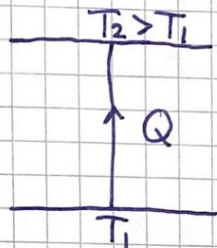


3. Termodynamikkens 2. lov

(30)

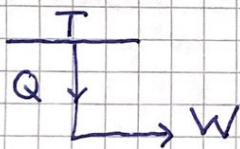
3.1 Energibevarelse er ikke alt

Clausius (1854): Ingen kretsprosess er mulig der nettoresultatet er at en varmemengde avgis fra et varmereservoar og absorberes av et annet med høyere temperatur.



er ikke mulig

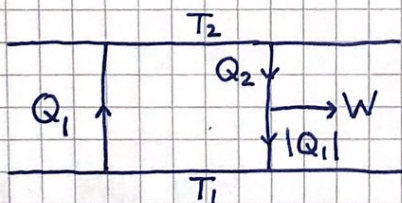
Kelvin (1851): Ingen kretsprosess er mulig der nettoresultatet er at en varmemengde avgis fra et varmereservoar og omsettes fullt ut i arbeid.



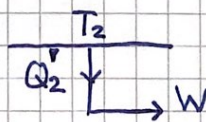
er ikke mulig

Disse to formuleringene er likeverdige.

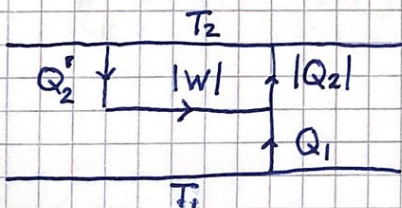
C tar feil $\Rightarrow$ K tar feil:



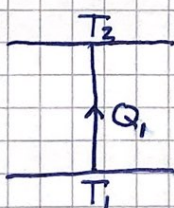
=



K tar feil $\Rightarrow$ C tar feil:



=



C tar feil



K tar feil

Dermed:

C har rett

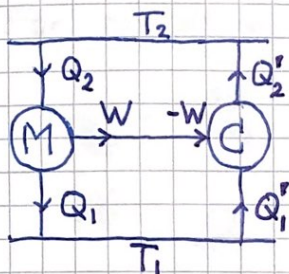


K har rett

3.2 Carnots teorem:

(31)

Carnotprosessens virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ er optimal, og uavhengig av typen arbeidssubstans. Bevis:



C: rev. Carnotmaskin, ideell gass

M: vilkårlig varmekraftmaskin

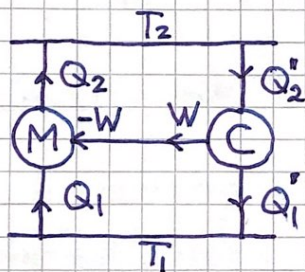
Netto resultat: Kun varmeoverføring mellom to varmereservoarer.

$$2. \text{ lov} \Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'| \Rightarrow |W/Q_2| \leq |W/Q_2'| \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c$$

Anta at M også er reversibel, men med vilkårlig arbeidssubstans.

Nå er M også en Carnotmaskin, fordi varme utveksles med bare to varmereservoarer.

Både C og M kan nå reverseres:



$$2. \text{ lov} \Rightarrow |Q_2'| \geq |Q_2| \Rightarrow |W/Q_2| \geq |W/Q_2'| \Rightarrow \eta_M \geq \eta_c$$

$$\Rightarrow \eta_M = \eta_c$$

Dvs: Alle reversible Carnotmaskiner, uansett arbeidssubstans, har optimal virkningsgrad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$

4. Entropi

(32)

4.1 Clausius' ulikhet

For reversibel Carnotprosess:

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

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

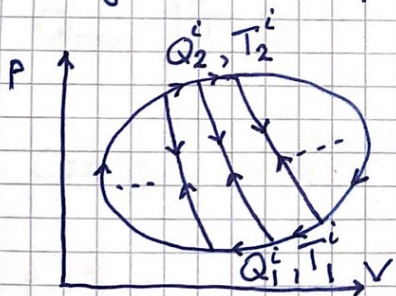
For reell kretsprosess der varme utveksles med to varmereservoar ved temp. T_1 og $T_2 > T_1$:

$$\eta = 1 + Q_1/Q_2 < \eta_c = 1 - T_1/T_2$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Dvs, for enhver slik kretsprosess: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

En vilkårlig kretsprosess kan betraktes som en sum av mange små kretsprosesser:



Indre adiabater kjøres begge veier og kansellerer.

$\Rightarrow$ Ytre kretsprosess = sum av alle de små kretsprosessene

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

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{for vilkårlig kretsprosess}$$

For reversibel kretsprosess: $Q_1^i/T_1 + Q_2^i/T_2 = 0$

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

4.2 Entropi

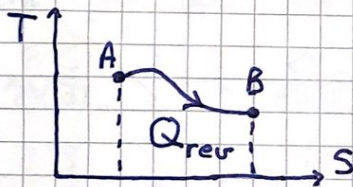
33

Når $\oint dQ_{\text{rev}}/T = 0$, er dQ_{rev}/T et totalt differensial, med tilhørende tilstandsfunksjon:

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T; \quad \oint dS = 0; \quad S = \text{entropi}$$

- $\Delta S = S_B - S_A$ like stor for enhver reversibel prosess fra tilstand A til tilstand B
- Reversibel adiabatisk prosess er isentropisk
- Kan ikke bruke $dQ/T = dS$ for irreversible prosesser.
Irrev. adiabat: $\Delta Q = 0$; $\Delta S \neq 0$. (Vises senere: $\Delta S > 0$)

4.3 S-T-diagram

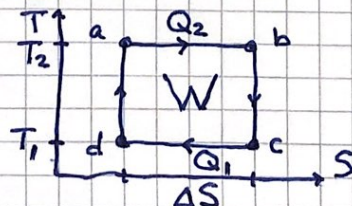
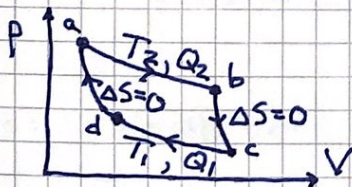


$$Q_{\text{rev}} = \int_A^B T dS$$



$$\oint dU = 0 \Rightarrow Q_{\text{rev}} = \oint T dS = W_{\text{rev}}$$

Carnotprosessen:



Fra S-T-diagrammet:

$$W = Q_2 + Q_1 = (T_2 - T_1) \cdot \Delta S; \quad Q_2 = T_2 \cdot \Delta S$$

$$\Rightarrow \eta_c = W/Q_2 = 1 - T_1/T_2 \quad \text{som før}$$

4.4 Den termodynamiske identitet

(34)

1. lov: $dQ = dU + dW$; $dW_{\text{rev}} = p dV$

2. lov: $dS = dQ_{\text{rev}}/T \Rightarrow dQ_{\text{rev}} = T dS$

$\Rightarrow \boxed{T dS = dU + p dV}$ TDI (For reversible prosesser)

Eks: PCH 4.18, $(\partial U / \partial V)_T$

Med $U = U(T, V)$ og $S = S(T, V)$:

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

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

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

Derivasjon mhp hhv V og T gir

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

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

Men $\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$ slik at

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$
 PCH 4.18

Eks: Ideell gass

$$\left(\partial p / \partial T\right)_V = nR/V = p/T$$

$$\Rightarrow \left(\partial U / \partial V\right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

Følger direkte fra 1. og 2. lov.

Mikroskopisk argument s.15 gir det samme, men er ikke nødvendig.

$$4.5 \quad C_p - C_v$$

(35)

$$C_p - C_v \stackrel{5.19}{=} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \stackrel{PCH 4.18}{=} T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Med syklisk regel:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$$

fordi isoterm kompressibilitet $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$ alltid

Merk at 2. lov og entropiens eksistens her lager en direkte forbindelse mellom temmelig forskjellige målinger:

C_p, C_v : kalorimetriske størrelser

$\frac{\partial p}{\partial T}, \frac{\partial V}{\partial p}$: formen på tilstandsligningen

Eks: Ideell gass

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2 = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V} \right)^2 = \left(\frac{nR}{V} \right)^2$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{nRT}{p} = -\frac{nRT}{p^2} \Rightarrow -T \frac{\partial V}{\partial p} = nR \left(\frac{T}{p} \right)^2 = nR \left(\frac{V}{nR} \right)^2$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = nR \quad \text{som før}$$

4.6 ΔS i reversible prosesser

(36)

Eks 1: Faseoverganger

$T = \text{konst.}$; $Q = L$ (latent varme) $\Rightarrow \Delta S = L/T$

$L > 0$ ved smelting, fordamping og sublimasjon

$\Rightarrow S_{\text{fast stoff}} < S_{\text{svæske}} < S_{\text{gass}}$

Eks 2: S som funksjon av T og V

$$TdS = dU + p dV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

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

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

$\Rightarrow$ Med kjent tilst.lign. $p(T, V)$ og $C_V(T)$ kan $S(T, V)$ beregnes

Eks 3: Ideell gass

Anta konstant C_V [mer om $C_V(T)$ senere]

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

$$\Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Da får vi for $S(T, V)$ relativt en valgt referansekilstand (T_0, V_0) :

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$