

## Kretsprosesser. 2. hovedsetning

Reversible og irreversible prosesser (20.1)

Adiabatisk prosess (19.8)

Kretsprosesser:

varmekraftmaskiner (20.2+3)

kjølemaskiner (20.4)

Carnotsyklusen (20.6)

Eks: Ottosyklus (20.3)

2. hovedsetning (20.5)

Carnots teorem og Carnots (u)likhet

Entropi (20.7)

Entropien mikroskopisk forklart (20.8)

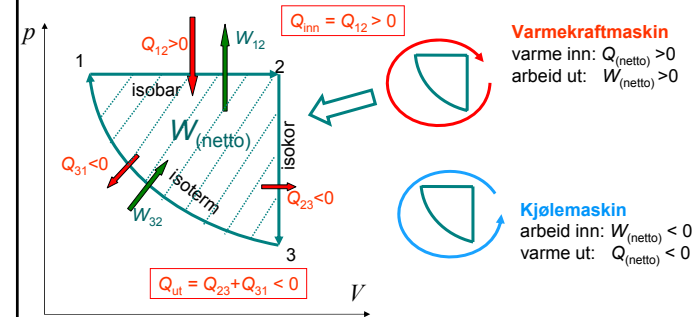
Kretsprosess: Start = Slutt

$$U_1 = U_1$$

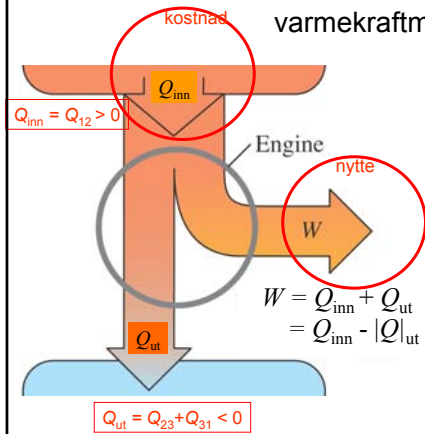
$$\Delta U = 0$$

$$Q_{(\text{netto})} = W_{(\text{netto})}$$

Eksempel på prosess:



### Energiflytdiagram i varmekraftmaskin

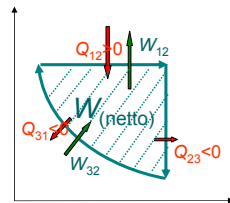


Virkningsgrad:

$$\varepsilon = \text{nytte/kostnad}$$

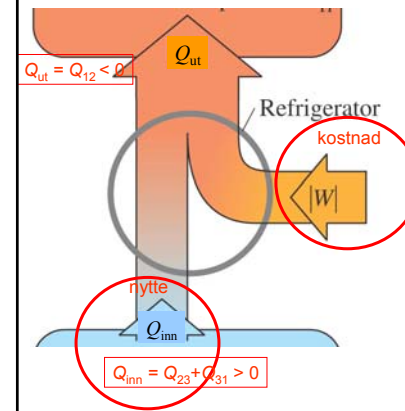
$$= W/Q_{\text{inn}}$$

$$= 1 - |Q_{\text{ut}}|/Q_{\text{inn}}$$



Y&F Figure 20.3

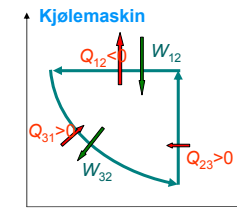
### Energiflytdiagram i kjølemaskin



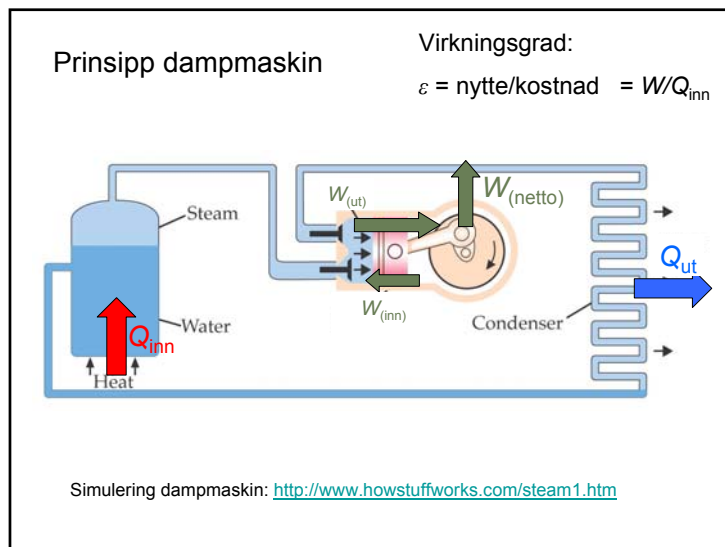
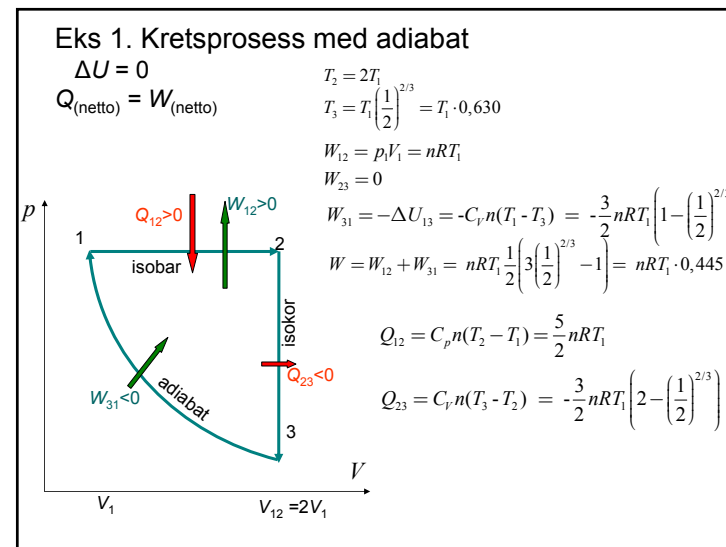
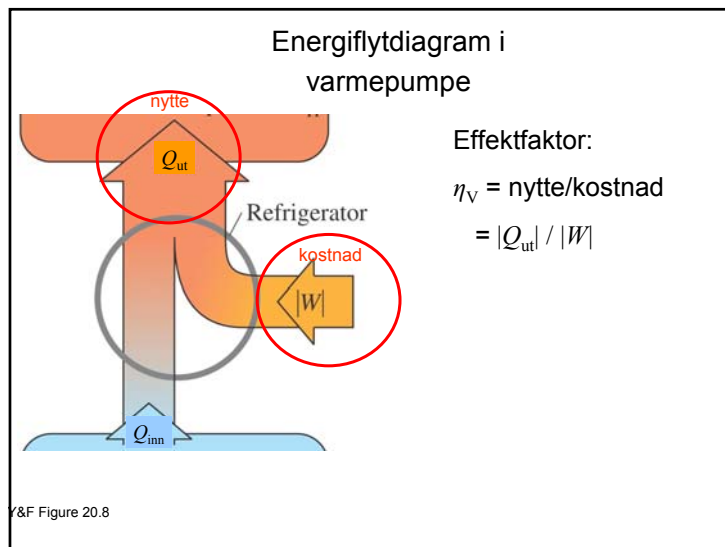
Effektfaktor:

$$\eta_K = \text{nytte/kostnad}$$

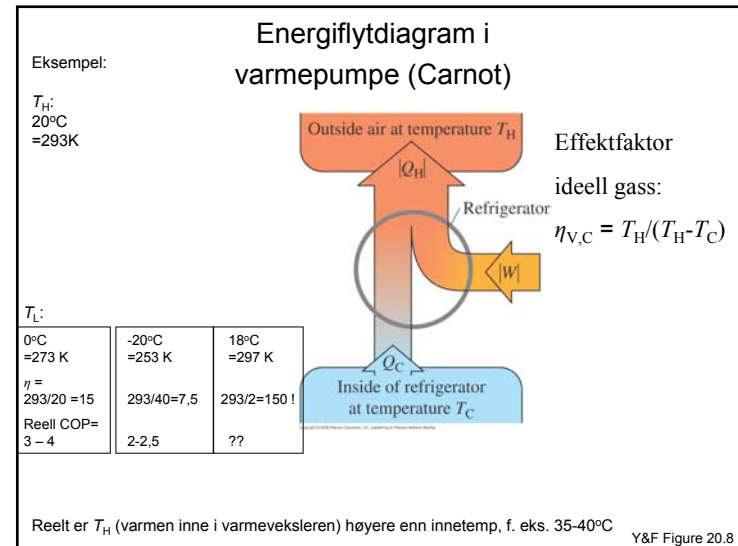
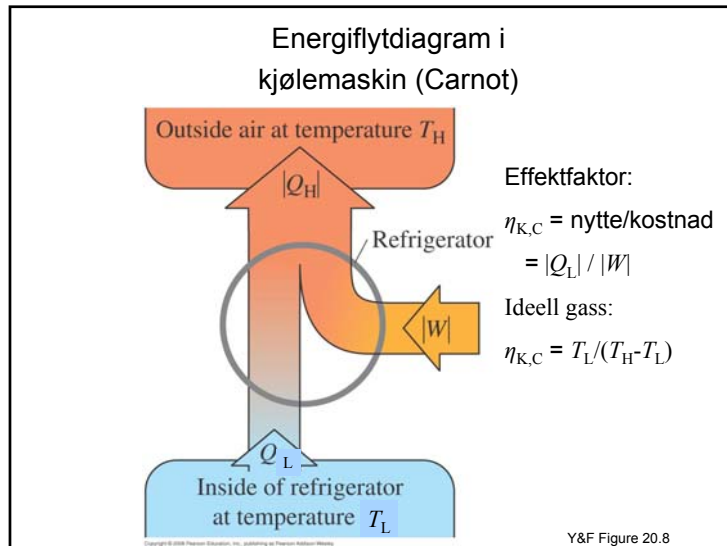
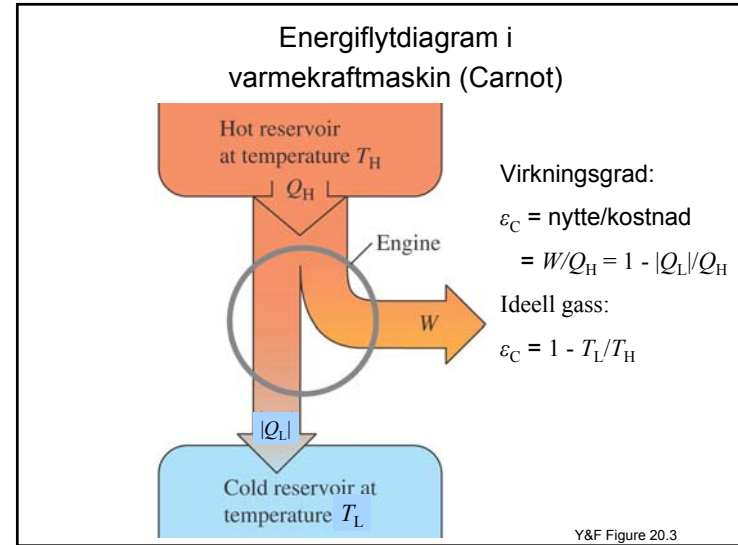
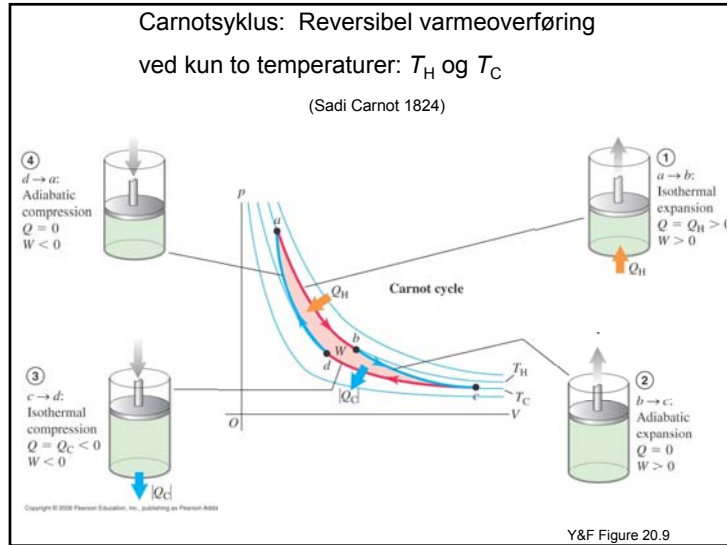
$$= |Q_{\text{inn}}| / |W|$$



Y&F Figure 20.8



- ## Varmekraftmaskiner
- 1698: Thomas Savery: Vannpumper i gruver
  - 1712: Thomas Newcomen: Dampmaskin (ineffektiv)
  - 1765: James Watt: Mer effektiv dampmaskin
  - 1769: Første dampdrevne kjøretøy
  - 1803: Første dampdrevne lokomotiv
  - 1829: George Stephenson "The rocket"
  - 1876: Nikolaus A. Otto: 4-taktsbensinmotor  
Totaktmotor: 1881. Firetakt diesel: 1893.
  - 1824: Sadi Carnot: Carnotsyklus (teoretisk optimale maskin)



### Kjøleskap = kjølemaskin

Effektfaktor:  
 $\eta = \text{nytte/kostnad}$   
 $= |Q_{\text{inn}}| / |W|$

Prinsipp:

Copyright © 2008 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley

### Kretsprosesser, 2. hovedsetning. Så langt:

**Reversible prosesser:**  
 Termisk likevekt under hele prosessen: kurver på likevektsflater.  
 Langsamt og kontrollert. Tilnærmet umulig i praksis, men likevel svært viktig.

**Kretsprosess:** Start = Slutt  $\Delta U = 0$   $Q_{\text{(netto)}} = W_{\text{(netto)}}$   
 Virkningsgrad  $\epsilon = \text{nytte/kostnad} = W/Q_{\text{inn}}$   
 Kjølefaktor (effektfaktor):  $\eta_K = \text{nytte/kostnad} = |Q_{\text{inn}}| / |W|$

**Isokor:**  $V = \text{konst.}$   $W = 0$ ;  $Q = \Delta U = C_V \Delta T$   
**Isobar:**  $p = \text{konst.}$   $W = p(V_2 - V_1)$ ;  $Q = C_p (T_2 - T_1)$   
**Isoterm:**  $T = \text{konst.}$   $W = nRT \ln(V_2/V_1)$  Id.gass:  $\Delta U = 0$ ;  $Q = W$   
**Adiabat:** Ingen varmeutveksling med omgivelser:  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$   
 Dvs. alt arbeid gjøres på bekostning av indre energi.  
 $W = -\Delta U = -C_V n (T_2 - T_1) = -1/(\gamma - 1) (p_2 V_2 - p_1 V_1)$   
 Prosesslikninger id. gass:  $pV^\gamma = \text{konst.}$   $TV^{\gamma-1} = \text{konst.}$   $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{konst.}$

**Carnotprosessen:**  
 Mest effektive prosess mellom to temperaturer  $T_H$  og  $T_L$ .  
 To isotermer og to adiabater.  
 $\epsilon_C = \epsilon_{\text{max}} = 1 - T_L/T_H$   
 $\eta_K = \eta_{\text{max}} = T_L/(T_H - T_L)$

### Eks 1. Kretsprosess med adiabat

$T_2 = 2T_1$   
 $T_3 = T_1 \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} = T_1 \cdot 0,630$

Vi fant:  
 $\epsilon = 0,18$

$T_2 > T_1 > T_3$

Hvis vi heller lager en Carnotprosess:  
 Carnot mellom  $T_2$  og  $T_3$ :  
 $\epsilon_C = 1 - T_3/T_2 = 0,68$

Carnot mellom  $T_1$  og  $T_3$ :  
 $\epsilon_C = 1 - T_3/T_1 = 0,37$

Carnot mellom  $T_2$  og  $T_1$ :  
 $\epsilon_C = 1 - T_1/T_2 = 0,50$

### Otto-syklus.

Nikolaus A. Otto bygde i 1876  
 den første fungerende 4-taktsmotor (bensinmotor)

bensin  
 luft

eksos

innsuging kompresjon tenning arbeidsslag utblåsing

$\epsilon_{\text{Otto}} = 1 - 1/r^{\gamma-1}$   
 der  
 $r = V_2/V_1 =$   
 kompresjonsforhold

**Sammenlikning mekanisk (høyde)energi og varme:**

1000 m vannfall for 1 liter vann (1 kg) gir utløst høydeenergi:

$$E_p = mgh$$

$$= 1 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 \cdot 1000 \text{ m}$$

$$= 9,8 \text{ kJ}$$



Hvis denne energien brukes til å varme opp vannet:

$$E_p = Q = Cm \Delta T \quad \text{Varmekap} = C = 4,2 \text{ kJ/(kg K)}$$

$$\Rightarrow \text{Temp.økning} = \Delta T = 9,8/4,2 \text{ K} = 2,4 \text{ K}$$

M.a.o.:

3°C **avkjøling** gir ut mer energi enn fall 1000 m

**Høyverdig energi**

(≈100% utnyttelse til mekanisk energi):

- Oppspent fjær
- Pot.en. i vannmagasin
- Elektrisk energi i batteri og lignende

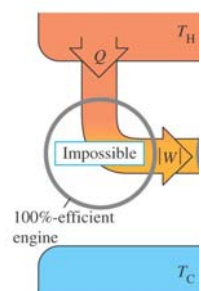
**Lavverdig energi**

(0-60% utnyttelse til mekanisk energi):

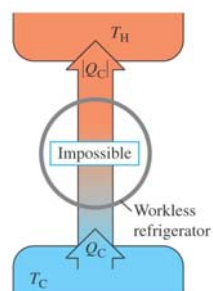
- Varme, f.eks. i vannet i vannmagasin eller i sjøvann
- Store mengder, men vanskeligere å overføre til mekanisk energi.
- Mulighetene beskrevet i **2. hovedsetning**
  - Gjøres i **varmekraftmaskin**
  - Mulighetene måles med **entropi**

**2. hovedsetning**

Kelvins formulering



Clausius formulering



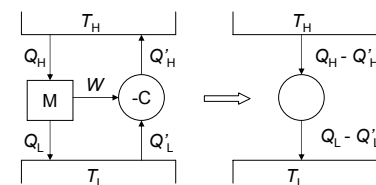
Sadi Carnot (1796-1832)  
Rudolf Clausius (1822-88)  
Lord Kelvin (1824-1907) (William Thomson)

Y&F Figure 20.11b

**Carnots teorem**

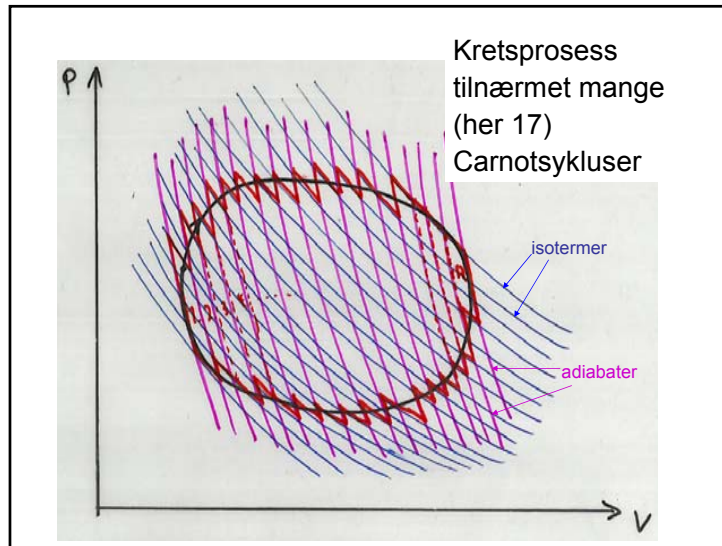
1. Uansett arbeidssubstans er for Carnotprosess:  
 $\epsilon_C = 1 - T_L/T_H$
2. Ingen kretsprosess mellom to reservoar kan ha større  $\epsilon$  enn  $\epsilon_C = 1 - T_L/T_H$

Bevis for 2:



$$(2.H-C) \Rightarrow Q_H \geq Q'_H$$

$$\Rightarrow \epsilon_M = W/Q_H \leq W/Q'_H = \epsilon_C$$



### Clausius (u)likhet for kretsprosesser.

Carnotprosesser ( $T_H$  og  $T_L$ ):  $Q_H/T_H + Q_L/T_L = 0$

Mange Carnotprosesser:  $\sum Q_k/T_k = 0$

Mange (irreversible) prosesser:  $\sum Q_k/T_k < 0$

Generelt:

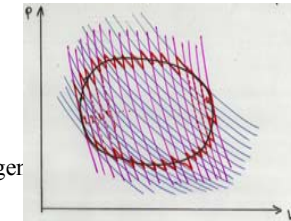
$\int dQ/T = 0$  reversibel kretsprosess

$\int dQ/T < 0$  irreversibel kretsprosess

Def. entropi:

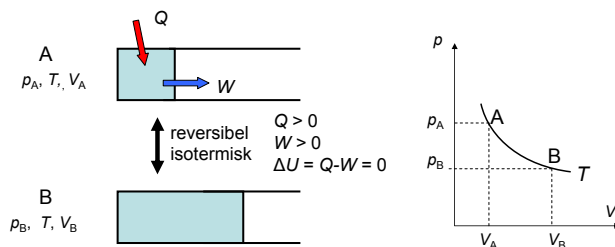
$dS = dQ_{rev}/T$  eller  $\Delta S = \int dQ_{rev}/T$

S er tilstandsfunksjon, ikke avhengig veger



Beregning må gjøres via rev. prosess, men resultatet er det samme uansett, når start- og slutttilstand er gitt.

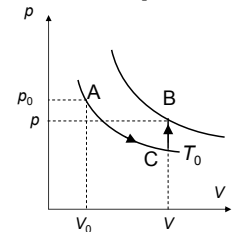
### Eks.1. $\Delta S_{AB}$ i reversibel isoterm prosess:



Idealgass:  $\Delta S_{AB} = nR \ln V_B/V_A$

### Eks. 1+2

### => Entropifunksjon ideell gass



Generell prosess  $A(p_0, V_0, T_0) \rightarrow B(p, V, T)$

= isoterm A-C + isokor C-B  
 $\Delta S_{AC} = nR \ln V_C/V_A$      $\Delta S_{CB} = nC_V \ln T_B/T_C$

Gir oss  $S(T, V)$  for ideell gass:

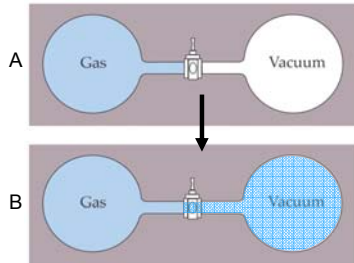
$$S(T, V) = S_0(T_0, V_0) + nR \ln V/V_0 + nC_V \ln T/T_0 \quad (1A)$$

$nRT = pV$  og  $C_p - C_V = R$  gir oss videre

$$S(p, V) = S_0(p_0, V_0) + nC_p \ln V/V_0 + nC_V \ln p/p_0 \quad (1B)$$

$$S(T, p) = S_0(T_0, p_0) + nC_p \ln T/T_0 - nR \ln p/p_0 \quad (1C)$$

### Irreversibel prosess:



Irreversibel (spontan)

$$\Delta S_{AB} > 0$$

Ikke termisk likevekt under prosessen,  $\Delta S_{AB}$  må beregnes fra reversibel prosess med samme start- og slutttilstand. -- Hva slags prosess?

Isolert  $\Rightarrow$  adiabatisk  $\Rightarrow Q_{irr} = 0$   
 Vakuu  $\Rightarrow W = p\Delta V = 0 \cdot \Delta V = 0$   
 (1.H)  $\Rightarrow \Delta U = Q - W = 0$   
 uendra temperatur (ideell gass)

Dvs. må erstattes av en **isoterm**

### Eks. 3. Irreversibel ekspansjon

Ikke termisk likevekt under prosessen, entropien må beregnes fra annen prosess med samme start- og slutttilstand.

$Q = 0$   
 $W = 0$   
 $\Delta U = 0$

irreversibel adiabatisk

$Q > 0$   
 $W > 0$   
 $\Delta U = Q - W = 0$

reversibel isotermisk

Begge:  $\Delta S_{AB} = nR \ln 2$

Irrev:  $Q=0, W=0$   
 $\Delta S_{tot} > 0 \Rightarrow$  kan ikke komme tilbake

Rev:  $Q=T\Delta S > 0, W=Q > 0$   
 $\Delta S_{tot} = 0 \Rightarrow$  kan komme tilbake

### Eks. 3. Irreversibel adiabatisk utvidelse

Nettopp beregnet:

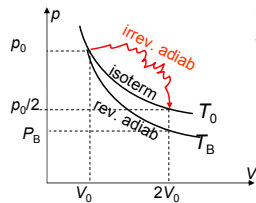
$Q = 0$   
 $W = 0$   
 $\Delta U = 0$   
 $\Delta S = nR \ln 2$

irreversibel adiabatisk  
 Temp. konst.

### Eks. 4. Reversibel adiabatisk utvidelse

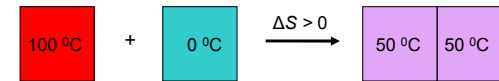
$Q = 0$   
 $W > 0$   
 $\Delta U = Q - W < 0$   
 $\Delta S = 0$

reversibel adiabatisk  
 Temp. faller



Id.gass:  
 $S(T,V) = S_0(T_0, V_0) + nR \ln V/V_0 + nC_v \ln T/T_0$  (1A)

Entropien skal øke for denne prosessen, la oss beregne (Eks. 5)



Id.gass:  
 $S(T,V) = S_0(T_0, V_0) + nR \ln V/V_0 + nC_v \ln T/T_0$  (1A)

Ingen har observert varme strømme fra kaldt til varmt legeme

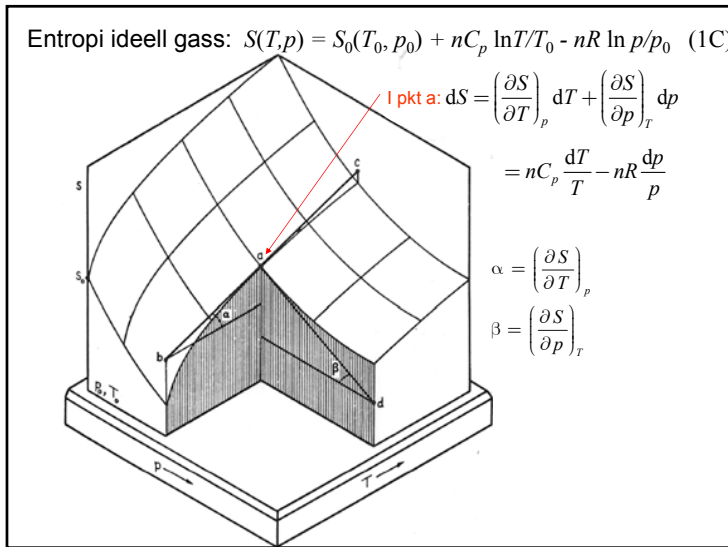
$\Rightarrow$

Termodynamikkens 2. hovedsetning (én formulering)

$\Rightarrow$

$\Delta S_{(tot)} > 0$  for spontane prosesser





### Hva er rett og hva er galt?

$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$	OK
$\int_1^2 dW = W_2 - W_1$	feil
$U(T,V)$	OK
$W(T,V)$	feil
$\int_1^2 dW = \int_1^2 p dV = p\Delta V$	Første "=" OK; siste "=" OK i isobar prosess
$\int_1^2 dQ = \int_1^2 T dS = T\Delta S$	Første "=" OK i reversibel prosess; siste "=" OK i isoterm prosess
$dU = dQ - dW$	OK
$dU = T dS - p dV$	OK reversibel prosess

### Entropien mikroskopisk

[H&S 12.6, Y&F 20.8, L&H&L 17.11(deler av)]

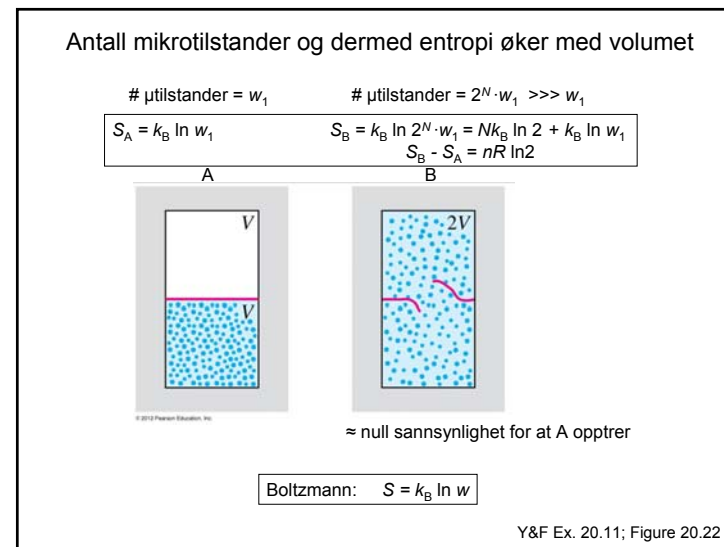
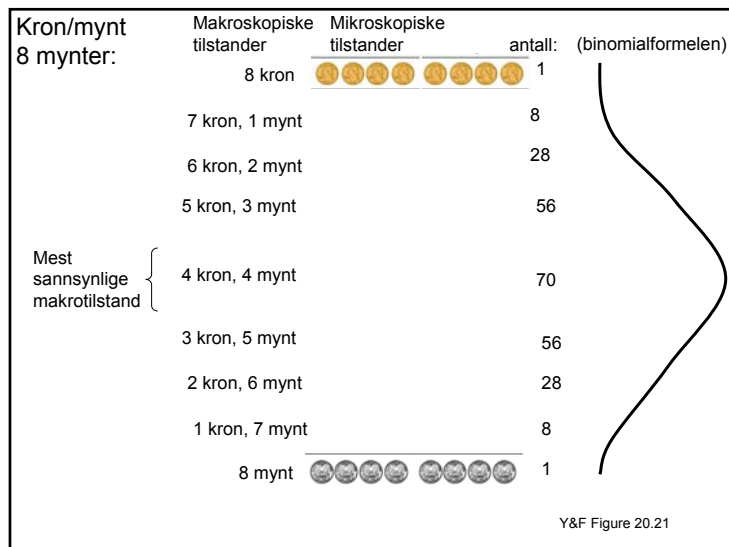
- S uttrykk for systemets uorden, mer presist:  
S uttrykk for hvor mye mikrorot en makroskopisk tilstand tillater:  
Større volum => flere tilstander:  $S \propto \ln V$   
Høyere T => flere hastighetsmuligheter:  $S \propto \ln T$
- Boltzmann:  $S = k_B \ln w$   
 $k_B$  = skaleringsfaktor = Boltzmanns konstant  
 $w$  = # mikrotilstander = termodynamisk sannsynlighet
- Spontan rydding er umulig:  
 $\Delta S < 0$  umulig i spontane reaksjoner  
S øker i lukka system
- Rydding krever arbeid:  
Tilført W kan redusere S

Kron/mynt	Makroskopiske tilstander	Mikroskopiske tilstander, antall:
4 kron	1	1
3 kron 1 mynt	4	4
2 kron 2 mynt	6	6
1 kron 3 mynt	4	4
4 mynt	1	1

Mest sannsynlige makrotilstand (38%)

Y&F Figure 20.21





### Kap 20: Termodynamikkens 2. lov

#### Oppsummert

2. lov, Clausius: UMULIG:

2. lov, Kelvin: UMULIG:

**Carnotprosess:**  
Kretsprosess med to isotermer og to adiabater, eneste mulige mellom kun to varmereservoar.

**Carnots teorem:**  
1. Uansett arbeidssubstans er for Carnotprosess:  $\epsilon_C = 1 - T_L/T_H$   
2. Ingen kretsprosess mellom to reservoar kan ha større  $\epsilon$  enn  $\epsilon_C$

**Clausius' ulikhet for kretsprosesser:**  
 $\int dQ/T = 0$  reversibel kretsprosess     $\int dQ/T < 0$  irreversibel kretsprosess

**Def. entropi:**  $dS = dQ_{rev}/T$  eller  $\Delta S = \int dQ_{rev}/T$   
S er tilstandsfunksjon, ikke avhengig vegen. Beregning må gjøres via rev. prosess, men resultatet er det samme uansett, når start- og slutttilstand er gitt.

For ideell gass:  $S(T,V) = S_0(T_0,V_0) + nR \ln V/V_0 + nC_V \ln T/T_0$  samt  $S(T,p)$  og  $S(p,V)$

For lukket system (og for universet) kan ikke entropien avta i en prosess.  
Entropien et mål for mikroskopisk rot i et makroskopisk system.

### Varmekraftmaskin mellom to varmereservoar

**Reversibel**

**Irreversibel**

For å fjerne entropiproduksjon må  $Q_L = S_L T_L$  være større, dermed  $W$  mindre.  
 $\epsilon = W/Q_H$  avtar