut</u>, <u>eksergien</u>, oppnås med <u>reversibel</u> prosess mot likevekt
$(p \to p_0,\ T \to T_0)$

Som på s. 68: ($t \hat{=}$ totalsystem, termisk lukket)

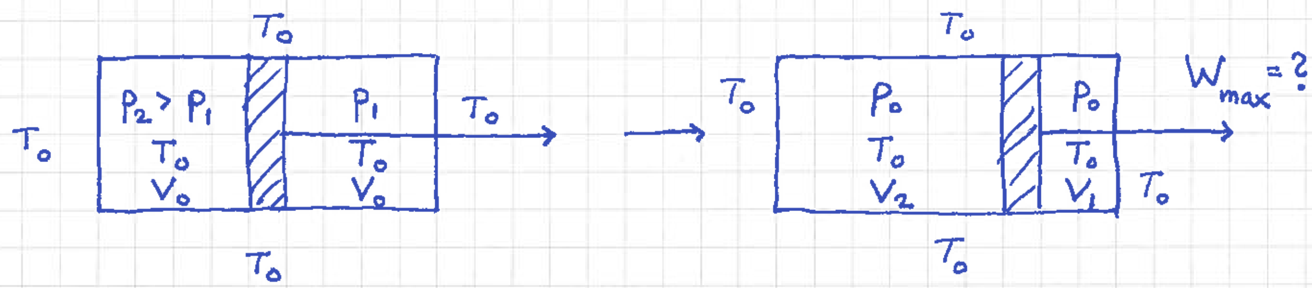
$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S = 0 \qquad \text{(reversibel!)}$$
$$\Delta U_t = \Delta U_0 + \Delta U = -W_{max} \qquad \text{(1. lov)}$$
$$\Delta V_t = \Delta V_0 + \Delta V = 0$$

$$T_0 \Delta S_0 = \Delta U_0 + p_0 \Delta V_0 \qquad \text{(TDI for "omgivelsene")}$$

$$\Rightarrow W_{max} = -\Delta U_t = -\Delta U - \Delta U_0$$
$$= -\Delta U - T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V_0$$
$$= -\Delta U + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V$$
$$= -\Delta (U - T_0 S + p_0 V)$$
$$= -\Delta G$$

- Som ventet inngår $-p_0 \Delta V$ i W_{max}: utvidelse mot omgivende trykk p_0 er <u>ikke</u> nyttig arbeid ut!
- "System + Omgivelser" kan være to "delsystemer" som sammen går reversibelt mot en felles likevekt.

Eks: Eksergi ved trykkutjevning ; ideelle gasser



- Finn maksimalt arbeid ved å beregne eksergien, $-\Delta G$
- Beregn W_{max} "direkte"

Løsning:

- $-\Delta G = -\Delta(U - T_0 S + p_0 V) = -\Delta U + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V$

med U, S og V for systemet {gass 1 + gass 2}.

Her er $\Delta V = 0$ (dvs $2V_0 = V_1 + V_2$) og $\Delta U = 0$ (fordi begge gassene gjennomgår reversibel <u>isoterm</u> volumendring, og $U = U(T)$ for ideell gass), men $\Delta S \neq 0$.

Fra s.58: $dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \overset{dT=0}{=} nR \frac{dV}{V}$

$\Rightarrow \Delta S_1 = n_1 R \ln (V_1/V_0) < 0$, $\Delta S_2 = n_2 R \ln (V_2/V_0) > 0$

$\Rightarrow W_{max} = -\Delta G = T_0(\Delta S_1 + \Delta S_2) = RT_0 \left[n_1 \ln \frac{V_1}{V_0} + n_2 \ln \frac{V_2}{V_0} \right]$

Uttrykt ved gitte størrelser p_1, p_2 og V_0 :

$n_1 RT_0 = p_1 V_0 = p_0 V_1$, $n_2 RT_0 = p_2 V_0 = p_0 V_2$

$\Rightarrow V_1/V_0 = p_1/p_0$, $V_2/V_0 = p_2/p_0$

og (ved addisjon) $(p_1 + p_2) V_0 = p_0 (V_1 + V_2) = 2 p_0 V_0 \Rightarrow p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2}$

$$\Rightarrow \underline{\underline{W_{max} = p_1 V_0 \ln \frac{2p_1}{p_1 + p_2} + p_2 V_0 \ln \frac{2p_2}{p_1 + p_2}}} \quad (\geq 0)$$

- Direkte utregning:

Arbeid utført av gass 2:

$$W_2 = \int_{V_0}^{V_2} p(V_2)\, dV_2 = n_2 R T_0 \int_{V_0}^{V_2} \frac{dV_2}{V_2} = n_2 R T_0 \ln \frac{V_2}{V_0} \quad (>0)$$

Arbeid utført av gass 1:

$$W_1 = \int_{V_0}^{V_1} p(V_1)\, dV_1 = \ldots = n_1 R T_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \quad (<0)$$

Arbeid på omgivelsene:

$$W = W_1 + W_2 = n_1 R T_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + n_2 R T_0 \ln \frac{V_2}{V_0}$$

- Kommentar: Reversibel volumendring skjer her i termisk likevekt med omgivelser med temp. T_0, dvs isotermt, og med ideelle gasser er da $\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0$. Men med termisk kontakt mellom system og omgivelser utveksles <u>varme</u>; $Q_2 = T_0 \Delta S_2 > 0$ overføres fra omgivelsene til gass nr 2 når denne utvider seg og utfører positivt arbeid W_2, mens $Q_1 = T_0 \Delta S_1 < 0$, dvs gass nr 1 avgir varme til omgivelsene når denne presses sammen og utfører negativt arbeid W_1. <u>Netto</u> varme mottatt fra omgivelsene omsettes i nyttig arbeid, $W = Q_1 + Q_2$.

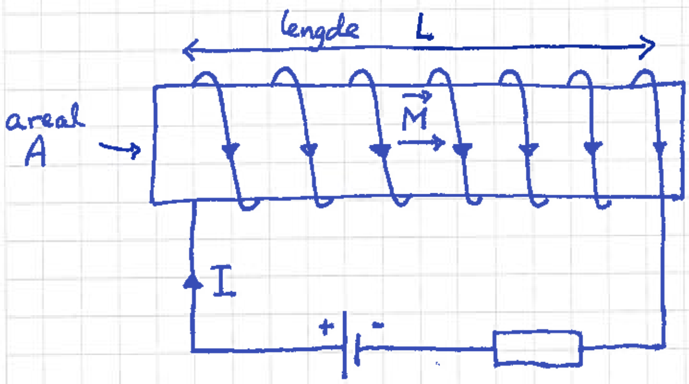
- Øving 8: Eksergi ved temperaturutjevning
  (se også PCH 5.3)

6.2 Magnetiske systemer

Magnetisk materiale = system med stort antall magnetiske dipoler

$\Rightarrow$ Termodynamikk kan anvendes!

Bruker grunnleggende elmag til å finne arbeidsleddet $đW$:



Lang, tettviklet spole med magnetisk kjerne; n viklinger pr lengdeenhet, volum $V = L \cdot A$

Amperes lov $\Rightarrow |\vec{\mathcal{H}}| = \mathcal{H} = nI$

$\vec{B} = \mu_0 (\vec{\mathcal{H}} + \vec{M})$; $\vec{M}$ = magnetisering = magn. moment pr volumenhet

Anta uniforme $\vec{B}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{M}$ og $\vec{B} \parallel \vec{\mathcal{H}} \parallel \vec{M}$

$\Rightarrow$ kan bruke skalare størrelser, $B = \mu_0 (\mathcal{H} + M)$

Tidsavhengig $I \Rightarrow dB/dt \neq 0 \Rightarrow$ indusert elektrisk felt

$\Rightarrow$ elektriske krefter på ladninger i bevegelse (I; "omgivelsene")

$\Rightarrow$ arbeid av system på omgivelsene, pr tidsenhet:

$$\frac{đW}{dt} = \mathcal{E} I = -\frac{d\Phi}{dt} \cdot I = -NA \frac{dB}{dt} \cdot I$$

$$= -nLA \frac{dB}{dt} I = -nV \frac{dB}{dt} I = -V \frac{dB}{dt} \cdot \mathcal{H}$$

$$\Rightarrow đW = -V \mathcal{H}\, dB = -V \mu_0 \mathcal{H} (d\mathcal{H} + dM)$$

1. ledd: $-d\left(V \cdot \frac{1}{2} \mu_0 \mathcal{H}^2\right) = -V \mu_0 \mathcal{H}\, d\mathcal{H}$ (med V = konst.)

dvs endring i vakuumenergien

Så, med system = magnetisk materiale, uten vakuumenergi:

$$đW = -V \mu_0 \mathcal{H}\, dM$$

Siden M = magn. moment pr volumenhet, er

$\mathcal{M} = M \cdot V$ = totalt magn. moment (ekstensiv størrelse!)

Dermed:

$$\boxed{đW = -\mu_0 \mathcal{H}\, d\mathcal{M}}$$

Dvs: analogt $p\,dV$ med $p \leftrightarrow -\mu_0 \mathcal{H}$, $V \leftrightarrow \mathcal{M}$

Kan nå skrive ned diverse termodynamiske analogier:

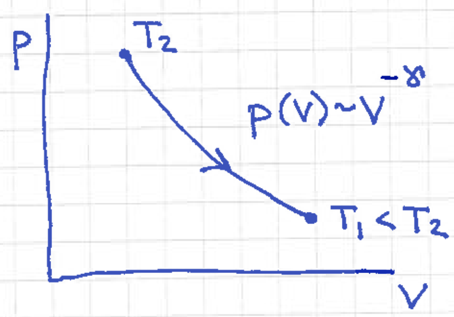
	Gass	Magnetisk materiale
TDI	$TdS = dU + pdV$	$TdS = dU - \mu_0 \mathcal{H}\, d\mathcal{M}$
Entalpi	$H = U + pV$	$H = U - \mu_0 \mathcal{H}\mathcal{M}$
Helmholtz fri energi	$F = U - TS$	$F = U - TS$
Gibbs fri energi	$G = H - TS$	$G = U - \mu_0 \mathcal{H}\mathcal{M} - TS$
Differensialer	$dH = TdS + Vdp$	$dH = TdS - \mu_0 \mathcal{M}\, d\mathcal{H}$
	$dF = -SdT - pdV$	$dF = -SdT + \mu_0 \mathcal{H}\, d\mathcal{M}$
	$dG = -SdT + Vdp$	$dG = -SdT - \mu_0 \mathcal{M}\, d\mathcal{H}$
Tilstandsligning	$f(p,V,T) = 0$	$f(\mathcal{H},\mathcal{M},T) = 0$

Eks: Curies lov: $\mathcal{M}(\mathcal{H},T) = A \cdot \mathcal{H}/T$ (A = konst.)

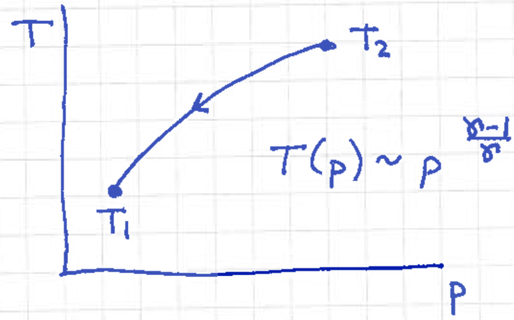
[Svakt felt, lineær respons, paramagnet (ikke-v.v. spinn), øv. 4]

26.02.14 **Eks: Magnetisk kjøling (Adiabatisk demagnetisering)**

Adiabatisk trykkreduksjon (utvidelse) gir kjøling: (anta ideell gass)



$\Rightarrow$



$\Rightarrow$ For paramagnet ventes avkjøling hvis ytre magnetfelt $\mathcal{H}$ skrus av adiabatisk.

Med gass og $p\,dV$-arbeid: $[H = U + pV]$

$$đQ = T\,dS = dU + p\,dV = dH - V\,dp$$

$$= (\partial H/\partial T)_p\, dT + (\partial H/\partial p)_T\, dp - V\,dp$$

Fra s. 25: $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ $\quad \left[dp = 0 \Rightarrow \frac{đQ}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T} \right]$

Videre, siden

$$T\,dS = dU + p\,dV \Rightarrow (\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p \quad \text{(PCH 4.18)}$$

må vi ha at

$$T\,dS = dH - V\,dp \Rightarrow (\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V$$

slik at

$$đQ = C_p\, dT - T(\partial V/\partial T)_p\, dp$$

Dermed, med paramagnet og $-\mu_0 \mathcal{H}\, dM$ -arbeid, har vi:

$$đQ = C_{\mathcal{H}}\, dT + \mu_0 T (\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}}\, d\mathcal{H}$$

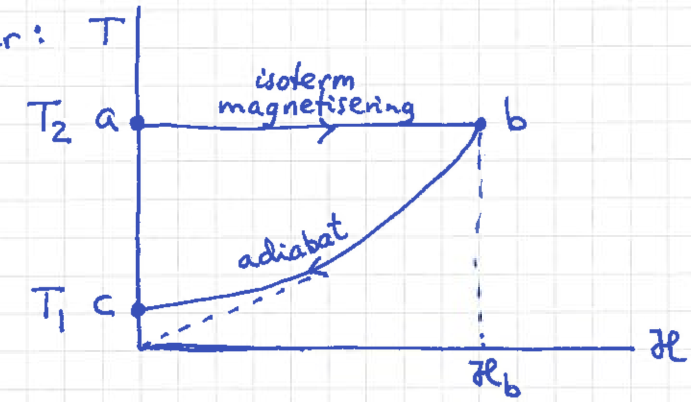
med $C_{\mathcal{H}} = (đQ/dT)_{\mathcal{H}} = (dH/dT)_{\mathcal{H}}$

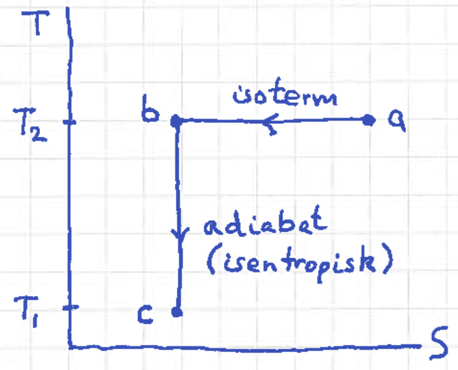
Vi vet at økt temp. (med $\mathcal{H}$ = konst.) gir redusert innretting av spinn, dvs redusert $\mathcal{M}$, dvs $(\partial \mathcal{M}/\partial T)_{\mathcal{H}} < 0$

[F.eks. Curies lov: $\mathcal{M} = A\mathcal{H}/T \Rightarrow (\partial\mathcal{M}/\partial T)_{\mathcal{H}} = -A\mathcal{H}/T^2 < 0$; OK!]

$\Rightarrow$ Med $đQ = 0$ (adiabatisk prosess) vil <u>dT og $d\mathcal{H}$</u> ha <u>samme fortegn</u> $\Rightarrow$ <u>Avkjøling</u> med $d\mathcal{H} < 0$.

Velger:





a: $\mathcal{H} = 0$, $\mathcal{M} = 0$, termisk likevekt med f.eks. flytende He reservoar, $T_2 \approx 4K$

a→b: økende grad av innretting av spinn langs $\vec{\mathcal{H}}$, dvs økt $\mathcal{M}$, og avtagende entropi $(\Delta S < 0)$, varme avgis til omgivelsene $(Q_2 = T_2 \Delta S < 0)$

b→c: reduserer ytre felt fra $\mathcal{H}_b$ til 0; varmeisolert; negativ $d\mathcal{H} \Rightarrow$ negativ dT; avkjøling!

$Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$ (antar reversibel prosess)

$\Rightarrow \Delta \mathcal{M} = 0$ (siden $S = S(\mathcal{M})$, se øving 8)

$\Rightarrow \Delta(\mathcal{H}/T) = 0$ (siden $\mathcal{M} = \mathcal{M}(\mathcal{H}/T)$, se øving 4)

$\Rightarrow \mathcal{H}/T$ = konst.

$\Rightarrow T(\mathcal{H}) = \mathcal{H} \cdot (T_b/\mathcal{H}_b) \xrightarrow{\mathcal{H}\to 0} 0$

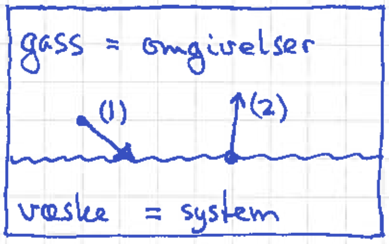
I praksis vil vekselvirkning mellom spinnene resultere i $B \neq 0$ selv om ytre felt skrus av $\Rightarrow T_1 > 0$

7. Materielt åpne systemer [LHL 17.9]

7.1 Kjemisk potensial

Mekanisk åpent system: Utveksling av arbeid med omgivelsene
Termisk —"— : —"— varme —"—
Materielt —"— : —"— partikler —"—

Eks 1: Faselikevekt



(1) kondensasjon, $dN > 0$
(2) fordamping, $dN < 0$

Eks 2: Kjemisk reaksjon

$$A + B \rightarrow C \qquad dN < 0$$

Med $c = 1$ komponent:

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

dvs partikler inn/ut av systemet bærer med seg energien

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \qquad (= \text{det kjemiske potensial})$$

pr partikkel når S og V holdes konstant $(dS = dV = 0)$.

Som regel mest hensiktsmessig med p og T som frie variable

$\Rightarrow$ vi bruker $G = U + pV - TS$ (= Gibbs fri energi)

med $dG = dU + p\,dV - T\,dS + V\,dp - S\,dT$

$$= \mu\,dN + V\,dp - S\,dT$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}}$$ = endring i G pr tilført partikkel med p og T holdt konstant

Med flere komponenter :

$$N_i \to N_i + 1 \Rightarrow G \to G + \mu_i \quad ; \quad i = 1,2,\cdots,c \quad (p,T \text{ konst.})$$

$$dG = V\,dp - S\,dT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dN_i$$

med $\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_{j\neq i}}}$ = kjemisk potensial for partikkeltype i ; generelt er $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_c$

Med $c=1$ kan vi skrive (siden $G = U + pV - TS$ er <u>ekstensiv</u>)

$$G = g \cdot N \quad ; \quad g(p,T) = \text{Gibbs fri energi pr partikkel}$$

Dermed er

$$\mu = (\partial G/\partial N)_{p,T} = g(p,T) = G/N \quad (\text{dvs } \mu \text{ er intensiv})$$

Med $c > 1$ innebærer ekstensiv G at

$$G(p,T,\lambda N_1,\lambda N_2,\cdots,\lambda N_c) = \lambda \cdot G(p,T,N_1,N_2,\cdots,N_c)$$

(dvs: skalering av hele systemet med faste molbrøker $x_i = N_i/N$)

$$\Rightarrow \mu_i(p,T,\lambda N_1,\cdots,\lambda N_i,\cdots,\lambda N_c) = \frac{\partial G(p,T,\lambda N_1,\cdots,\lambda N_i,\cdots,\lambda N_c)}{\partial(\lambda N_i)}$$

$$= \frac{\lambda\, \partial G(p,T,N_1,\cdots,N_i,\cdots,N_c)}{\lambda\, \partial N_i} = \mu_i(p,T,N_1,\cdots,N_i,\cdots,N_c)$$

dvs μ_i er intensive variable, dvs uendret ved skalering med faste molbrøker