Setning Clausiusar

fyrir vél Carnots þekkt

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{T_h}{T_l}$$

Allar jafngengar vélar milli T_h og T_l eru með nýtnina η_{carnot}.

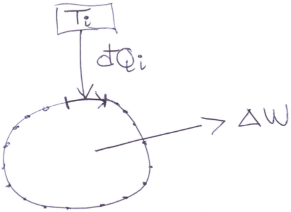
Ef ΔQ_{rev} er varminn sem vélin tekur á hverjum tíma þá er

$$\sum_{lota} \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \underbrace{\frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_l}{T_l}}_{=0} = 0$$

Eða fyrir lotu Carnots

$$\oint \frac{đQ}{T} = 0$$

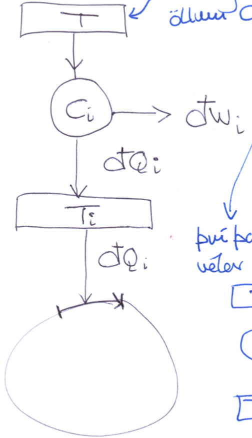
Skoðum almenna vél, jafngenga eða ekki



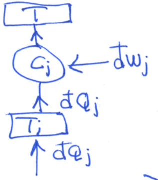
$$\Delta W = \sum_{lota} đQ_i$$

Breytum þ.a. varminn
Komi inn um jafngenga
Carnot vél

sameiginlegt öllum C_i



því þarf líka vél eða vélar með:



$$\underbrace{\frac{đQ_i}{T_i}}_{\text{varmi í } T_i} = \frac{\overbrace{đQ_i + đW_i}^{\text{varmi úr } T}}{T}$$

$$đW_i = đQ_i\left(\frac{T}{T_i} - 1\right)$$

Heildarvinnan út úr einni lotu

$$= \Delta W + \sum_{\text{lota}} đW_i \leq 0$$

Annars brjótum við 2. lögin í framsetn. Kelvin

$$= \sum_{\text{lota}} \left\{ đQ_i + đQ_i\left(\frac{T}{T_i} - 1\right)\right\} \leq 0$$

$$\rightarrow \quad T \sum_{\text{lota}} \frac{đQ_i}{T_i} \leq 0$$

Þá þ.s. $T > 0$

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0$$

setning Clausius er því

fyrir lotubundið ferli gildir

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

og jafnaðarmerkið gildir fyrir jafngengt ferli

Ójafnan er fyrir almennt lotubundið ferli jafngengt eða óengengt

Vendumtæð til að skilgreina óreiðu (entropy) í varmafræði

Samkvæmt Clausius

$$\oint \frac{đQ_{rev}}{T} = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}$$ er óháð slóð

$$\Downarrow$$

$$\frac{đQ_{rev}}{T}$$ er nákvæm afleiða

og við köllum ástandsbreytuna S, skilgreinda með

$$\boxed{dS = \frac{đQ_{rev}}{T}}$$

óreiðu

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}$$

Óvermið ferli með $đQ_{rev} = 0$ breytir ekki óreiðu

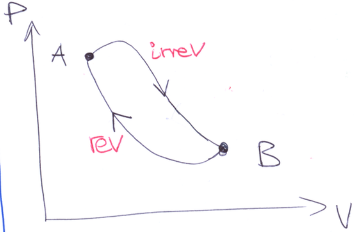
Óvermið ferli (adiabatic) er kallað jafnóreiðuferli (isentropic)

Eingengt ferli

Clausius sýndi að

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Skoðum ferli



$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0$$

eða

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq -\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

og

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

óháð hversu nærri B er A

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

= gildir aðeins fyrir jafngengt ferli

Einangrað Kerfi

→ $đQ = 0$

→ $\boxed{dS \geq 0}$

Er í raun önnur útsetning á 2. lögmálinu.

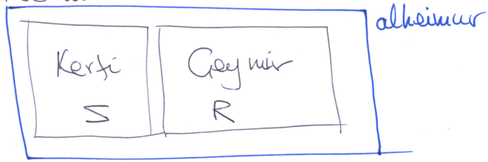
Í lokuðu Kerfi getur óreiðan aðeins vaxið eða staðið í stað (einangrað kerfi)

Alheimurinn (er lokaður)

Lögmálin →

1. U = fasti
2. S vex

Staðan



$t = 0: \quad T_S \qquad T_R$

t = miklu seinna eru báðir hlutar við sama hitastig T_R

↓

Varminn frá R í S

$$\Delta Q = C(T_R - T_S)$$

Reiknum ΔS

varmi frá R

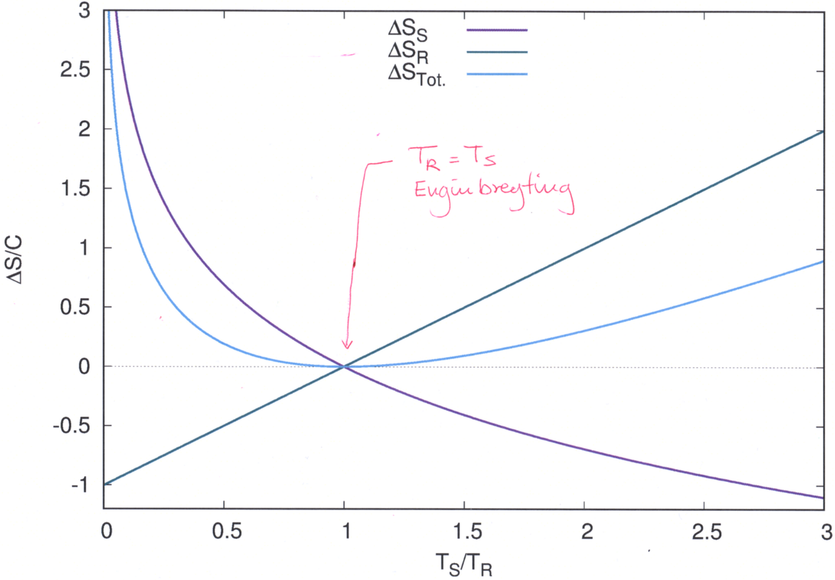
$$\Delta S_R = \int \frac{dQ}{T_R} = \frac{1}{T_R}\int dQ = -\frac{\Delta Q}{T_R} = \frac{C(T_S - T_R)}{T_R}$$

$$\Delta S_S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_S}^{T_R} \frac{C\,dT}{T} = C\ln\left(\frac{T_R}{T_S}\right)$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_S + \Delta S_R = C\left\{\ln\left(\frac{T_R}{T_S}\right) + \frac{T_S}{T_R} - 1\right]$$

Athugum á mynd

S mun hitna S mun kólna



$\Delta S_{tot} \geq 0$

1. lögmálið endurritað

$$dU = đQ + đW$$

fyrir jafngengt ferli gildir

$$đQ = Tds$$

og

$$đW = -pdV$$

$$\rightarrow \quad dU = Tds - pdV$$

leitt út fyrir jafngeng ferli

En allar breytur hér eru ástandsbreytur óháðar slóð.

því gildir alltaf

$$\boxed{dU = Tds - pdV}$$

s og V eru náttúrulegar magnbundnar breytur

p og T eru ~~það~~ ekki

og

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s dV$$

og því

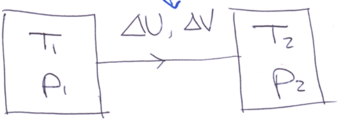
$$\boxed{T = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s}$$

Ennfremur

$$\frac{P}{T} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

þar sem við notum $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

Dæmi tvö kerfi við $T_1 P_1$ og $T_2 P_2$



leyfum flutning á ΔU og ΔV frá ① -> ②

sýna að jafnvægi næst þegar $T_1 = T_2$ og $P_1 = P_2$

$$dU = TdS - pdV \longrightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta U}{T_1} - \frac{\Delta V}{T_1} p_1$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta U}{T_2} + \frac{\Delta V}{T_2} p_2$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\Delta U + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1}\right)\Delta V$$

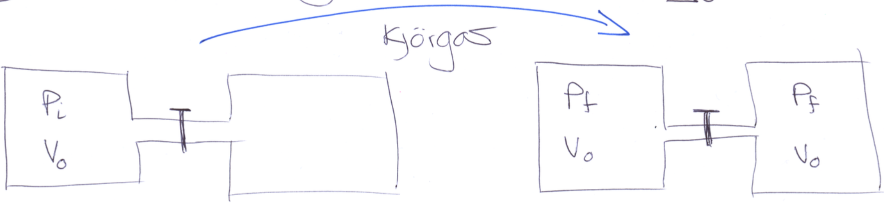
Óreiðan S fær hæst gildi þegar $\Delta S = 0$

þ.e. þegar $T_1 = T_2$ og $p_1 = p_2$

Joule útþensla gass

einangrað kerfi

$\Delta U = 0$



$$p_i V_0 = RT_i \qquad \Delta U = 0 \quad \text{og} \quad U = U(T)$$

$$p_f (2V_0) = RT_f \qquad \longrightarrow \quad \Delta T = 0, \; T_i = T_f$$

$$p_f = \frac{p_i}{2}$$

ferlið er ójafnvægis ferli
p og V ekki vel skilgreind í ferlinu,
en S er ástandsbreyta, notum
upphafs og loka ástönd

Reiknum ΔS fyrir jafnhita jafngengið ferli

$$p = \frac{RT}{V}$$

$$dU = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S = \int_i^f dS = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p\,dV}{T} = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{R\,dV}{V}$$

$$= R\ln 2$$

fyrir jafngengna jafnhita útþenslu

$$\Delta S_{gas} = R\ln 2$$

$$\Delta S_{surr} = -R\ln 2$$

$$\Delta S_{univ} = 0$$

verða sama niðurstaðan fyrir kjörgas

Joule útþensla í einangruðu kerfi

$$\Delta S_{gas} = R\ln 2$$

$$\Delta S_{surr} = 0$$

$$\Delta S_{univ} = R\ln 2$$

Endurskoðun

Endurþjöppun jafngeng jafnhita þjöppun

$$\Delta W = -\int_{2V_0}^{V_0} p\,dV = -\int_{2V_0}^{V_0} \frac{RT}{V}dv = RT\ln 2 = T\Delta S_{gas}$$

mótsögn?
- Einangrað kerfi: $\Delta Q = 0$
- Engin vinna: $\Delta W = 0$
- $\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0$ fyrir kjörgas
- En þó $\Delta Q = 0$ þá gildir ekki $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0$

$đQ = Tds$ er aðeins rétt fyrir jafngeng ferli

fyrir óafturkræft/eingeng ferli $đQ \leq Tds$