FÖRELÄSNING 3

Repetition av vecka 1

Termodynamikens 1:a huvudsats:
energin är bevarad i en process

$$\Delta U = Q + W$$

U : inre energi } tillståndsstorhet

Q : värme
W : arbete } processtorhet

Ideal gas

$$pV = nRT \quad \text{eller} \quad pV = NkT$$

$$U = \sum^{N} T_i$$

Varje frihetsgrad bidrar med energin $\frac{1}{2}kT$

Masscentrums rörelse $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$

N part: $U = \frac{3}{2}NkT$

Om 2-atomig: $U = \frac{5}{2}NkT$

$$\boxed{\begin{array}{c}\text{Allmänt} \\ U = \frac{f}{2}NkT \\ f\text{: antal frihetsgrader}\end{array}}$$

Värmekapacitet och smältvärme

Värm med Q

$\Delta T = \frac{Q}{m c_v}$ vid konst. <u>Volym.</u>

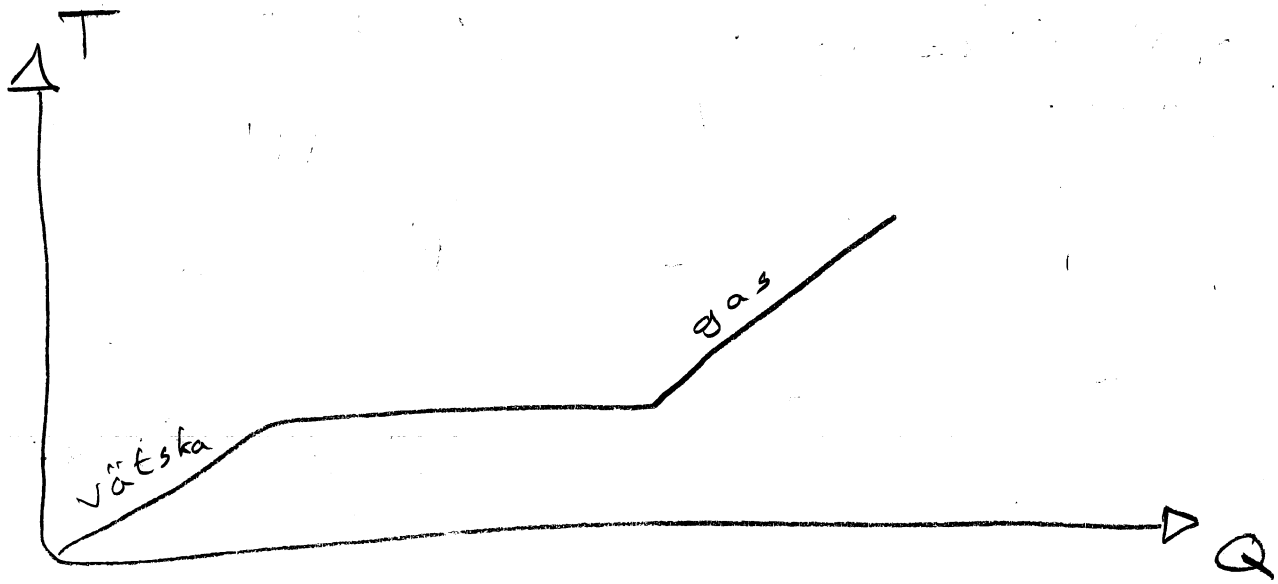
$\Delta T = \frac{Q}{m c_p}$ vid konst. <u>Tryck</u>

C_v, C_p : Kapacivitet (stort C.)

$$c_{p,v} = \frac{C_{p,v}}{m}$$

$$\begin{cases} C_v = \frac{f}{2} Nk \\ C_p = \left(1 + \frac{f}{2}\right) Nk \end{cases}$$, ideal gas.

Om fasomvandling sker: $Q = mL$



$$\boxed{W = -\int_{V_i}^{V_f} p\,dV}$$

Isoterm kompression av gas (T = konst.) långsam!

$\Rightarrow \Delta U = 0$

$\Rightarrow -Q = W = NkT \cdot \ln \frac{V_i}{V_f}$

Adiobatisk kompression av gas (Q = 0) snabb!

$\Delta U = W \Rightarrow V_f \cdot T_f^{f/2} = V_i \cdot T_i^{f/2}$

Def: $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$

$pV^{\gamma} = \text{konstant.}$

Exempel

Dieselmotor har komp. talet 17:1

dvs $V_f = \frac{V_i}{17}$

Om $T_i = 18°C$, Vad blir T_f?

luft: $N_2 + O_2 \Rightarrow f = 5$

Adiabatisk kompression! snabb!

$T_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{2/f} \cdot T_i = 17^{2/5} \cdot 291 = 904K = \boxed{603°C}$

SLUT PÅ REPETITION.

3. Entropi & Andra huvudsatsen.

Termodynamiska lagar; Vilka processer kan ske?

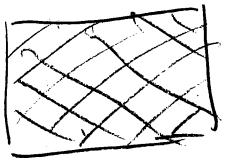
$\boxed{1:a}$ Energin bevaras

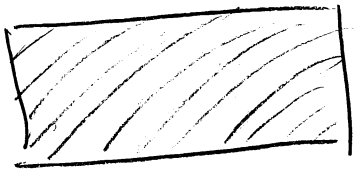
$\boxed{2:a}$ Entropin ökar.

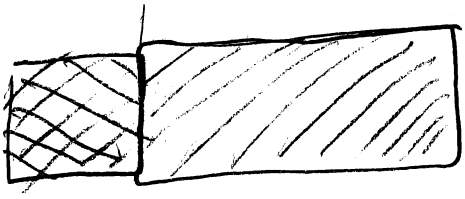
Exempel

$T_1 = 320K$, $T_2 = 400K$

$C_v = C_1$ $\qquad$ $C_v = C_2 = 1.25 C_1$







Termisk jämvikt, de blir lika varma.

$Q_1 = C_1 (T - 320)$

$Q_2 = C_2 (T - 400)$

, $Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow \boxed{T = 364K}$

Det är väldigt osannolikt att denna process sker baklänges!

3.1 Entropi

$S = k \cdot \ln \Omega$

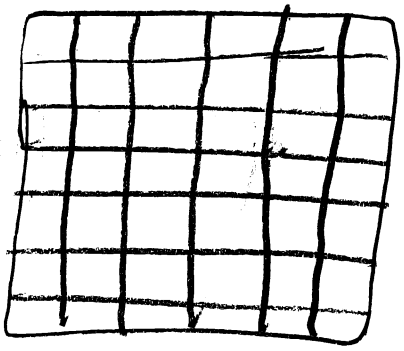
Ω: antal möjliga tillstånd hos systemet.

Enhet för S: J/K Ω: enhetslöst

Antag: Alla tillstånd är lika sannolika!

(Entropin har sitt maximum där det är störst sannolikhet)

Enkelt exempel



En partikel i en låda

Vi mäter med ett visst fel

$\leftrightarrow$ rutornas storlek

Antal rutor = antal lägen.

(ökar V så ökar antal rutor)

V ändras med c: $\Omega = c \cdot V$ ← faktor

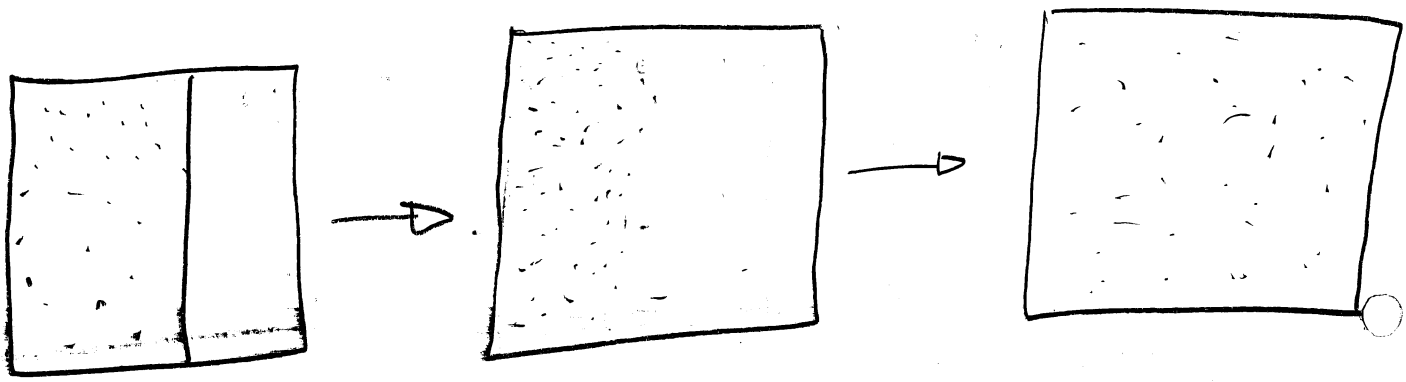
Om två partiklar i lådan:

$\Omega(V, N=2) = \Omega(V, N=1) \cdot \Omega(V, N=1) = c V^2$

$\boxed{\Omega(V, N) = c \cdot V^N}$ — fel, se om 3 sidor!

Om volymen ökar med givet antal partiklar:

$\Rightarrow$ Partiklarna kan röra sig över större område



$$\Omega_{före} = c \cdot V_{före}^{N}$$

$$\Omega_{efter} = \left(\frac{V_{efter}}{V_{före}}\right)^{N} \cdot \Omega_{före}$$

Entropin: $S = k \cdot \ln \Omega = k \ln(c V^{N}) =$

$= k(\ln C + N \ln V)$

$$\left.\begin{aligned} S_{efter} &= k(\ln C + N \ln V_{efter}) \\ S_{före} &= k(\ln C + N \ln V_{före}) \end{aligned}\right\} \Delta S = Nk \ln\left(\frac{V_{efter}}{V_{före}}\right)$$

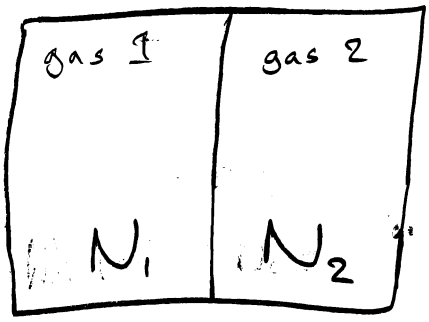
$V_{efter} > V_{före} \Rightarrow \Delta S > 0$

IRREVERSIBEL PROCESS!

$\boxed{\text{Då ökar alltid entropin}}$

Blandning av två (ideala) gaser.

Samma volym, $V_1 = V_2 = V$



Vad händer med entropin om vi tar bort mellanväggen?

$$\begin{cases} \text{Gas 1: } \Delta S_1 = N_1 \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = N_1 k \ln 2 \\ \text{Gas 2: } \Delta S_2 = N_2 k \ln 2 \end{cases}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (N_1 + N_2) k \ln 2 > 0$$

Vad driver gasmolekylerna av t.ex. gas 1 att röra sig in i volym 2?

De enskilda molekylernas slumpmässiga rörelse driver dem att utnyttja hela volymen.

Vad händer om gas 1 = gas 2 & $N_1 = N_2$?

I uttrycket $\Delta S = (N_1 + N_2) k \ln 2$ har entropin ökat. Men det har den ju INTE!

Om $N_1 = N_2$ bör $\Delta S = 0$

Identiska partiklar (kvantmek.)

Om vi placerar ut N partiklar, hur många sätt kan vi permutera dem?

<u>Läs diskret matematik för att få svaret.</u>

Tre partiklar 1,2,3 har 6 permutationer

123, 132, 213, 231, 312, 321

Allmänt: Antal permutationer $= N!$ för N partiklar om de inte får vara på samma plats.

Vi har alltså $N!$ för många tillstånd!

$\Omega = C \cdot V^N$ bör ersättas med $\boxed{\Omega = C \frac{V^N}{N!}}$

$* \; S = k \ln \Omega = k \left(\ln C + N \cdot \ln V - \ln(N!) \right)$

$*$ är svårt, mha Stirlings formel blir

$\ln(N!) \approx N \cdot \ln N - N$ för stora N.

tillräckligt här med $\ln(N!) = N \cdot \ln N$

$$S = k \cdot \ln \Omega = k\left(\ln C + N \cdot \ln V - N \ln N\right) \approx \boxed{kN \ln \frac{V}{N}}$$

för summan

Använd denna formel

$$\boxed{S \approx k \cdot N \cdot \ln \frac{V}{N}}$$

Test om $N_1 = N_2 = N$ & $U_1 = U_2 = U$

$$\Delta S = S_{\text{före}} - S_{\text{efter}} = 2kN \ln \frac{V}{N} - k2N \ln \frac{V}{N} = \underline{\underline{0}}$$

Nu fungerar formeln

3.2 Entropi & Temperatur

Antalet tillstånd kan beräknas fr. kvantmek.
(Diskreta energinivåer)

Ω = Antalet kvantmekaniska mikrotillstånd i ett system med inre energin = U

Vi kan kombinera partiklarna så de har olika energi så länge totala energin är samma.

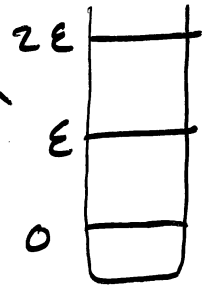
"Varje mikrotillstånd som är förenligt med yttre villkoren är lika sannolikt."

Sannolikheten att finna systemet i ett givet mikrotillstånd:

$$\boxed{P = \frac{1}{\Omega}}$$

<u>Exempel</u>

Tre lika kvantbrunnar med energierna $E_1 = 0$, $E_2 = \varepsilon$ och $E_3 = 2\varepsilon$ har vardera en elektron. Hur många tillstånd Ω finns med totala energin $E = 4\varepsilon$?



$$\left.\begin{array}{l} 0 + 2\varepsilon + 2\varepsilon \\ 2\varepsilon + 0 + 2\varepsilon \\ 2\varepsilon + 2\varepsilon + 0 \\ \varepsilon + \varepsilon + 2\varepsilon \\ \varepsilon + 2\varepsilon + \varepsilon \\ 2\varepsilon + \varepsilon + \varepsilon \end{array}\right\} = 4\varepsilon \text{, dvs } \Omega = 6$$