Termodynamik. Lektion 6

Kap 3 Temperatur

Temperatur: hur lätt ett system avger energi till sin omgivning.

Kan vi nu ge en bättre definition av temperatur?

- Betrakta två system A och B med energi U_A, U_B, $U = U_A + U_B$ i termisk kontakt så de kan utbyta energi.

Entropin $S = S_A + S_B$

2 huvudsatsen: Energin fördelas så att entropin är maximal vid termisk jämvikt

dvs $\frac{\partial S}{\partial U_A} = 0$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial U_A}(S_A + S_B) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0$$

Men $U_A = U - U_B \Rightarrow \frac{\partial}{\partial U_A} = -\frac{\partial}{\partial U_B}$

$$\therefore \boxed{\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}}$$ Vid termisk jämvikt för två ryn system.

6-2

Tidigare definierade vi termisk jämvikt som det tillstånd då $T_A = T_B$.

Gissar att T är relaterad till $\partial S/\partial U$!

Notera: om

$$\frac{\partial S}{\partial U_A} > 0 \quad \text{så vill } U_A \text{ öka för att } S \text{ ska öka}$$
$$\Rightarrow \text{ värme går från A till B}$$

Men
$$\frac{\partial S}{\partial U_A} > 0 \Rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} > 0 \Rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial U_A} > \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

Och om värme går från A till B så: $\quad T_A < T_B$

Gissningsvis: $\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}}$

(Och ja, det visar sig att det stämmer med andra def.)

Enheter: $[U]$ = energienhet

$[T]$ = temperaturenhet

$[S] = [k]$ = energienhet/temperaturenhet

Läs inte "a silly analogy" s. 89-90

Ex: a) Einsteinmodellen [Boken kallar detta för "real-world examples"... nåja]

$$S = k \ln\left[\left(\frac{eq}{N}\right)^N\right] = Nk\left[\ln\left(\frac{q}{N}\right) + 1\right]$$

Energin är $U = q\hbar\omega$ [boken: $\epsilon = \hbar\omega$]

$$S = Nk\left[\ln\left(\frac{U}{N\hbar\omega}\right) + 1\right]$$

så $\quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{Nk}{U}$

$\therefore\; T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{-1} = \frac{U}{Nk}$

$\Rightarrow \quad U = NkT$

Jfr. ekvipartitionsteoremet $U = \frac{1}{2} f NkT$

En oscillator har 2 frihetsgrader

translationsenergi & fjäderenergi.

$\therefore$ stämmer alltså.

b) <u>Enatomig ideal gas.</u>

Sackur-Tetrodes ekv

$$S = Nk\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}\right\}$$

$$= k\ln\left[f(N)\,V^N U^{3N/2}\right]$$

$$= Nk\ln V + \frac{3}{2}Nk\ln U + k\ln f(N)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{3}{2}\frac{Nk}{U}$$

$$T = \frac{U}{\frac{3}{2}Nk} \Rightarrow U = \frac{3}{2}NkT$$

stämmer med ekvipartitionsteoremet med 3 frihetsgr.

6-4 Entropi och värme

Minns $C = \frac{Q}{\Delta T}$

värmeöverföring per enhet ökad temperatur.

leder till

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

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,P} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

a) Einsteinmodellen

$$U = NkT \Rightarrow C_V = Nk$$

b) Ideal gas

$$U = \frac{3}{2}NkT \Rightarrow C_V = \frac{3}{2}Nk$$

konstanta för N konst. Stämmer ganska bra med mätningar.

Entropimätning

Tillför värme Q till ett system där volymen hålls konstant och inget arbete utförs.

Den (infinitesimala) ändringen i entropi

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU = \frac{1}{T} dU = \frac{Q}{T}$$ vid konst V, inget W

Men vid konst V är $Q = C_V dT$

$$dS = \frac{C_V \, dT}{T}$$

Om temperaturen ökar från $T_i \to T_f$ så ökar entropin från $S_i \to S_f$:

$$\boxed{\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V dT}{T}}$$ konst V, $W = 0$.

där C_V kan vara en funktion av T.

<u>Om</u> C_V = konstant har vi [som i Einstein eller id. gas]

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Vad händer vid abs nollpunkten? Tag $T_i = 0$

$$S_f - S(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

Vi ser att integralen divergerar såvida inte $C_V \to 0$ då $T \to 0$

och vidare $C_V \propto T^\alpha$, $\alpha \geq 1$ för små T

$$\boxed{\text{Termodynamikens tredje huvudsats: } C_V \to 0 \text{ då } T \to 0}$$

Om systemet har <u>ett unikt</u> grundtillstånd så är $\Omega = 1$ vid noll temperatur

$\Rightarrow$ $\underline{S(0) = 0}$

detta resultat kallas också för tredje huvudsatsen