

4. Termodynamiska identiteten

Klassisk idealgas och dess termiska egenskaper; termisk, mekanisk och diffusiv jämvikt; temperatur, tryck och kemisk potential; termodynamiska identiteten; entropi och irreversibla processer.

Avsnitt: 2.5, del av 2.6 del av 3.2, 3.3-3.6

Läs, träna och begrunda

I avsnitt 2.5 introduceras det tredje modellsystemet, en enatomig idealgas i den klassiska gränsen. Denna är mer komplicerad än Einstein modellen och beror, förutom på systemets energi och antal partiklar, på systemets volym. Den klassiska idealgasen kommer senare att behandlas på ett enklare och mer direkt sätt i avsnitt 6.7. Läs igenom avsnittet och notera uttrycket på multipliciteten. Detta utnyttjas i avsnitt 2.6 för att härleda Sackur-Tetrode ekvationen, entropin för en klassisk idealgas. Denna ekvation är viktig. Träna på uppgift 2.31. "Entropy of Mixing" i avsnitt 2.6 kan du vänta med. Vi återkommer till detta i kapitel 5. Läs igenom diskussionen om reversibla och irreversibla processer som är viktiga begrepp inom termodynamiken.

Kapitel 3 diskuterar hur system kan växelverka med varandra och utgående från detta kan man härleda hur entropin är relaterad till andra storheter. I avsnittet 3.1 behandlades system i termisk kontakt och temperatur definierades. På ett helt analogt sätt introduceras trycket P och kemisk potentialen μ i avsnitten 3.4 respektive 3.5. Avsnittet 3.5 om kemisk potential behöver du inte fördjupa dig i, vi återkommer till detta i kapitel 5. Allt sammanfattas i den så kallade termodynamiska identiteten

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Läs och begrunda väl bokens koncisa och sammanfattande beskrivning i avsnitt 3.6.

Med hjälp av ett explicit uttryck för multipliciteten för ett system, och därmed entropin, kan nu termiska egenskaper för detta system bestämmas. En bra sammanfattning ges av problem 3.25. Träna på detta. Om du önskar mer träning läs avsnitt 3.3 om paramagnetism, samt träna på problem 3.19 och 3.23. Vi återkommer till paramagnetism i kapitel 6.

Läs och begrunda väl "Entropy and Heat Revisited" i avsnitt 3.4. Det är centralt inom termodynamiken att förstå begreppet kvasistatiska processer. Här formuleras också termodynamikens andra huvudsats på matematisk form,

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

där likhet gäller för kvasistatiska processer. Viktigt att lära sig tillämpa andra huvudsatsen och beräkna entropiändringar för olika processer.

Termodynamik och statistisk fysik:

Räkneövning 4 - Termodynamiska identiteten

Anders Lindman

September 9, 2016

Den här räkneövningen behandlar

- Entropi- och värmeberäkningar.
- Termodynamiska identiteten, $dU = TdS - PdV + \mu dN$.

Ta bort en uppgift

föreläsningens polymer uppgiften

Uppgift 3.10

En isbit som väger 30 g vid 0°C lämnas på ett köksbord där den börjar smälta.

I köket är det 25°C .

Vi ska i den här uppgiften studera entropiförändringen när isbiten/vattnet värms upp till rumstemperaturen.

a)

Fråga:

Beräkna förändringen i isbitens entropi när den smälter till vatten vid 0°C . (Du kan bortse från att volymen ändras något.)

Lösning:

För att bestämma entropiförändringen använder vi oss utav uttrycket (som gäller för en quasistatisk process)

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Den energi som krävs för att smälta is till vatten vid 0°C ges av smältvärmets $L = 333 \text{ J/g}$ (se Heat of fusion i Physics Handbook).

Den mängd värmeenergi som krävs för att smälta 30 g is blir därav

$$Q_{\text{is}} = Lm = 333 \cdot 30 \text{ J} = 10 \text{ kJ}$$

Med detta värde på Q samt $T = 273 \text{ K}$ är entropiförändringen

$$\Delta S_{\text{is}} = \frac{Q}{T} = \frac{10^4}{273} \text{ J/K} = 36.6 \text{ J/K}$$

d)

Fråga:

Beräkna nettoförändringen av universums entropi under denna process.

Är den positiv, negativ eller 0?

Är det vad du förväntade dig?

Lösning: Nettoförändringen av entropin ges av summan av de olika bidragen.

Således får vi att

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{is}} + \Delta S_{\text{vatten}} + \Delta S_{\text{kök}} = 36.6 + 11.0 - 44.1 \text{ J/K} = 3.5 \text{ J/K}$$

Detta är en irreversibel process vilket också följer av att nettoförändringen är positiv.

Uppgift 3.32

En cylinder innehåller en liter gas som befinner sig vid rumstemperatur och atmosfärstryck.

Vid ena änden av cylindern masslös kolv vars ytarea är $A = 0.01 \text{ m}^2$.

Ponera att du trycker på kolven väldigt hastigt med en kraft på $F = 2000 \text{ N}$.

Kolven rör sig 1 mm innan den stoppas av en ~~omflyttar~~ spärr.

oflyttbar

a)

Fråga:

Hur mycket arbete har du uträttat på systemet?

Lösning:

(Rita figur av systemet.)

Här gäller inte $W = -P\Delta V$ eftersom processen inte är kvasistatisk ($P \neq F/A$).

Arbetet ges istället av

$$W = F\Delta x$$

där Δx är förskjutningen.

Med $F = 2000 \text{ N}$ och $\Delta x = 10^{-3} \text{ m}$ blir arbetet

$$W = F\Delta x = 2000 \cdot 10^{-3} \text{ J} = 2 \text{ J}$$

b)

Fråga:

Hur mycket värme har tillförts till gasen?

Lösning:

Ingen värme har tillförts då det inte finns något spontant flöde från något varmt föremål till ett kallt.

Det är alltså en adiabatisk process.

Uppgift D140922.3

Betrakta en gas (n mol) innesluten i en behållare med volymen V_0 .

Gasen får behandlas som en idealgas med konstant värmekapacitet, C_V och C_P .

Gasen upptar från början halva volymen av behållaren, $V = V_0/2$, och har temperaturen T_0 .

a) Antag först att behållaren är helt värmeisolerad från omgivningen.

Låt gasen expandera fritt ut till fulla volymen. Vad blir entropiändringen för gasen vid denna process?

b) Antag nu istället att behållaren är i god termisk kontakt med omgivningen som också har temperaturen T_0 .

Omgivningen är stor.

Låt gasen expandera långsamt, kvasistatiskt, till fulla volymen.

I denna process erhålls arbete.

Vad blir entropiändringen för gasen i detta fall?

Lösning:

Det går att lösa uppgiften med Sackur-Tetrode-ekvationen direkt men går även att göra med enklare uttryck som är lättare att komma ihåg utantill på duggan.

Vi börjar med fall b).

Den här processen är kvasistatisk och entropin kan beräknas enligt

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Under den här processen är expansionen isoterm vilket betyder $\Delta T = 0$.

Således är även $\Delta U = 0$ (ideala gaslagen) och vi får från första huvudsatsen att

$$0 = \Delta U = Q + W \implies Q = -W$$

Värmet kan nu beräknas enligt

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT_0 \int_{V_0/2}^{V_0} \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln 2.$$

Entropinförändringen i gasen blir således

$$\Delta S_{\text{gas}}^b = \frac{nRT_0 \ln 2}{T_0} = nR \ln 2$$

Uppgift 3.34

Polymerer, som t.ex. gummi, är uppbyggt av långa molekyler som ofta är hoptrasslade i en konfiguration med mycket entropi.

Ett gummiband kan grovt approximeras till en endimensionell kedja med N länkar där varje länk har längden l .

Varje länk kan befinna sig i två olika tillstånd, antingen åt höger eller åt vänster.

Den totala längden av gummibanden L ges nettoavståndet mellan den första och den sista länken.

Rita upp figur 3.17 på sidan 114.

a)

Fråga:

Härled ett uttryck för gummibandets entropi i termer av N och N_R , där N_R är antalet länkar som pekar åt höger.

Lösning: Antalet länkar som pekar till höger respektive vänster ges av N_R och N_L , där $N_R + N_L = N$.

Multipliciteten för gummibandet ges av antalet unika sätt att välja N_R länkar utav N möjliga vilket motsvaras av binomialkoefficienten

$$\Omega(N, N_R) = \binom{N}{N_R} = \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!}$$

Med hjälp av Stirlings formel kan vi nu härleda ett uttryck för entropin

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \ln \Omega(N, N_R) = \ln \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!} = \ln N! - \ln N_R! - \ln (N - N_R)! \\ &\approx N \ln N - N - N_R \ln N_R + N_R - (N - N_R) \ln (N - N_R) + (N - N_R) \\ &= N \ln N - N_R \ln N_R - (N - N_R) \ln (N - N_R) \end{aligned}$$

d)

Fråga:

Genom att använda den termodynamiska potentialen kan vi nu härleda ett uttryck för F som funktion av partiella derivatan av entropin.

Använd sedan denna relation för att beräkna F som funktion av L , T , N och l .

Lösning:

Om vi antar att den inre energin är konstant, dvs $dU = 0$, då kan vi manipulera den termodynamiska potentialen så att

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_U$$

Då vi inte har S uttryckt direkt i termer av L är det smidigare att använda kedjeregeln med en variabel som är kopplad till både S och L , som t.ex. N_R .

Vi får då

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \frac{\partial N_R}{\partial L} \frac{\partial S}{\partial N_R} = \frac{1}{2l} \frac{\partial S}{\partial N_R}$$

där det sista steget använder sig av resultatet från uppgift b).

Den partiella derivatan beräknas enligt följande

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial N_R} &= k \frac{\partial}{\partial N_R} [N \ln N - N_R \ln N_R - (N - N_R) \ln (N - N_R)] \\ &= k \left[-\ln N_R - \frac{N_R}{N_R} + \ln (N - N_R) + \frac{N - N_R}{N - N_R} \right] \\ &= k \ln \frac{N - N_R}{N_R} \end{aligned}$$

Ersätter vi N_R i detta uttryck med svaret i uppgift b) får vi

$$\frac{\partial S}{\partial N_R} = k \ln \frac{N - L/l}{N + L/l} = k \ln \frac{1 - L/Nl}{1 + L/Nl}$$

Dragkraften blir därav

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_U = -T \frac{1}{2l} k \ln \frac{1 - L/Nl}{1 + L/Nl} = \frac{kT}{2l} \ln \frac{1 + L/Nl}{1 - L/Nl}$$

g)

Fråga:

Antag att du plötsligt tänjer ett gummiband hastigt.

Kommer dess temperatur då öka eller minska? (Konfigurationsentropin vi beräknade i uppgift a) är inte den totala entropin. Det finns även entropi associerad med molekylära vibrationer. Denna entropi är beroende av U men approximativt oberoende av L .)

Lösning:

Då uttänjningen är hastig så sker den adiabatiskt, dvs $Q = 0$.

Om vi antar att den är kvasistatisk så är $\Delta U = F\Delta L$ enligt första huvudsatsen.

Termodynamiska potentialen ger att $\Delta U = T\Delta S + F\Delta L$.

Således är $\Delta S = 0$.

4. Entropibegreppet, forts

Klassisk idealgas och dess termiska egenskaper; termisk, mekanisk och diffusiv jämvikt; temperatur, tryck och kemisk potential; termodynamiska identiteten; entropi och irreversibla processer.

Avsnitt: 2.5, del av 2.6 del av 3.2, 3.4-3.6

Läs, träna och begrunda

I avsnitt 2.5 introduceras det tredje modellsystemet, en enatomig idealgas i den klassiska gränsen. Denna är mer komplicerad än Einstein modellen och beror, förutom på systemets energi och antal partiklar, på systemets volym. Den klassiska idealgasen kommer senare att behandlas på ett enklare och mer direkt sätt i avsnitt 6.7. Läs igenom avsnittet och notera uttrycket på multipliciteten. Detta utnyttjas i avsnitt 2.6 för att härleda Sackur-Tetrode ekvationen, entropin för en klassisk idealgas. Denna ekvation är viktig. Träna på uppgift 2.31. "Entropy of Mixing" i avsnitt 2.6 kan du vänta med. Vi återkommer till detta i kapitel 5. Läs igenom diskussionen om reversibla och irreversibla processer som är viktiga begrepp inom termodynamiken.

Kapitel 3 diskuterar hur system kan växelverka med varandra och utgående från detta kan man härleda hur entropin är relaterad till andra storheter. I avsnittet 3.1 behandlades system i termisk kontakt och temperatur definierades. På ett helt analogt sätt introduceras trycket P och kemisk potentialen μ i avsnitten 3.4 respektive 3.5. Avsnittet 3.5 om kemisk potential behöver du inte fördjupa dig i, vi återkommer till detta i kapitel 5. Allt sammanfattas i den så kallade termodynamiska identiteten

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Läs och begrunda väl bokens koncisa och sammanfattande beskrivning i avsnitt 3.6.

Med hjälp av ett explicit uttryck för multipliciteten för ett system, och därmed entropin, kan nu termiska egenskaper för detta system bestämmas. En bra sammanfattning ges av problem 3.25. Träna på detta. Avsnitt 3.3 utgår. Vi kommer behandla paramagnetism i kapitel 6.

Läs och begrunda väl "Entropy and Heat Revisited" i avsnitt 3.4. Det är centralt inom termodynamiken att förstå begreppet kvasistatiska processer. Här formuleras också termodynamikens andra huvudsats på matematisk form,

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

där likhet gäller för kvasistatiska processer. Viktigt att lära sig tillämpa andra huvudsatsen och beräkna entropiändringar för olika processer.

Beräkna entropiförändringen

$$ds = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$= \frac{1}{T} (Q + W) + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$= \frac{1}{T} (Q - P dV) + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

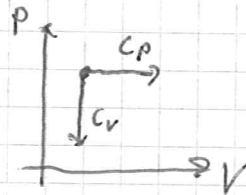
$$= \frac{1}{T} Q - \frac{\mu}{T} dN$$

1) Kvasistatiskt
2) Inget annat arbete
3) $dN = 0$

$$\Rightarrow ds = \frac{Q}{T}, \quad \Delta S = \int_{\text{start}}^{\text{slut}} \frac{dQ}{T}$$

Som
konstant volym: $Q = C_V dT$

" tryck: $Q = C_P dT$

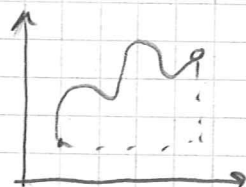


Annan process? Oftast lämpligt att använda $dU = Q + W$ och beräkna dU och W .

{ Solid eller vätska?

$C_P \approx C_V \rightarrow$ kan alltid räkna på $Q = C dT$

> Annan process?



Samma ΔS i både fall! (ej samma Q)

Alternativ som funkar ibland:

Beräkna Q m.h.t. 1 h. ($Q = \Delta U - W$), $\Delta S = \int_{\text{start}}^{\text{slut}} \frac{dQ}{T}$

~~18 g/mol~~

~~1.5 cm³ = 1 g/ml~~

~~18 g/mol~~
~~1 g/mol~~

~~18 mol/mol~~

~~1 mol/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

~~18 g/mol~~

Ratios only

c)

Vad blir förändringen i omgivande krets entropi?

Temperaturen konstant 25°C .

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{tot}}}{T}$$

$$Q_{\text{tot}} = -Q_{\text{is}} - Q_{\text{vatten}}$$

$$= -L_m - c_p m \Delta T$$

$$= -333 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 30 \text{ g} - 4,19 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 30 \text{ g} \cdot 25 \text{ K}$$

$$= -13,13 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{-13,13 \text{ kJ}}{273,15 \text{ K} + 25 \text{ K}} = -47,03 \text{ J/K}$$

d)

Beräkna nettoförändringen av universums entropi i processen.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{is}} + \Delta S_{\text{vatten}} + \Delta S_{\text{vatten}} =$$

$$= 36,6 \text{ J/K} + 11,0 \text{ J/K} - 47,0 \text{ J/K} = 3,6 \text{ J/K}$$

Ölning! Värme har flödat från varmt till kallt \rightarrow irreversibelt



Man trycker ^{mycket} hårt på kolven med kraft $F = 2000 \text{ N}$.

Kolven rör sig 1 mm innan en spär stoppar den.

a) Hur mycket arbete har utförts?

~~$W = P\Delta V$~~ ? Nej! Inte kvastatisk, $F \neq PA$

Klassisk mekanik:

$$W = F\Delta x = 2000 \text{ N} \cdot 0.001 \text{ m} = 2 \text{ Nm} = 2 \text{ J}$$

$$(W = -P\Delta V = -10^5 \cdot 0.01 \cdot 0.001 = -1 \text{ J} < W)$$

b) Hur mycket värme har flödat?

Inget! Ingen energi har flödat från varmt objekt till kallt.

Alltså adiabatisk process, $Q = 0$

c) Hur mycket har inre energin ökat?

(Anta att all tillförd energi gått till gasen och inte t.ex. cylinderns väggar).

$$\Delta U = Q + W = 0 + 2 \text{ J} = 2 \text{ J}$$

d) Använd den termodynamiska identiteten för att beräkna förändringen i gasens entropi (när den nått jämvikt).

Varför inte $\Delta S = \frac{Q}{T}$? Inte kvastatisk process!

$$\cancel{dU = TdS} = PdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

$$\Delta S = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

Integrera? Åsch, vi antar försumbar temp. förändring

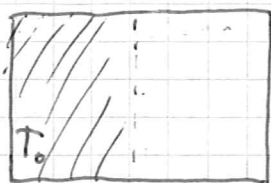
$$\Delta V = A\Delta x = 0.01 \text{ m}^2 \cdot (-0.001) \text{ m} = -10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\Delta S = \frac{2 \text{ J} + 10^5 \text{ Pa} \cdot (-10^{-5}) \text{ m}^3}{300 \text{ K}} = \frac{1}{300} \text{ J/K} = 3.33 \text{ mJ/K}$$

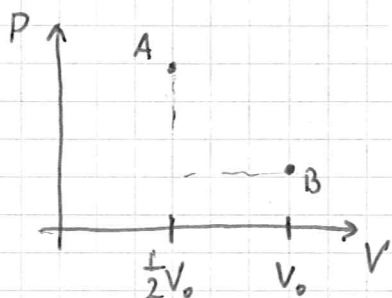
antar
försumbar temp. förändring

D140922.3

1 ideal gas med n mol är insluten i behållare med volym V_0 . Gasen upptar från början halva volymen av behållaren $V = V_0/2$ och har temperaturen T_0 .



a) Anta först att behållaren är helt värmeisolerad från omgivningen. Låt gasen expandera fritt till fulla volymen V_0 . Vad blir entropiändringen i gasen vid denna process?



Inga jämviktsstånd mellan A och B! Inga kvasistatiska.

$$S \geq 0 \text{ trots att } Q = 0$$

I förra uppgiften hade vi också en icke kvasistatisk process. Hur gjorde vi då?

Arbetet? $W = 0$

$$\Delta U = W + Q = 0 + 0 = 0, \quad \Delta U = \frac{f}{2} n R \Delta T$$

\Rightarrow Temperaturförändringen är noll! $\Delta T = 0$

Vi hoppar över (a) så länge.

b) Anta att behållaren är i god termisk kontakt med omgivningen, som också har temp $T = T_0$. Låt gasen expandera långsamt, kvasistatiskt till fulla volymen. Vad blir entropiändringen i den här processen?

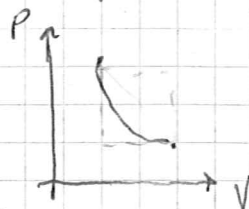
Kvasistatiskt: $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{Q}{T_0}$

$Q = C dT$??

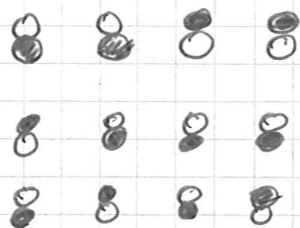
Isoterm! $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W$

$$Q = -W = + \int_{V_0/2}^{V_0} p dV = \int_{V_0/2}^{V_0} \frac{N k T_0}{V} dV = N k T_0 \ln \frac{V_0}{V_0/2} = N k T_0 \ln 2$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{N k T_0 \ln 2}{T_0} = N k \ln 2 = n R \ln 2$$



3.9]

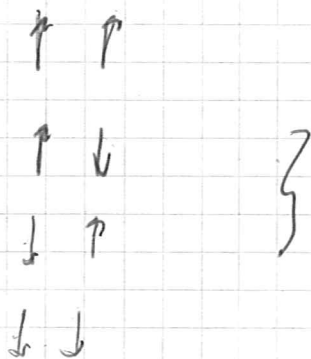


N molecules, 2 states

$$\Omega = 2^N$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln 2^N = k N \ln 2 = R n \ln 2$$

$$n = 1 \text{ mol per } S = R \ln 2 = 5.8 \text{ J/K}$$



$$F = E - TS$$

R4 Se sista sidan från L3 för 3.5!

3.8 Beräkna värmekapaciteten för en Einstein solid
där $\epsilon \ll N$ och plotta som funktion av temperatur.

Vi kollar på värmekapaciteten vid konstant
volym (volymen ändras inte mycket med T för
fasta material), som ges av:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Från upg 3.5: $U = N\epsilon e^{-\epsilon/kT}$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial}{\partial T} (N\epsilon e^{-\epsilon/kT}) = N\epsilon \cdot \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} =$$
$$= Nk \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 e^{-\epsilon/kT}$$

Vi studerar gränserna $T \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$

• För små T dominerar exponential termen

$$C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \text{ok!}$$

• För stora T dominerar $\frac{1}{T^2}$

$$C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$$

orimligt! För stora T bör
vi gå mot klassiska beskrivningen
där vi genom ekvipartition får

$$C_V = Nk$$



Värför får vi orimligt resultat för stora T ?

Antagandet $\epsilon \ll N$!

c) Beräkna ändringen av kökets entropi

Köket anger värme till isen/vattnet och således minsta i entropi

Värme förlust: $Q_{\text{kok}} = -Q_{\text{is}} - Q_{\text{vatten}}$

• $Q_{\text{is}} = 10 \text{ kJ}$ (a)

• $Q_{\text{vatten}} = c_p \Delta T = 125.7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 25 \text{ K} = 3.14 \text{ kJ}$

$\Rightarrow Q_{\text{kok}} = -13.14 \text{ kJ}$

$$\Delta S_{\text{kok}} = \frac{Q_{\text{kok}}}{T} = \frac{-13.14 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = -44.1 \text{ J/K}$$

d) Beräkna universums entropi ändring

$$\Delta S_{\text{universum}} = \Delta S_{\text{is}} + \Delta S_{\text{vatten}} + \Delta S_{\text{kok}} = 30.5 \text{ J/K}$$

Vilken slutsats kan vi dra?

- $\Delta S_{\text{universum}} \geq 0$ i enlighet m 2:a Hs
- $\Delta S_{\text{universum}} > 0 \Rightarrow$ irreversibel process
Isbiten kommer inte återstapas.

d) Använd den termodynamiska identiteten för att
beräkna gasens entropiändring

Termodynamiska identiteten:

$$dU = TdS - PdV \quad (N \text{ const.})$$

eller

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \quad (\text{antag försumbar ändring av } T, P)$$

$$\text{Lös ut } \Delta S = \frac{\Delta U + P\Delta V}{T}$$

$$\Delta S = \frac{2J - 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 10^{-2} \text{ m}^2}{300 \text{ K}} = \frac{1}{300} \text{ J/K} = 3.33 \text{ mJ/K}$$

irreversibelt! pga ej quasistatisk