

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)

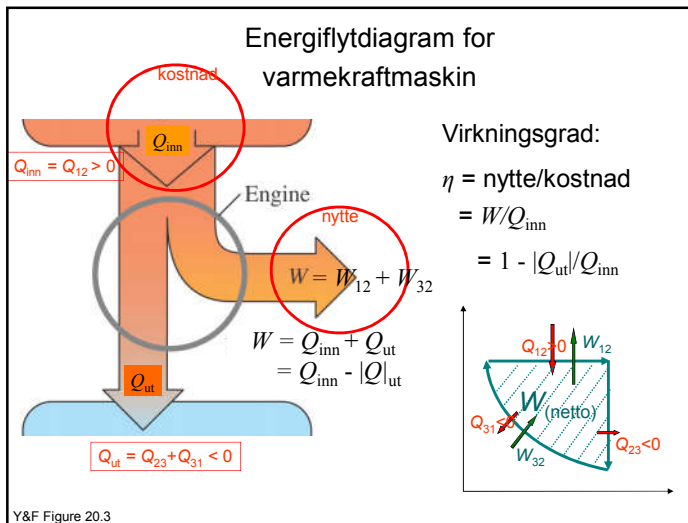
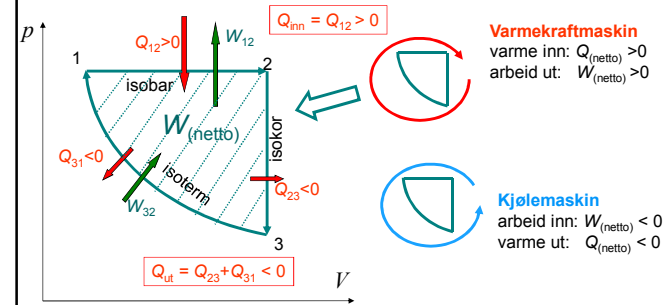
Kretsprosess: Start = Slutt

$$U_1 = U_1$$

$$\Delta U = 0$$

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

Eksempel på prosess:



Eks 2. Kretsprosess med adiabat

$$\Delta U = 0$$

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

$$T_2 = 2T_1$$

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

$$W_{12} = p_1 V_1 = nRT_1$$

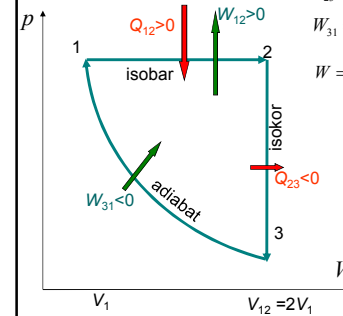
$$W_{23} = 0$$

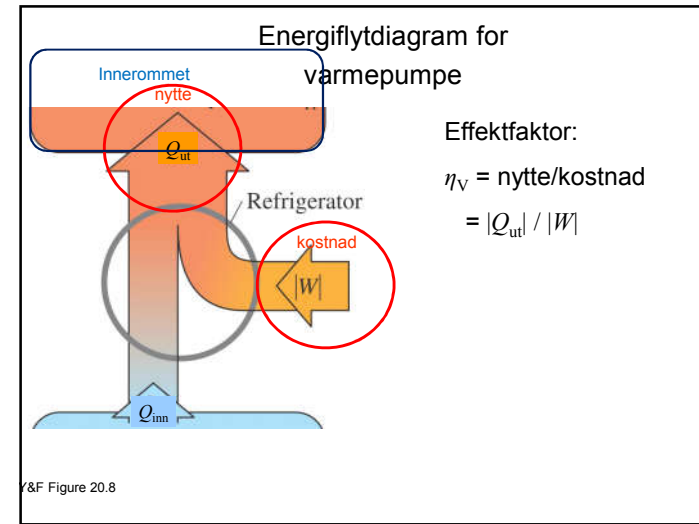
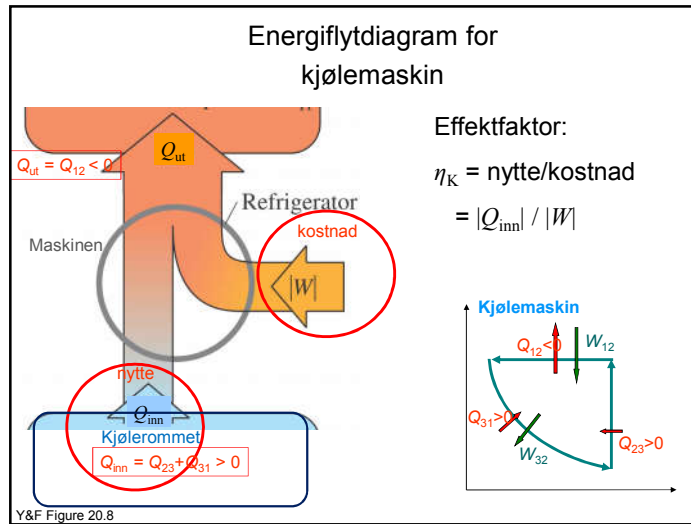
$$W_{31} = -\Delta U_{13} = -C_v n(T_1 - T_3) = -\frac{3}{2} nRT_1 \left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} \right]$$

$$W = W_{12} + W_{31} = nRT_1 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} - 1 \right] = nRT_1 \cdot 0,445$$

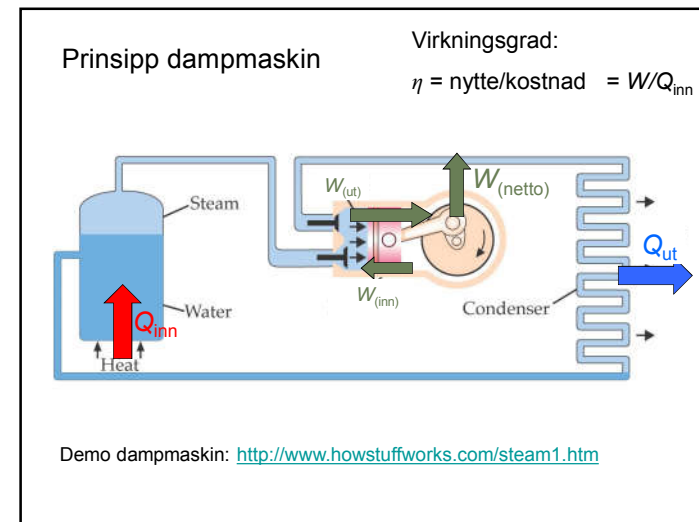
$$Q_{12} = C_p n(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} nRT_1$$

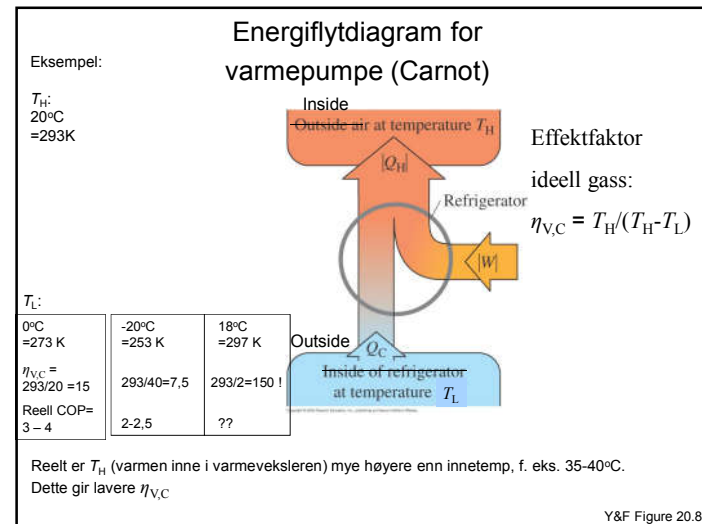
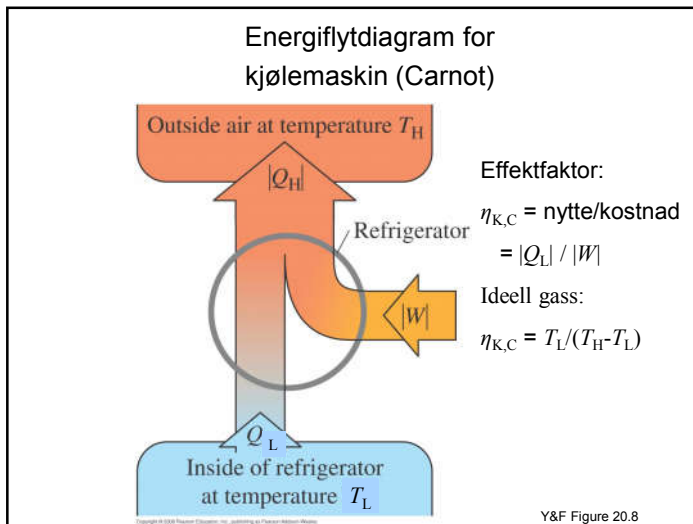
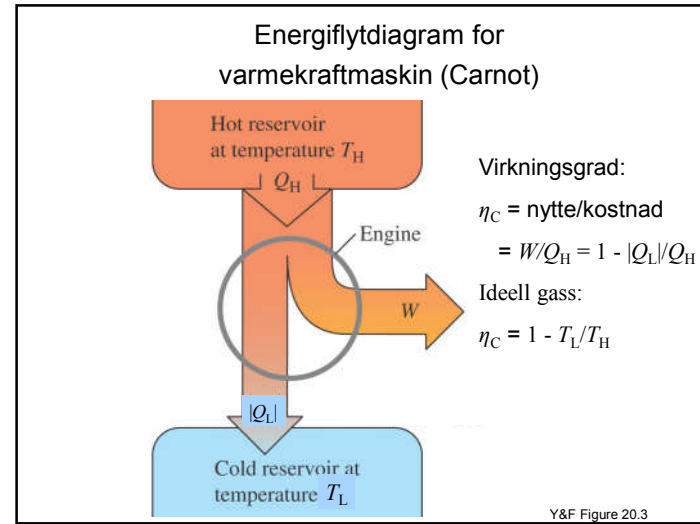
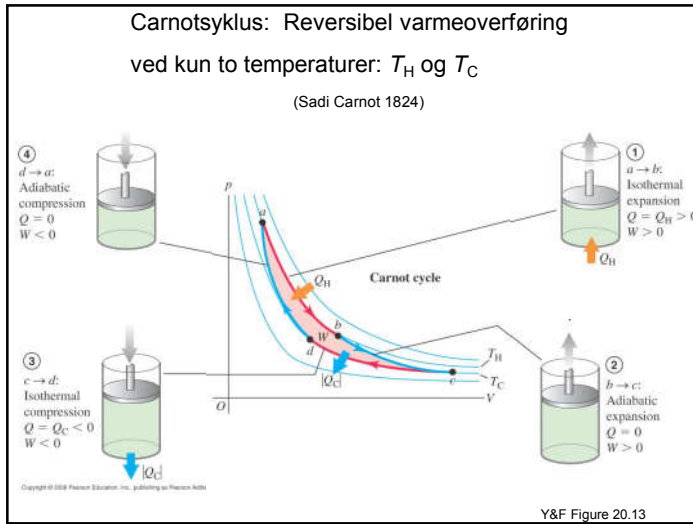
$$Q_{23} = C_v n(T_3 - T_2) = -\frac{3}{2} nRT_1 \left[2 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} \right]$$





- ## 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
 Y&F Figure 20.9

Kretsprosesser, 2. hovedsetning. Så langt:

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

Kretsprosess: Start = Slutt $\Delta U = 0$ $Q_{\text{(netto)}} = W_{\text{(netto)}}$
 Virkningsgrad $\eta = \text{nytte/kostnad} = W/Q_{\text{inn}}$
 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 adiater.
 $\eta_C = \eta_{\text{max}} = 1 - T_L/T_H$
 $\eta_{K,C} = \eta_{\text{max}} = T_L/(T_H - T_L)$

Eks. 2. 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:
 $\eta = 0,18$

$T_2 > T_1 > T_3$

Hvis vi heller lager en Carnotprosess:

Carnot mellom T_2 og T_3 :
 $\eta_C = 1 - T_3/T_2 = 0,68$

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

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

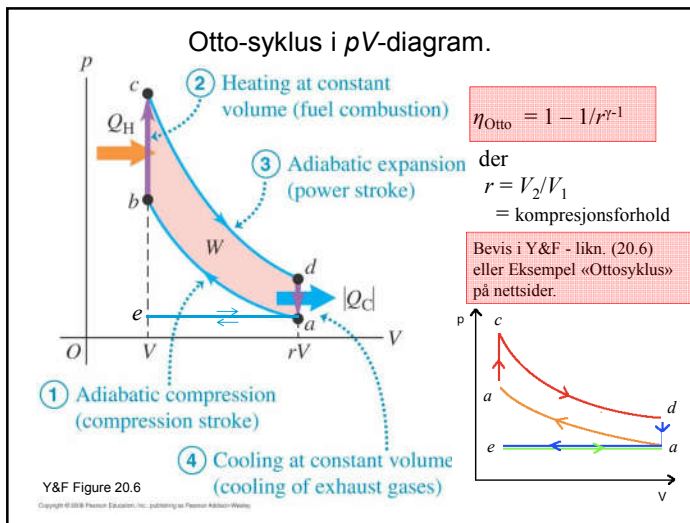
Otto-syklus.

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

insuging kompresjon tenning arbeidsslag utblåsing

$\eta_{\text{Otto}} = 1 - 1/r^{\gamma-1}$

der
 $r = V_2/V_1 =$
 kompresjonsforhold



Virkningsgrad for ulike varmekraftverk (energiverk):


	kullfyrt	gassfyrt	vannkraft
$T_H \approx$	640 K	900 K	
T_L (kjølevann) \approx	300 K	300 K	
$\eta_C = 1 - T_L/T_H \approx$	0,5	0,7	
η_{reell}	0,4	0,6	0,95

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:

$$E_p = Q = C' m \Delta T \quad \text{Varmekap} = C' = 4,2 \text{ kJ/(kg K)}$$

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

Sett fra motsatt side:
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

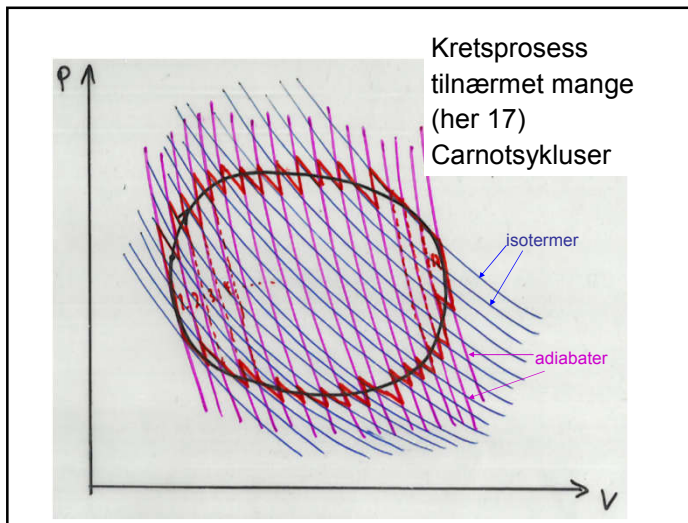
Sadi Carnot (1796-1832)	fransk fysiker
Rudolf Clausius (1822-88)	tysk fysiker
Lord Kelvin (1824-1907)	irsk matem/fysiker (=William Thompson)

Y&F Figure 20.11

Carnots to teorem

- Uansett arbeidssubstans er for Carnotprosess: $\eta_C = 1 - T_L/T_H$
- Ingen kretsprosess mellom to reservoar kan ha større η enn $\eta_C = 1 - T_L/T_H$

Bevis for 2:



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: $\sum Q_k/T_k < 0$
- ∞ mange infinitesimale prosesser:
 - $\int dQ/T = 0$ reversibel kretsprosess
 - $\int dQ/T < 0$ irreversibel kretsprosess

Clausius ulikhet og entropi.

$$\int \delta Q/T = 0 \quad \text{reversibel kretsprosess}$$

$$\int \delta Q/T < 0 \quad \text{irreversibel kretsprosess}$$

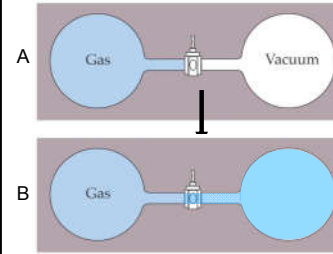
Def. entropi:

$$dS = \delta Q_{rev}/T \quad \text{eller} \quad \Delta S = \int \delta Q_{rev}/T$$

S er tilstandsfunksjon, ikke avhengig vegen.

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

Irreversibel prosess:



Ikke termisk likevekt under prosessen.

ΔS_{AB} må beregnes fra **reversibel prosess** med samme start- og slutttilstand.

-- Hva slags reversibel prosess?

Isolert => adiabatisk => $Q_{irr} = 0$

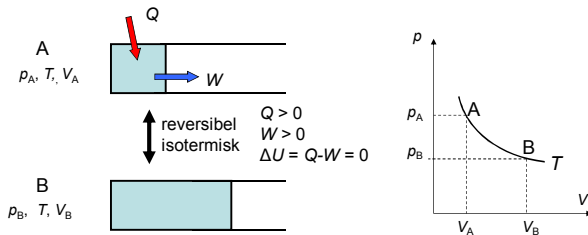
Vakuu => $W = p\Delta V = 0 \cdot \Delta V = 0$

(1.H) => $\Delta U = Q - W = 0$

=> uendra temperatur (ideell gass)

Dvs. må erstattes av en **isoterm**

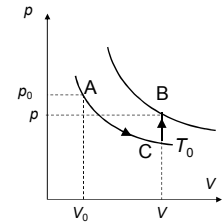
Eks.1. ΔS_{AB} i reversibel isoterm prosess:



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

$$\Delta S_{AC} = nR \ln V_C/V_A \quad \Delta S_{CB} = nC_V \ln T_B/T_C$$

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

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

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

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

p_0, T_0, V_0 (A)
 $p_0/2, T_0, 2V_0$ (B)

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:

A: p_0, T_0, V_0 (p=0)

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

irreversibel adiabatisk
Temp. konst.

B: $p_0/2, T_0, 2V_0$

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)

$\Delta S > 0$

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

$\Delta S > 0$

Øving 11, opg.3:
 Oppvarming 20 \rightarrow 100 grader reversibelt ved uendelig mange varmereservoar:

20° (A) $\xrightarrow{dQ_{rev}}$ $20,1^\circ$ $\xrightarrow{dQ_{rev}}$ $20,2^\circ$ \dots $99,9^\circ$ $\xrightarrow{dQ_{rev}}$ 100° (B)

$T \rightarrow T + dT$

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

I pkt a: $ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$

$$= nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

$\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

$\beta = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Vanl. matem. $\frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \rightarrow$ Termodynamikk $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

Alle totale differensial for entropien S:

$$S(T,V) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Ideell gass:
 $S(T,V) = S_0 + nC_V \ln T/T_0 + nR \ln V/V_0$ (1A) $ds = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

$$S(p,V) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp$$

Ideell gass:
 $S(p,V) = S_0 + nC_p \ln V/V_0 + nC_V \ln p/p_0$ (1B) $ds = nC_p \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dp}{p}$

$$S(T,p) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Ideell gass:
 $S(T,p) = S_0 + nC_p \ln T/T_0 - nR \ln p/p_0$ (1C) $ds = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$

Carnotsyklus:

pV -diagram: areal innenfor = $\int pdV = W_{(netto)}$

TS -diagram: areal innenfor = $\int TdS = Q_{(netto)}$

Sammenlikn:

Prosesskurver i pV og i TS -diagram:

isoterm: $p \propto V^{-1}$

isentrop (adiabat): $p \propto V^{-\gamma}$

isokor: $T \propto \exp(S/nC_V)$

isobar: $T \propto \exp(S/nC_p)$

$S(T,p=\text{konst}) = S_0 + nC_p \ln T/T_0$ (1C)


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 med «d-strek»
$dU = T dS - p dV$	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 mange mikroskopiske tilstander («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 4 mynter:

Makroskopiske tilstander	Mikroskopiske tilstander, antall:
4 kron	1
3 kron, 1 mynt	4
2 kron, 2 mynt	6
1 kron, 3 mynt	4
4 mynt	1
	Sum $2^4 = 16$

Mest sannsynlige makrotilstand (38%)

Y&F Figure 20.21

Kron/mynt 8 mynter:

Makroskopiske tilstander	Mikroskopiske tilstander	antall:	(binomialformelen) (Gaussfordeling)
8 kron		1	}
7 kron, 1 mynt		8	
6 kron, 2 mynt		28	
5 kron, 3 mynt		56	
4 kron, 4 mynt		70	
3 kron, 5 mynt		56	
2 kron, 6 mynt		28	
1 kron, 7 mynt		8	
8 mynt		1	
		Sum $2^8 = 256$	

Mest sannsynlige makrotilstand

Y&F Figure 20.21

Antall mikrotilstander og dermed entropi øker med volumet

μtilstander = w_1 # μtilstander = $2^N \cdot w_1 \gg \gg w_1$

$S_A = k_B \ln w_1$ $S_B = k_B \ln 2^N \cdot w_1 = Nk_B \ln 2 + k_B \ln w_1$
 $S_B - S_A = nR \ln 2$

© 2013 Pearson Education, Inc.

≈ null sannsynlighet for at A opptrer

Boltzmann: $S = k_B \ln w$

Y&F Ex. 20.11; Figure 20.22

Kap 20: Termodynamikkens 2. lov
Oppsummert

2. lov, Clausius: UMULIG: 2. lov, Kelvin: UMULIG:

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

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

Clausius' (u)likhet 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
Energifylt.

Reversibel Irreversibel

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

Varmekraftmaskin mellom to varmereservoar

Entropifylt Energifylt

Enhver irreversibilitet i maskinen produserer entropi S_{prod} som må fjernes fra maskinen.
 Fjerning av S_{prod} gjennom $Q_L \Rightarrow Q_L$ må økes og W må reduseres, $\eta = W/Q_H$ avtar.