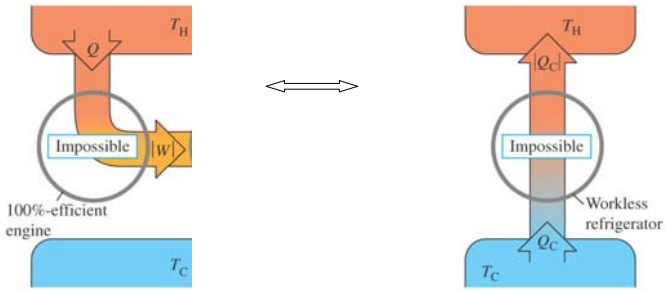
Termodynamikkens 2. lov (kap. 12)

Kelvins formulering

Clausius formulering



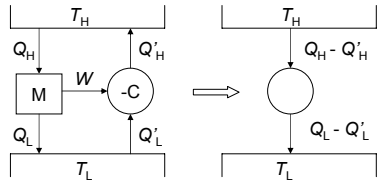
Y&F Figure 20.11b

Carnots teorem

1. Uansett arbeidssubstans er for Carnotprosess:
   $\varepsilon_C = 1 - T_L/T_H$

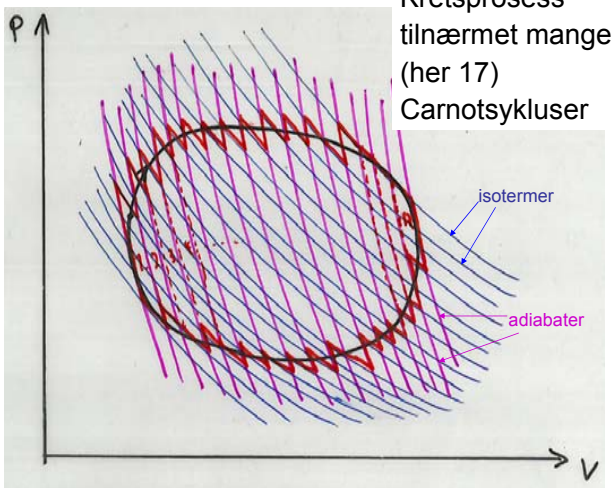
2. Ingen kretsprosess mellom to reservoar kan ha større ε enn $\varepsilon_C = 1 - T_L/T_H$

Bevis for 2:



2.H => $Q_H \geq Q'_H$

=> $\varepsilon_M = W/Q_H \leq W/Q'_H = \varepsilon_C$



Kretsprosess tilnærmet mange (her 17) Carnotsykluser

Clausius ulikhet og entropi.

$\int dQ/T = 0$ reversibel kretsprosess

$\int dQ/T < 0$ irreversibel kretsprosess

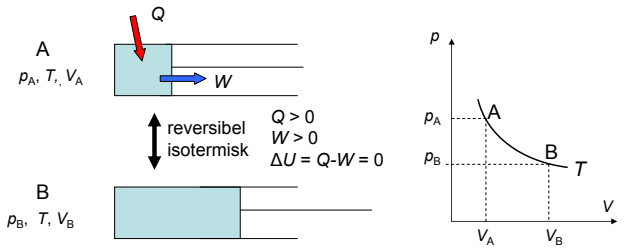
Def. entropi:

$dS = dQ_{rev}/T$ eller $\Delta S = \int dQ_{rev}/T$

S er tilstandsfunksjon, ikke avhengig vegen.

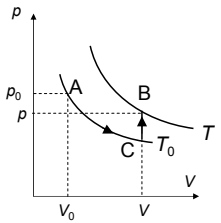
Beregning må gjøres via rev. prosess, men resultatet er det samme uansett, når start- og sluttilstand er gitt.

Reversibel isotermisk prosess:



$$\Delta S_{AB} = nR \ln V_B/V_A$$

Entropifunksjon ideell gass



Generell prosess $A(p_0,V_0,T_0)$ -> $B(p,V,T)$

= isoterm A-C + isokor C-B

$\Delta S_{AC} = nR \ln V_C/V_A$ $\Delta S_{CB} = nC_V \ln T_B/T_C$

Gir oss $S(T,V)$ for ideell gass:

$$S(T,V) = S_0(T_0,V_0) + nR \ln V/V_0 + nC_V \ln T/T_0$$

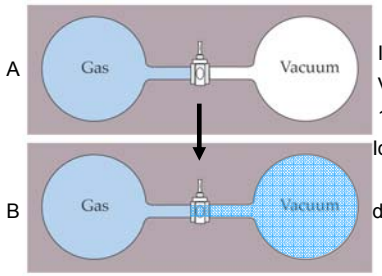
$nRT = pV$ og $C_p - C_V = R$ gir oss videre

$$S(p,V) = S_0(p_0,V_0) + nC_p \ln V/V_0 + nC_V \ln p/p_0$$

$$S(T,p) = S_0(T_0,p_0) + nC_p \ln T/T_0 - nR \ln p/p_0$$

Irreversibel prosess:

Ikke termisk likevekt under prosessen,
entropien må beregnes fra annen prosess med
samme start- og sluttilstand.



Isolert => adiabatisk => $Q = 0$

Vakuum => $W = p\,\Delta V = 0 \cdot \Delta V = 0$

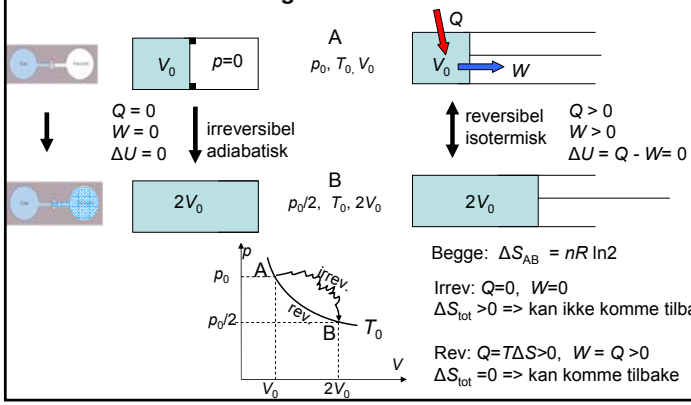
1.H => $\Delta U = Q - W = 0$

Ideell gass: uendra temperatur,

dvs. må erstattes av en isoterm:

Irreversibel prosess:

**Ikke termisk likevekt under prosessen,
entropien må beregnes fra annen prosess med
samme start- og sluttilstand.**

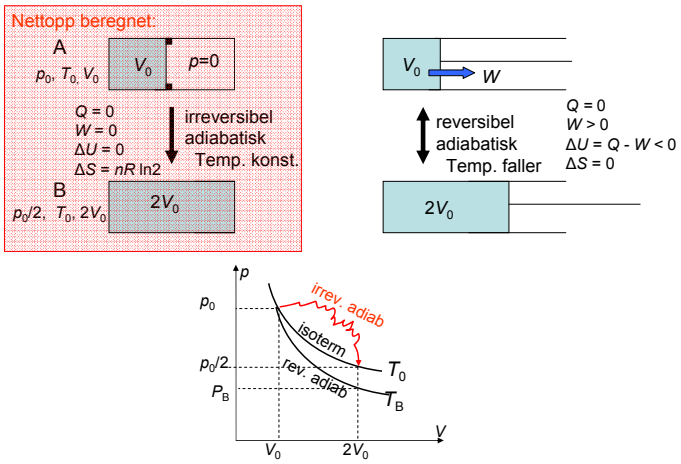


Begge: $\Delta S_{AB} = nR \ln 2$

Irrev: $Q=0$, $W=0$
$\Delta S_{tot} > 0$ => kan ikke komme tilbake

Rev: $Q = T\Delta S > 0$, $W = Q > 0$
$\Delta S_{tot} = 0$ => kan komme tilbake

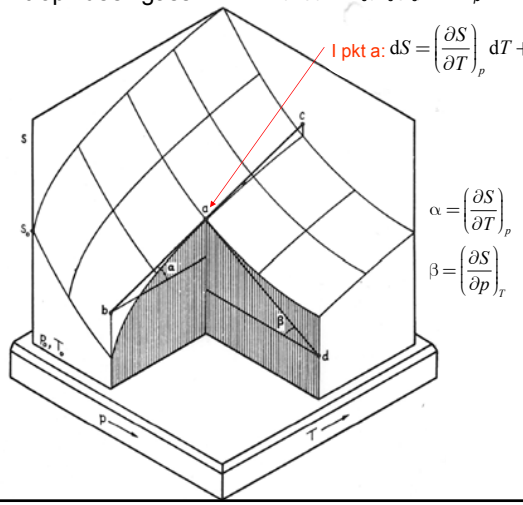
Sammenlikning irreversibel og reversibel adiabatisk utvidelse:



Entropi ideell gass:

$S(T,p) = S_0(T_0,p_0) + nC_p \ln T/T_0 - nR \ln p/p_0$

I pkt a: $\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$



$\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

$\beta = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Hva er rett og hva er galt?

$\int_1^2 \mathrm{d}U = U_2 - U_1$	OK
$\int_1^2 \mathrm{d}W = W_2 - W_1$	feil
$U(T,V)$	OK
$W(T,V)$	feil
$\int_1^2 \mathrm{d}W = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V = p\Delta V$	1. OK; siste OK i isobar prosess
$\int_1^2 \mathrm{d}Q = \int_1^2 T\,\mathrm{d}S = T\Delta S$	1. OK reversibel prosess; siste OK i isoterm prosess
$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W$	OK
$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$	OK reversibel prosess

Entropien mikroskopisk

[H&S 12.6, Y&F 20.8]

- *S* uttrykk for systemets uorden, mer presist:
  S uttrykk for hvor mye mikrorot en makroskopisk tilstand tillater:
  Større volum => flere tilstander: $S \propto \ln V$
  Høyere T => flere hastighetsmuligheter: $S \propto \ln T$

- Boltzmann: $S = k_B \ln w$
  k_B = skaleringsfaktor = Boltzmanns konstant
  w = # mikrotilstander = termodynamisk sannsynlighet

- Spontan rydding er umulig:
  $\Delta S < 0$ umulig i spontane reaksjoner
  S øker i lukka system

- Rydding krever arbeid:
  Tilført *W* kan redusere *S*

Kron/mynt
4 mynter:

Makroskopiske tilstander	Mikroskopiske tilstander, antall:	
4 kron		1
3 kron 1 mynt		4
Mest sannsynlige makrotilstand (38 %) — 2 kron 2 mynt		6
1 kron 3 mynt		4
4 mynt		1

Y&F Figure 20.21

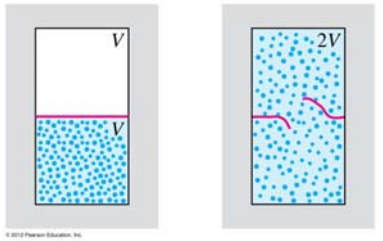
Antall mikrotilstander og dermed entropi øker med volumet

μtilstander = w_1 # μtilstander = $2^N \cdot w_1$ >>> w_1

$S_A = k_B \ln w_1$ $S_B = k_B \ln 2^N \cdot w_1 = Nk_B \ln 2 + k_B \ln w_1$

$S_B - S_A = nR \ln 2$

A B



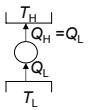
≈ null sannsynlighet for at A opptrer

Boltzmann: $S = k_B \ln w$

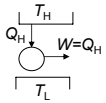
Y&F Ex. 20.11; Figure 20.22

Kap 12: Termodynamikkens 2. lov
Oppsummert

2.lov, Clausius: UMULIG:



2. lov. Kelvin: UMULIG:



Carnotprosess:
Kretsprosess med to isotermer og to adiabater, eneste mulige mellom kun to varmereservoar.

Carnots teorem:
1.Uansett arbeidssubstans er for Carnotprosess: $\varepsilon_C = 1 - T_L/T_H$
2.Ingen kretsprosess mellom to reservoar kan ha større ε enn ε_C

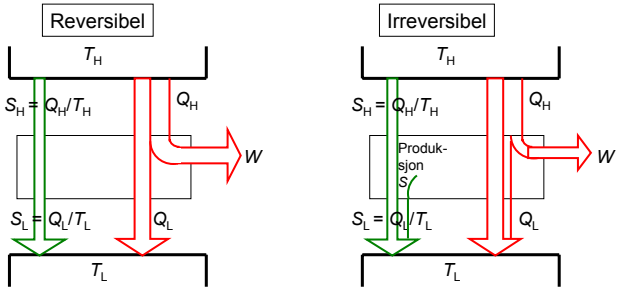
Clausius' ulikhet for kretsprosesser:
$\int dQ/T = 0$ reversibel kretsprosess $\int dQ/T < 0$ irreversibel kretsprosess

Def. entropi: $dS = dQ_{rev}/T$ eller $\Delta S = \int dQ_{rev}/T$
S er tilstandsfunksjon, ikke avhengig vegen. Beregning må gjøres via rev. prosess, men resultatet er det samme uansett, når start- og sluttilstand er gitt.

For ideell gass: $S(T,V) = S_0(T_0,V_0) + nR \ln V/V_0 + nC_V \ln T/T_0$

For lukket system (og for universet) kan ikke entropien avta i en prosess.
Entropien et mål for mikroskopisk rot i et makroskopisk system.

Varmekraftmaskin mellom to varmereservoar



For å fjerne entropiproduksjon må $Q_L = S_L T_L$ være større, dermed *W* mindre.
$\varepsilon = W/Q_H$ avtar