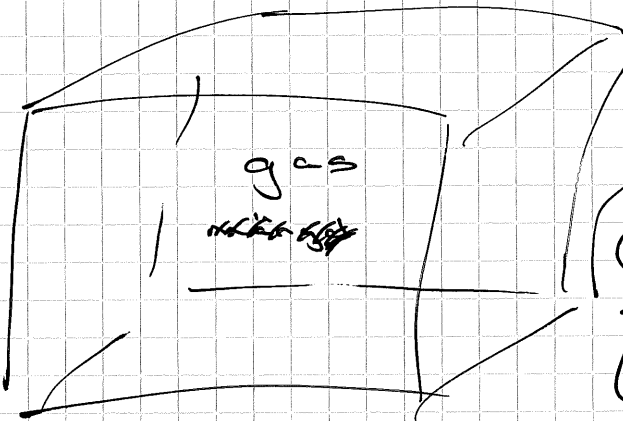


Termodynamik

①

Makroskopisk beskrivning av gas
(eller vätska eller fast ämne)

Tillståndsbegrepp : Energi E
Tryck $P \leftarrow \frac{\text{kraft}}{\text{area}}$
Temperatur T
Volym V



Dessa är medelvärden
av massa molkyklar
eller atomer.

SI-enheter:

E : Joule J

$$1J = 1Nm$$

\uparrow kraft \nwarrow sträcke

T : Kelvin K

eller celsius $^{\circ}C$ $0^{\circ}C = 273.15K$

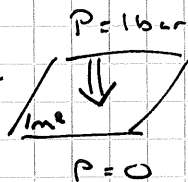
P : Pascal $1P = \frac{1N}{m^2}$

$$1\text{bar} = 10^5 \text{Pa}$$

$$1\text{atm} \approx 1\text{bar}$$

\uparrow
atmosfärstryck

Samma
som kraft
 $F = 10^5 N$
 \uparrow
vikt från
 $10,000 \text{kg}$



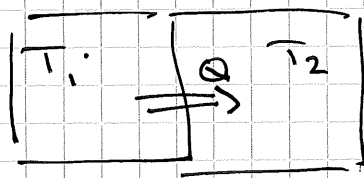
V : m^3

Temperatur

2

- Mått på energin i idealgas $E = \frac{3}{2} n R T$ (egentligen hänger det ihop med entropi)

- Öte lagen: värme flödar från varmare till kallare system
högre T → lägre T



$$T_1 > T_2$$
$$Q > 0$$

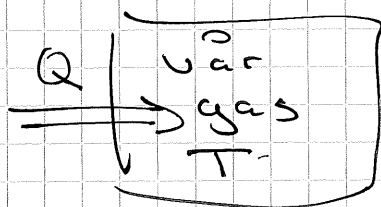
- Värme
vad är värme?

Termisk energi som överförs från ett system till ett annat

Viktigt tecknet på Q :

Jag (och boken) tar värme som tillförs systemet

$$Q > 0$$



$Q > 0$ värme tillförs,
 T går upp
(om inte givet konstant volym)

Energi, E

3

• Energi kan inte förstöras,
kan överföras mellan kroppar.

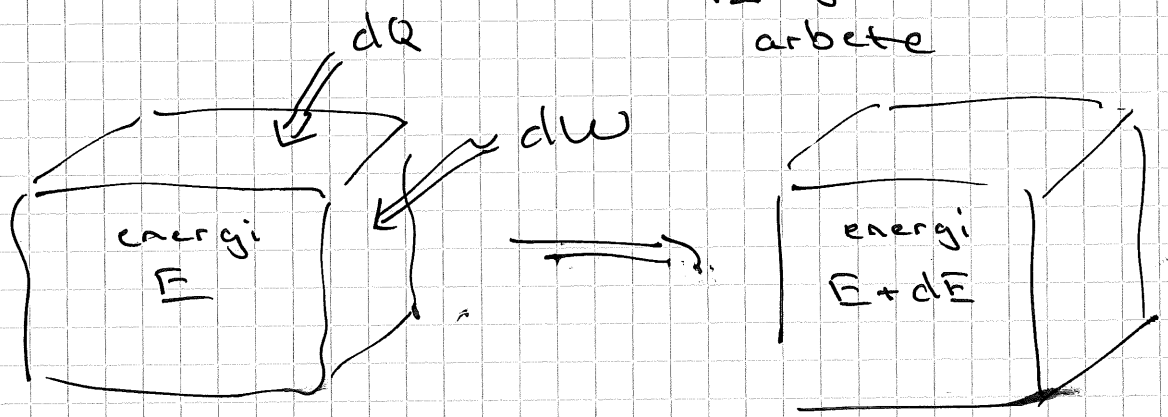
• Energi överförs ~~med~~ genom
värme Q , eller ~~med~~ arbete W
↑
work

• Termodynamikens första lag

~~$dE = dQ + dW$~~
 $dE = dQ + dW$

dQ, dW
liten mängd
liten energi
förändring

ändringen i energi = tillförd värme +
på systemet utfört
arbete



Arbete

(4)

- Mekaniskt arbete (kan också vara elektriskt arbete)

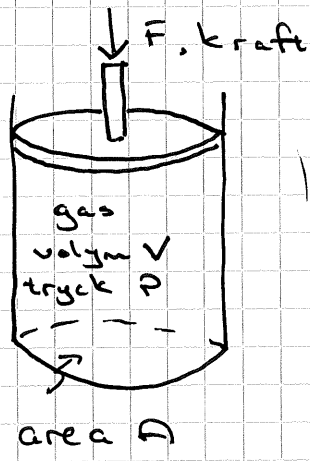
↕
dvs en kraft som gör en förflyttning



$$W = F \cdot x$$



Termodynamik: kallas också för Tryck-Volym arbete

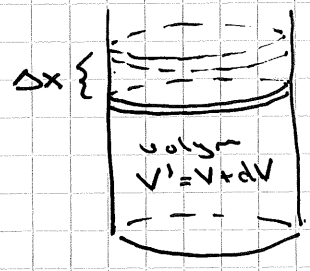


~~kraften F~~
kraften F kan identifieras med ett externt tryck

$$P_{ext} = F/A$$

tryck på ovensidan gasen

antag $P_{ext} > P$, då trycks gasen ihop



arbetet för en liten förändring Δx :

$$dW = F \Delta x = P_{ext} A \Delta x = -P_{ext} dV$$

$$V' = V - \Delta x A$$

$\therefore dV = -\Delta x A$
ändring i volym

tecknet viktigt

$dW > 0$ arbete på gasen

$$dV < 0$$

volymen minskar

- Idealisering: ~~Om~~ om $P_{ext} = P$ (eller mycket större)

då kan vi skriva

$$\boxed{dW = -PdV}$$

ger långsam ändring
kallas koastatisk

(Helt allmänt gäller $dW \geq -PdV$)

Ideal gas

(6)

- Gas som inte är för tät (~~dos~~ inte högt tryck)
 - dos, inte har högt tryck eller för låg temp.
 - luft vid rumstemp och normalt tryck
 - $T = 20^\circ\text{C}$
 - $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- är god idealgas
- Pa: Pascal $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

Ideala gaslagen: $PV = nRT$

$n = \#$ mol av gasen \leftarrow hur mycket gas har vi

1 mol = N_A molekyler

$N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ Avogadro's tal

$R \approx 8.31 \text{ J/mol K}$ gaskonstanten

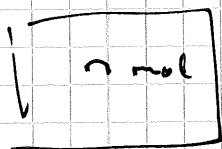
($R = k_B N_A$, där k_B är Boltzmannkonstanten)

konstant T : $P \uparrow \Rightarrow V \downarrow$
 $V \downarrow \Rightarrow P \uparrow$ \leftarrow Boyles lag

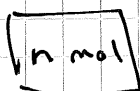
konstant V : $T \uparrow \Rightarrow P \uparrow$

konstant P : $T \uparrow \Rightarrow V \uparrow$ \leftarrow gasen tar mer plats, dos mindre tät.

varm



kall



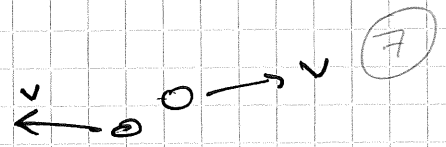
$T \downarrow \Rightarrow V \downarrow$

\uparrow
kallare luft mer tät

• Energi för idealgas

$$\boxed{E = \frac{3}{2} nRT}$$

↔ från rörelsen



vid ~~hög~~ höga temp; för tvåatomig molekyl

$$E = \frac{5}{2} nRT$$

rörelse + rotation

ännu högre temp

$$E = \frac{7}{2} nRT$$

rörelse + rotation + vibration



• per molekyl medelvärdet av kinetisk energi

$$\begin{aligned} \langle E_k \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\rangle = 3 \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle}_{\frac{1}{2} k_B T} \\ &= \frac{3}{2} k_B T \end{aligned}$$

för N_A molekyler $E = N_A \cdot \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} R T$

OBS! T måste ges i Kelvin (K)

för att detta ska stämma.

Det samma gäller $PV = nRT$

↑
Kelvin

samma steg som Celsius C

men $\boxed{0^\circ C = 273.15 K}$

OK i absoluta nollpunkten

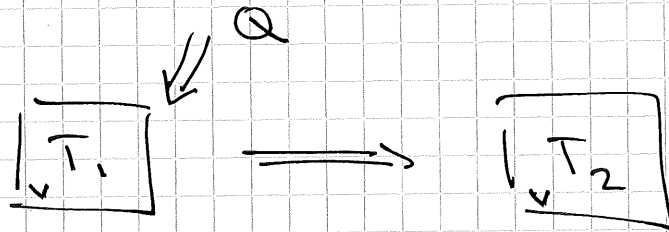
Värmekapacitet

(8)

$$dQ = c_v dT \quad \leftarrow \text{vid konstant volym}$$

$$dQ = c_p dT \quad \leftarrow \text{vid konstant tryck}$$

- Hur mycket värme går åt för att göra en temperaturförändring av ~~mediet~~ mediet



$$Q = c_v \Delta T = c_v (T_2 - T_1)$$

för vatten i vätskefas: $c_v = 4190 \text{ J/kgK}$

för att höja temp. 1 grad på ett kilo vatten går det åt ~~4190~~ 4190 J energi

det är också kallat 1 kilokalori kcal

För idealgas

$$dQ = dE - dW = dE + PdV$$

konstant volym: $dV = 0$

$$dQ = dE = \left[E = \frac{3}{2} nRT \right] = \frac{3}{2} nR dT$$

$$\therefore \left[c_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{3}{2} nR \right]$$

konstant tryck $dQ = dE + PdV = \left[PV = nRT \Rightarrow PdV = nR dT \right]$
 $= \frac{3}{2} nR dT + nR dT = \frac{5}{2} nR dT \quad \left[c_p = \frac{5}{2} nR \right]$

Idealiserade processer

9

För att beskriva förändringar i en gas (eller mer allmänt) brukar man betrakta ett antal ideala processer:

Isoterm, konstant T & p

Isobar, konstant tryck

Isokor, konstant volym

Adiabatisk, inget värmeutbyte med omgivningen

Viktigt när man ~~beskriver~~ beskriver ~~processer~~.

värme-
maskiner
(motorer)

\rightleftharpoons

omvandlar
värme till arbete.

kylmaskiner

\rightleftharpoons

omvandlar
arbete till
värme (kyla)

(Mer nästa föreläsning)

Betrakta dessa ₁ för en idealgas
processer

Isoterm

$$T = \text{konstant}$$

10

$$PV = nRT = \text{konstant}$$

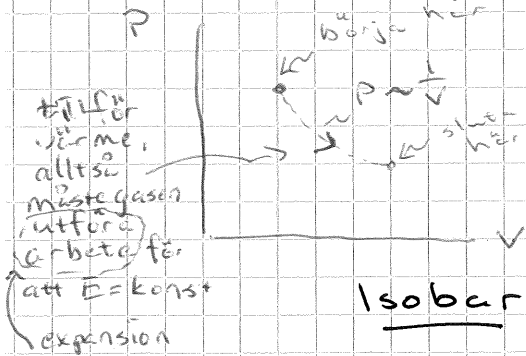
$$\boxed{E = \text{konstant}}$$

$$dE = dQ + dW$$

alltså måste värme balansera arbete för

$$dE = 0$$

Ex
tillför värme isotermt
skissa gasens förändring
i PV-diagram



Isobar

$$P = \text{konst}, \quad V = \left(\frac{P}{P_0}\right) T$$

$$dQ = c_p dT$$

$$dW = -P dV \Rightarrow W = -P \Delta V$$

Isokor

$$V = \text{konst}$$



$$dW = 0 \quad \text{Inget arbete}$$

$$dE = dQ = c_v dT$$

energi kan bara ändras via värme.

Adiabatisk

$$dQ = 0$$

$$dE = dW$$

om också kuasistatisk ;

$$dE = -P dV$$

arbete men
inte värme

vi kan ta fram en relation mellan P och V

$$dE = \frac{3}{2} nR dT = [PV = nRT \Rightarrow P dV + V dP = nR dT]$$

$$= \frac{3}{2} (P dV + V dP)$$

$$\frac{3}{2} (P dV + V dP) = -P dV \Rightarrow \frac{5}{2} P dV = -\frac{3}{2} V dP$$

$$\int_{V_0}^V c_p \frac{dV}{V} = - \int_{P_0}^P \frac{V dP}{P}$$

Kallas detta

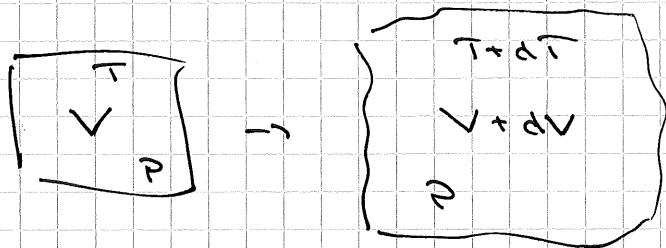
$$\gamma \left(\frac{c_p}{c_v} \right) \ln \frac{V}{V_0} = - \ln \frac{P}{P_0} \Rightarrow \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^\gamma \left(\frac{P}{P_0} \right) = 0$$

$$\boxed{PV^\gamma = \text{konstant}}$$

Termisk expansion

(11)

För gas:



Isobar
Volymexpansion

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{T} \quad \leftarrow \text{beroende } \frac{1}{T}$$

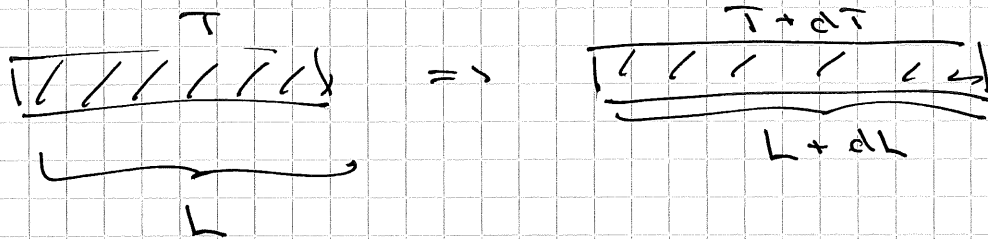
vid $T = 300\text{K}$

$$\beta \approx 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

relativ expansion om 3.3 %

$$PV = nRT$$

För fast ämne, ~~kan~~ kan vi använda
linjär expansionskoefficient



$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

\leftarrow T-oberoende över normala
temperaturer

$$\therefore \Delta L = \alpha L \Delta T$$

en viss temp. ~~expansion~~ ΔT
ökning

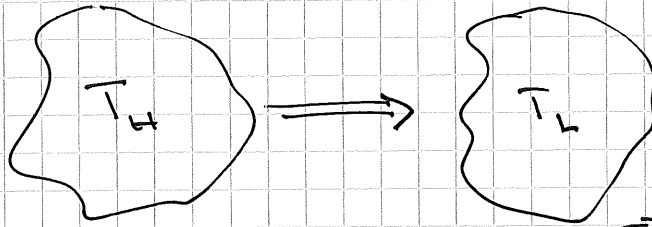
ger en viss expansion
relativ $\frac{\Delta L}{L}$

Typiska α i vid rum- temp.	Material	α
	Aluminium	$\alpha \approx 24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
	Stål	$\alpha \approx 11 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
	Vatten	$\alpha \approx 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

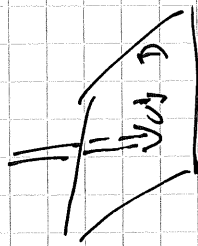
(expansion för gas) ≈ 10 (expansion vätska) ≈ 100 (expansion fast)

Värmeledning

(12)



Värmeström $\vec{j} = \frac{\text{energi}}{\text{sekund} \cdot \text{m}^2}$



Effekt/areanhet

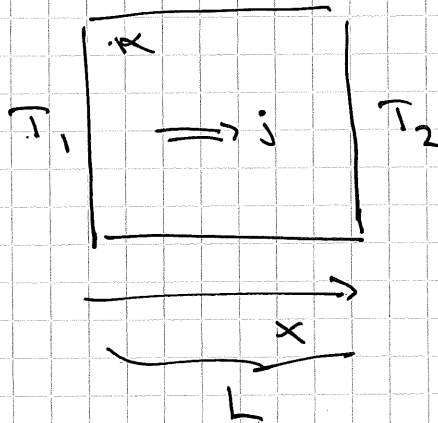
Värmeledningsekvationen:

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T$$

κ : värmeledningskonstant

$$[\kappa] = \frac{\text{W}}{\text{K m}}$$

1D



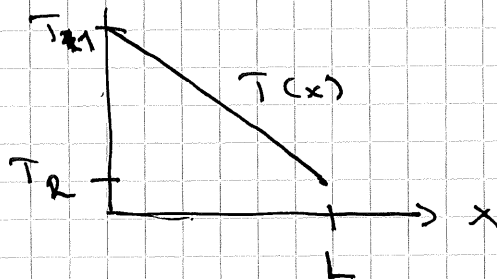
$$j = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

j måste vara konstant över x
annars bygger vi upp energi någonstans

$$\frac{dT}{dx} = \text{konst} = \frac{(T_2 - T_1)}{L}$$

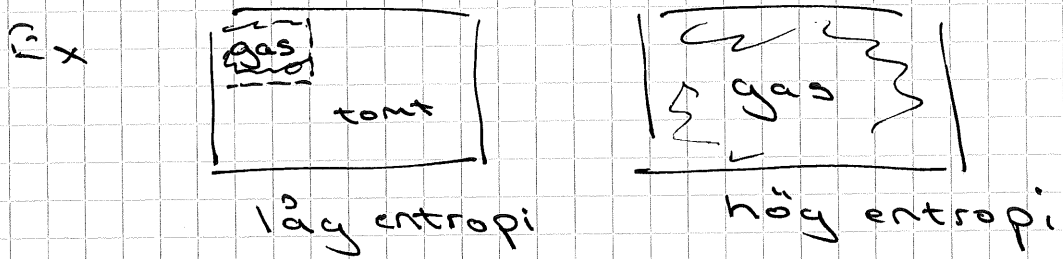
Värmeström:

$$j = \kappa (T_1 - T_2) / L$$



Entropi, S

- Mått på ett systems "oordning"



- 2idra lagen

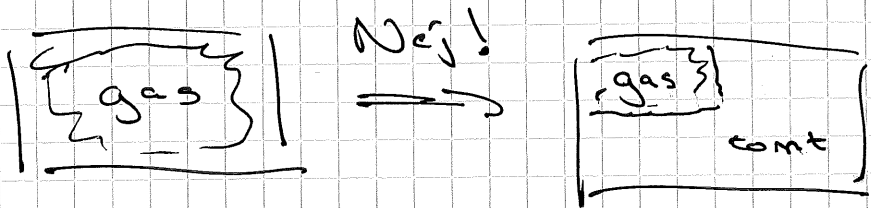
två former:

- för ett slutet system gäller

$$dS \geq 0$$

entropin kan inte minska

ingen kontakt med omgivn.
inget arbete eller värme



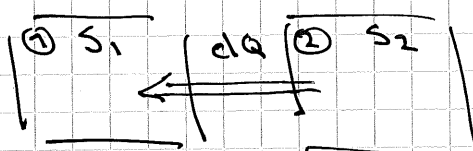
händer aldrig (för ett slutet system)

- mer allmänt gäller

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ om reversibelt}$$

totala entropin (i omvändningen "ökar")



$$dS_1 = \frac{dq}{T}$$

$$dS_2 = -\frac{dq}{T}$$

$$S_{tot} = S_1 + S_2$$

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2$$

$$= 0 \text{ endast om } dS_1 = \frac{dq}{T} \text{ och } dS_2 = -\frac{dq}{T}$$

$$\text{kuasistatiskt} \Leftrightarrow dW = -PdV$$

(14)

$$\text{ej k.s.} \quad dW > -PdV$$

$$\text{reversibelt} \Leftrightarrow dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\text{ej rev.} \Leftrightarrow dS > \frac{dQ}{T}$$

desså
är
samma
ska vi
visa

$$\text{om k.s. och rev.} \quad \boxed{dE = dQ + dW} = TdS - PdV$$

1sta lagen

$$\boxed{dE = TdS - PdV}$$

Termodynamisk identiteten

$$\text{om} \quad dW > -PdV$$

$$\text{då måste vi ha} \quad TdS > dQ$$

så

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{om} \quad dW = -PdV$$

$$\boxed{\text{reversibelt} = \text{kuasistatiskt}}$$

Värmemaskin

• Hur mycket arbete kan man som mest få från värme?

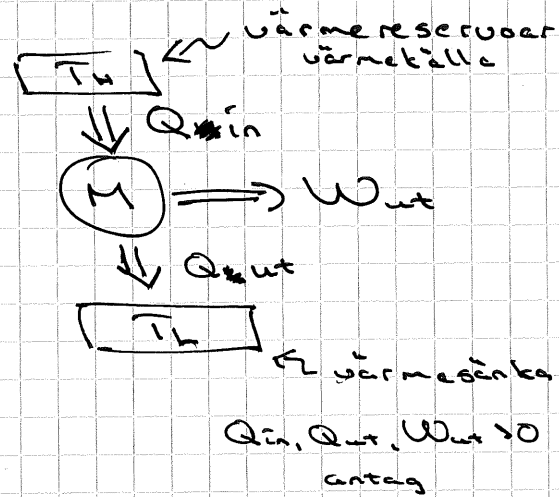
• Det går inte att överföra värme helt till arbete.

beräkna
verkningsgraden

$$\eta = \frac{W_{ut}}{Q_{in}}$$

~ Värmemaskin:

- tar värme vid hög temp.
- ger arbete ut
- släpper ut värme vid låg temp. "spillvärme"



Energikonservering: $W_{ut} = Q_{in} - Q_{out}$

Vi skulle vilja ha $Q_{out} = 0$

men 2dra lagen säger:

$$\Delta S_H + \Delta S_L \geq 0$$

där $\Delta S_H \geq \frac{Q_{in}}{T_H}$ ←

$$\Delta S_L \geq \frac{Q_{out}}{T_L}$$

$$\left\{ \frac{Q_{out}}{T_L} - \frac{Q_{in}}{T_H} \geq 0 \right\}$$

∴ vi kan inte ha $Q_{out} = 0$, då minskar entropin!

Det bästa vi kan göra är: (16)

$$\frac{Q_{ut}}{T} - \frac{Q_{in}}{T_H} = 0 \quad \text{dvs reversibel process}$$

Verkningsgraden:

$$\eta = \frac{W_{ut}}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{ut}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{ut}}{Q_{in}} = 1 - \frac{T}{T_H}$$

~~med~~ allmänt $\boxed{\eta \leq 1 - \frac{T}{T_H}}$

för en "perfekt" värmemaskin gäller

$$\eta = 1 - \frac{T}{T_H} < 1$$

maximala verkningsgraden för en värmemaskin

Ex

Ängmaskin som eldar vid $500 \text{ K} = T_H$

& $T_L = 300 \text{ K}$ (omgivningen)

$$\eta = 1 - \frac{300}{500} = 0.4$$

40% av värmen kan gå till arbete

I praktiken betydligt mindre.

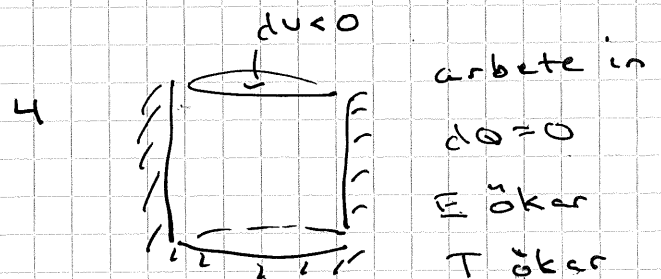
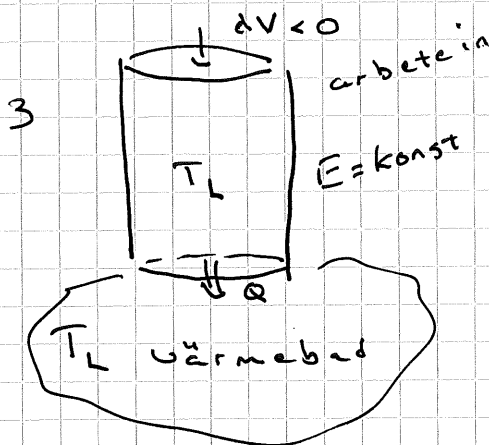
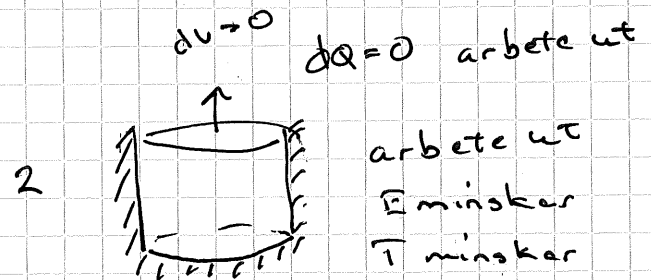
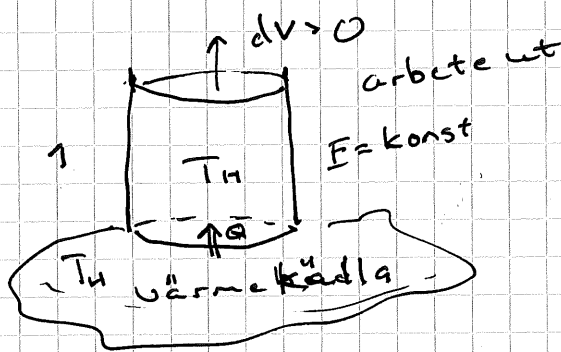
Carnotcykeln

(17)

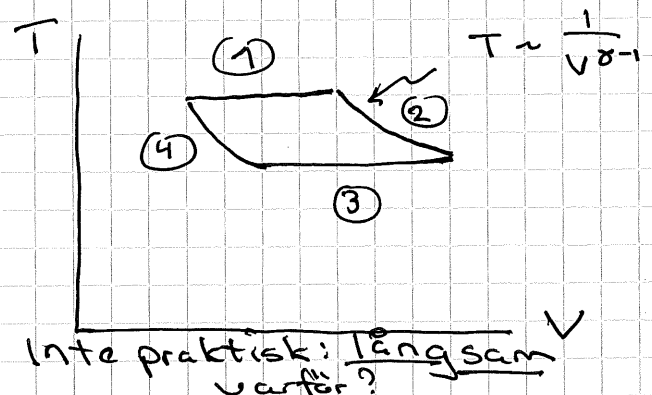
En motor som ger den ~~största~~ maximala verkningsgraden.
(konceptuell, inte verklig)

4 steg:

1. Värme tillförs isotermt vid temp T_H
2. Adiabatisk + reversibel expansion
3. Värme avförs isotermt vid temp T_L
4. Ad + rev. kompression



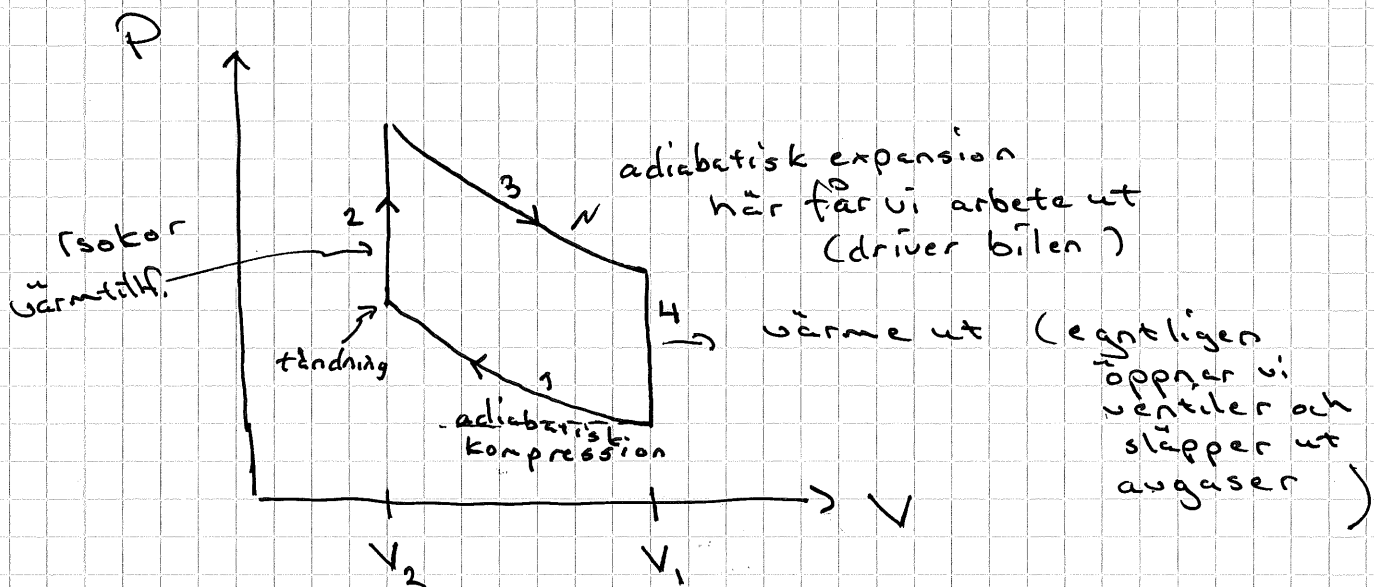
Man kan visa att denna är ideal, med maximal verkningsgrad.



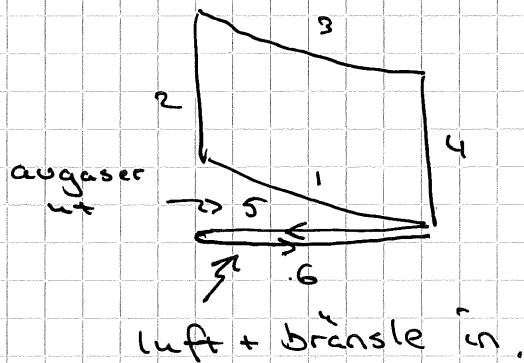
Andra motorer

18

• Bensinmotorn \leftrightarrow Otto cykeln



För en riktig motor



4-takts motor
1, 3, 5, 6

Dieselsykeln...

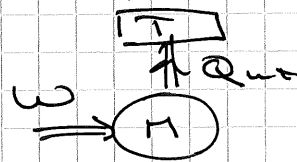
Ingen tändning. Hög kompression \Rightarrow varm gas som självantänder bränslet ...

Värmepump och Kylskåp

19

Värmepump: omvandla arbete till värme

Inga problem (termodynamiskt) att omvandla arbete till värme. T.ex. elradiatorer

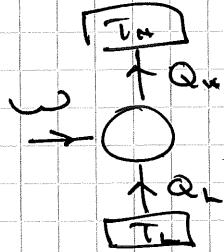


men verkningsgraden

$$B' = \frac{Q_{up}}{W} = 1$$

OBS!
tvärtom mot
värmeskin

Man kan göra mycket bättre.



$$B' = \frac{Q_{up}}{W} = \frac{Q_{up}}{Q_{up} - Q_{down}} = \frac{1}{1 - \frac{Q_{down}}{Q_{up}}}$$

entropi:
 $\Delta S \geq 0$

$$\frac{Q_{up}}{T_{up}} - \frac{Q_{down}}{T_{down}} \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_{down}}{Q_{up}} \leq \frac{T_{down}}{T_{up}}$$

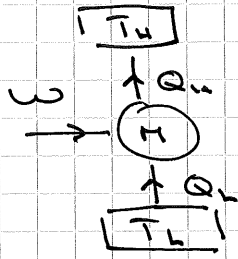
$$\Delta S \quad B' \leq \frac{1}{1 - \frac{T_{down}}{T_{up}}} = \frac{T_{up}}{T_{up} - T_{down}}$$

Ex: innetemp 300K
uttemp 270K

$$B \leq \frac{300}{30} = 10$$

maximal verkningsgrad $\textcircled{10}$ istället för $\textcircled{1}$

Kylskåp



verkningsgrad:

$$B^* = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c}$$

$$= \frac{1}{\frac{Q_h}{Q_c} - 1}$$

$$+ \frac{Q_c}{T_r} \geq \frac{Q_h}{T_h} \implies B^* \geq \frac{1}{\frac{T_h}{T_r} - 1} = \frac{T_r}{T_h - T_r}$$

Så om 5°C i kylan, 25°C i rummet

maximal verkn. grad $B = \frac{278}{20} \approx 14$

kylskåp är ganska effektivt, effekt $\sim 100\text{W}$

[Cykeln för kylskåp är annorlunda än vad vi diskutert. Den innehåller omvandling mellan gas och vätska värme \rightarrow förångning vätska]

Boltzmann och Maxwell-Boltzmann

fördelningar

lite Statistisk fysik

Beskriva fördelningens hastigheter
 $P(\vec{v})$

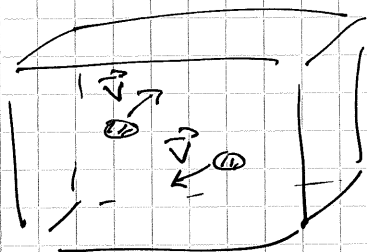
sannolikhet att en partikel har hast. \vec{v}

Boltzmann: ett tillstånd r med energi ϵ_r har sannolikhet att ha en partikel

$$P_r \sim e^{-\epsilon_r / k_B T}$$

För en gas av fria partiklar

har vi $\epsilon = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$



$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

dus $P(\vec{v}) \sim e^{-\frac{m|\vec{v}|^2}{2k_B T}}$

vi kan dela upp den v_x, v_y, v_z är oberoende

$$P(v_x) \sim e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}}$$

Normering? $\int_{-\infty}^{\infty} dv_x P(v_x) = 1$

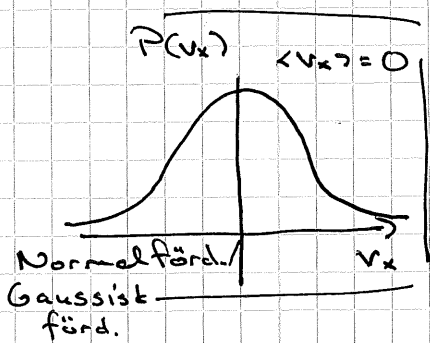
skriv $P(v_x) = C \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}}$

$$1 = C \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} = \left[\text{substitution } x^2 = \frac{m v_x^2}{k_B T} \right] =$$

$$= C \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/2} = C \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

standardintegral = $\sqrt{2\pi}$

$$\Rightarrow C = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \quad \therefore P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}}$$



Nu kan vi beräkna energin för gasen

$$E = N \cdot \langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle =$$

$$= N \cdot 3 \langle \frac{1}{2} m v_x^2 \rangle$$

$$\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \frac{1}{2} m v_x^2 P(v_x) = \left[x^2 = \frac{m v_x^2}{2 k_B T} \right]$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot \frac{1}{2} k_B T \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-x^2/2}$$

part. integration

$$= \left[-x e^{-x^2/2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} dx$$

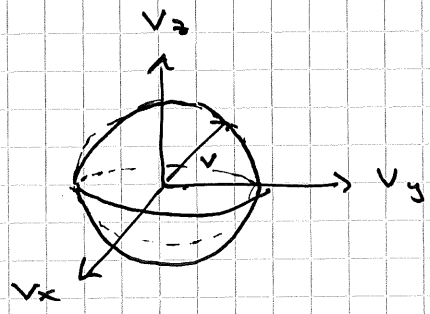
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$= \frac{1}{2} k_B T$$

$\Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T$ eller med $N = n N_A$ och $R = N_A k_B$

$$E = \frac{3}{2} n R T$$

Vi kan också beskriva fördelningen av fartar, dvs $v = |\vec{v}|$, $P(v)$?



ett givet $v \Leftrightarrow$ en sfär i rummet (v_x, v_y, v_z)
 skriv i sfäriska koordinater

$$P(v) = \int dv_x dv_y dv_z P(v_x) P(v_y) P(v_z)$$

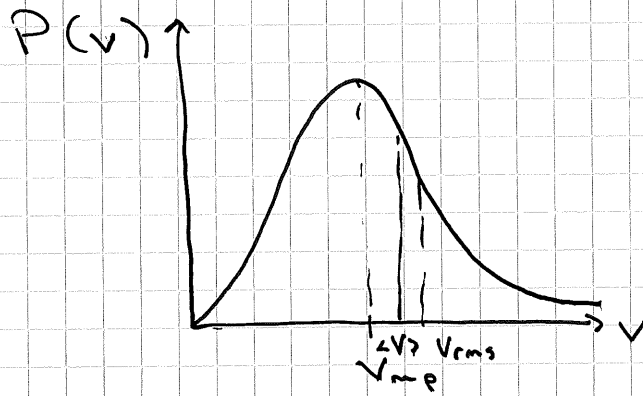
sfärisk

$$v^2 dv d\alpha \sin\theta d\theta \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

~~Maxwell-Boltzmann~~

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

OBS!
 v^2 kommer in p.g.a. att det finns fler v_x, v_y, v_z för stora v



• mest sannolik fart : ges av $\frac{dP(v)}{dv} = 0$

$$0 = 2v e^{-\frac{3}{2} \frac{v^2}{v_0^2}} - \frac{3v}{v_0^2} e^{-\frac{3}{2} \frac{v^2}{v_0^2}} v^2$$

$$0 = 2 - \frac{3}{2} \frac{v^2}{v_0^2} \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{k_B T}{m}}$$

• genomsnittlig hast :

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v P(v) dv = \dots = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{v_0}{\sqrt{3}}$$

• kvadratiske medelvärde : (root mean square)

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{k_B T}{m}}$$

den vet vi

$$\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

vätsgas N₂
vid 300K

$\langle v \rangle \approx 500 \text{ m/s}$

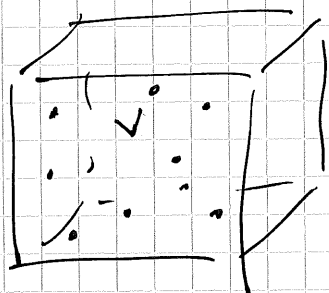
Idea gaslagen från entropi (statfys) 24

mikroskopiskt definieras entropin som

$$S = k_B \ln \Omega$$

där $\Omega = \#$ tillgängliga tillstånd

om vi har en volym V



da kan vi i varje ögonblick ha atomer i läge \vec{x} med hast \vec{v}

- Ett tillstånd för hela gasen ges av \vec{x} och \vec{v} för varje atom

$$\Omega \sim V^N \leftarrow \text{alla möjliga sätt att placera } N \text{ st atomer i } V$$

men kan visa $\Omega = \frac{V^N}{N!} f(T)$
pga att atomerna inte är särskiljbara $\rightarrow N!$ inga $f(k)$ av T

• Nu: 1st lagen för en reversibel förändring

$$dE = dQ + dW = \left[\text{rev. } dS = \frac{dQ}{T}, dW = -PdV \right]$$

$$dE = TdS - PdV$$

def. $F = E - TS$ (kallas Helmholtz fria energi)

$$\begin{aligned} \text{da har vi } dF &= dE - TdS - SdT = \\ &= -SdT - PdV \end{aligned}$$

alltså kan vi beräkna

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \leftarrow \text{konstant } T$$

$$\text{id gas: } F = E(T) - k_B T \ln \Omega$$

(25)

$$\uparrow$$

E för id gas ($E = \frac{3}{2} N k_B T$)

$$= E(T) - k_B T \ln V^N f(T) / \Omega!$$

$$\Rightarrow P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T N \frac{\partial \ln V}{\partial V} = k_B T N / V$$

$$\Rightarrow \boxed{PV = N k_B T}$$

Ideala gaslagen!