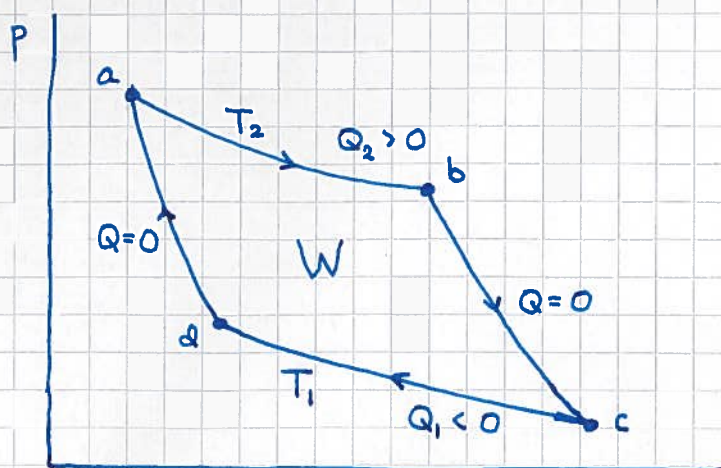


Carnotprosessen [YF 20.6 ; LHL 15.4]

119



Sad: Carnot (1824):
"Er det en fundamental grense for hvor effektiv en maskin som omdanner varme til arbeid, kan bli?"

a b: isoterm, T_2 ; $Q_2 > 0$; $W_{ab} > 0$

b c: adiabat, $\Delta T < 0$; $Q = 0$; $W_{bc} > 0$

c d: isoterm, $T_1 < T_2$; $Q_1 < 0$; $W_{cd} < 0$

d a: adiabat, $\Delta T > 0$; $Q = 0$; $W_{da} < 0$

Virkningsgrad:

$$\eta = \frac{\text{nytte}}{\text{kostnad}} = \frac{\text{netto utført arbeid}}{\text{tilført varme}} = \frac{W}{Q_2}$$

For kretsprosess: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q_2 + Q_1$ (1. lov)

$$\Rightarrow \eta_c = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \quad (< 1 \text{ da } Q_1 < 0)$$

Anta ideell gass. Da er $U = U(T)$, og $U = \text{konst.}$ langs isotermene

$$\Rightarrow Q_2 = W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p(V) dV = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$Q_1 = W_{cd} = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Langs adiabatene: $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konst.}$

$$\Rightarrow T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1} \quad ; \quad T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_d^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_c}{V_b}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_d}{V_a}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a} \Rightarrow \frac{V_c}{V_d} = \frac{V_b}{V_a}$$

Dermed:

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_d}{V_c} = -\frac{T_1}{T_2} nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} = -\frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2$$

(dvs $\sum Q_j/T_j = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ for kretsprosessen)

$$\Rightarrow \boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{Carnotprosessens virkningsgrad}$$

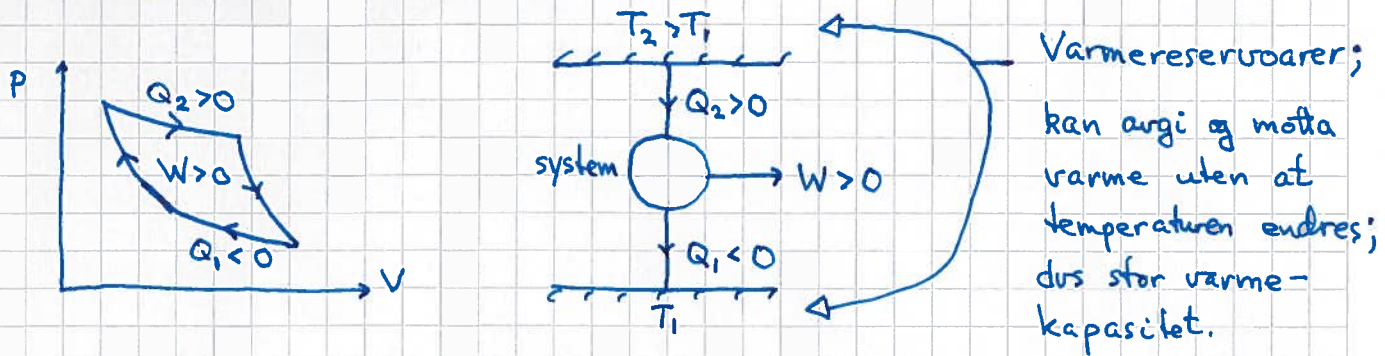
Kommentarer (uten bevis):

- Ingen varmekraftmaskin kan ha større virkningsgrad enn η_c
- Alle reversible Carnotmaskiner har virkningsgrad η_c
(dvs, ideell gass er ikke nødvendig som "arbeidssubstans")
- Alle reelle varmekraftmaskiner har mindre virkningsgrad enn η_c

Varmekraft- og kjølemaskiner

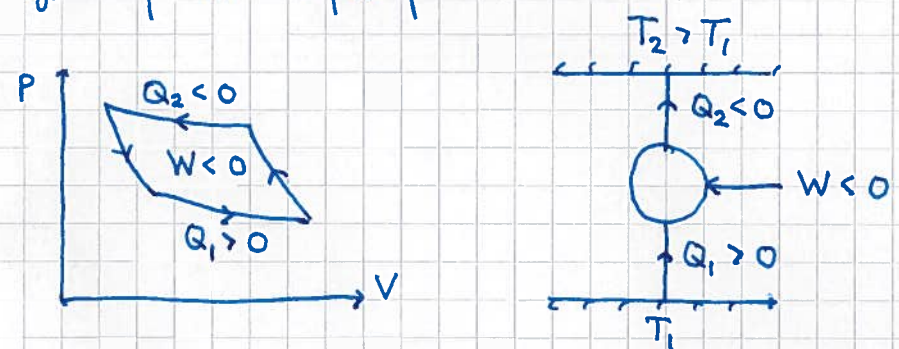
[YF 20.2-20.4 + 20.6 ; LHL 16.3-16.4]

Varmekraftmaskin:



- Varme Q_2 tilføres systemet fra et høyttemperaturreervoar (T_2)
- Systemet / Maskinen utfører arbeid W
- Virkningsgrad $\eta = W/Q_2$ ($\eta < \eta_c = 1 - T_1/T_2 < 1$)

Kjøleskap / Värmepumpe:



- Arbeid $|W|$ gjøres på systemet
- Varme Q_1 tilføres systemet fra et lavtemperaturreervoar (T_1)
- Varme $|Q_2|$ argis fra systemet til et høyttemperaturreervoar (T_2)
- Kostnad: $|W|$. Nytte: Q_1 (kjøleskap) eller $|Q_2|$ (värmepumpe)
- Effektfaktor: $E_K = |Q_1/W|$ (kjøleskap)
 $E_V = |Q_2/W|$ (värmepumpe)
- Teoretiske max-verdier gitt ved reversibel Carnotprosess:
 - $E_K^c = |Q_1/(Q_1+Q_2)| = |1 + Q_2/Q_1|^{-1} = |1 - T_2/T_1|^{-1} = T_1/(T_2 - T_1) > 0$
 - $E_V^c = |Q_2/(Q_2+Q_1)| = \dots = |1 - T_1/T_2|^{-1} = T_2/(T_2 - T_1) > 1$

Eks 1: Hva er effekt faktoren til et Carnot-kjøleskap som står på boden der $T_2 = 12^\circ\text{C}$? ($T_1 = 4^\circ\text{C}$)

Hva er påkrevd elektrisk effekt hvis midlere varmetilførsel er 2.5 kW? (Pga varmeledning gjennom veggene og tilførsel av mat og drikke med $T > 4^\circ\text{C}$.)

Løsn. 1: $\varepsilon_K^c = 277 / (285 - 277) \approx 35$ (Reelt er typisk $\varepsilon_K \approx \varepsilon_K^c / 4$)

$$P_w = P_Q / \varepsilon_K^c = 2.5 \text{ kW} / 34.6 = 72 \text{ W}$$

Eks 2: Hvor raskt avtar $\Delta T = T_2 - T_1$ med tida hvis strømmen går ($P_w \rightarrow 0$)? Anta kjøleskapvegger med 5 cm tykkelse, areal 2 m^2 , varmeledningsevne $0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, og innhold med varmekapasitet 15 kJ/K .

Løsn. 2: $j = P/A = (dQ/dt)/A = (C dT_1/dt)/A$

og $j = \kappa (T_2 - T_1)/L$ (Fouriers lov; varmestrøm inn i kjøleskapet)

$$\Rightarrow dT_1/dt = -\alpha (T_1 - T_2) \quad \text{med } \alpha = \kappa A / CL$$

$$\Rightarrow \frac{d(T_1 - T_2)}{T_1 - T_2} = -\alpha dt \quad (T_2 = \text{konst.})$$

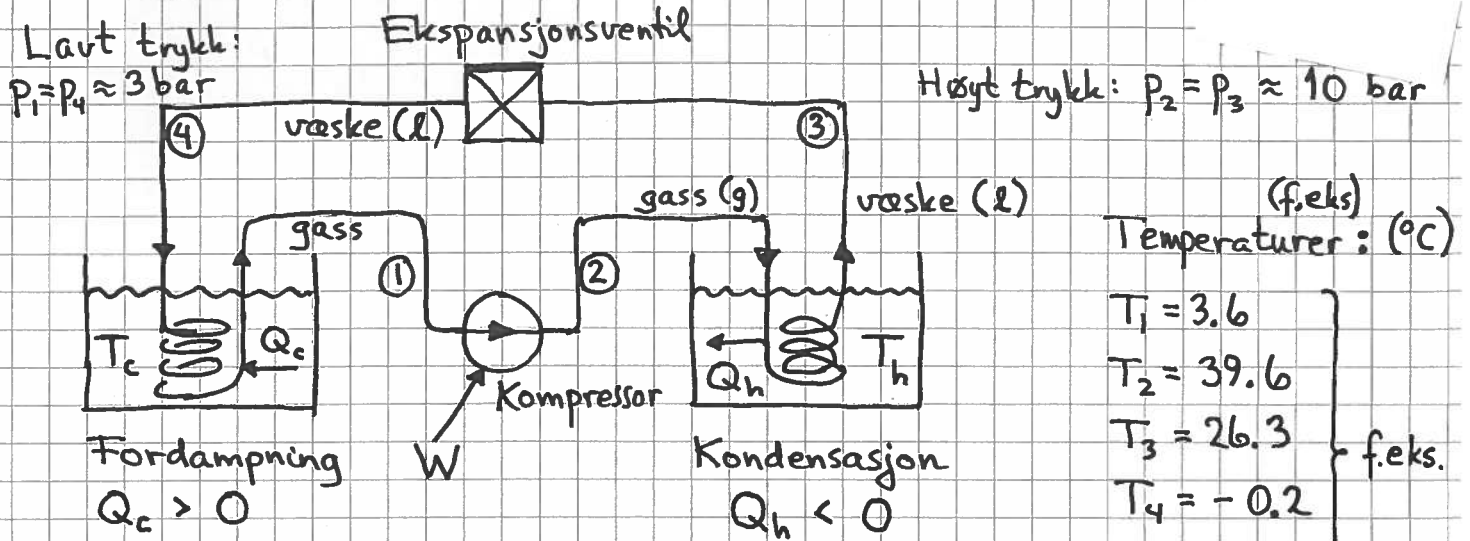
$$\Rightarrow \Delta T(t) = \Delta T(0) e^{-\alpha t}$$

$$\alpha = \frac{0.05 \cdot 2}{15 \cdot 10^3 \cdot 0.05} \text{ s}^{-1} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 0.48 \text{ h}^{-1}$$

Dvs, det tar en tid $1/\alpha \approx 2.1$ timer for ΔT er redusert til $1/e$ av opprinnelig verdi 8 K, dvs $\Delta T(2h) \approx 3 \text{ K}$, dvs $T_1(2h) \approx 9^\circ\text{C}$.

Demo: Varmepumpe / Kjøleskap

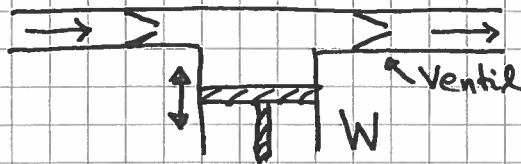
(123)



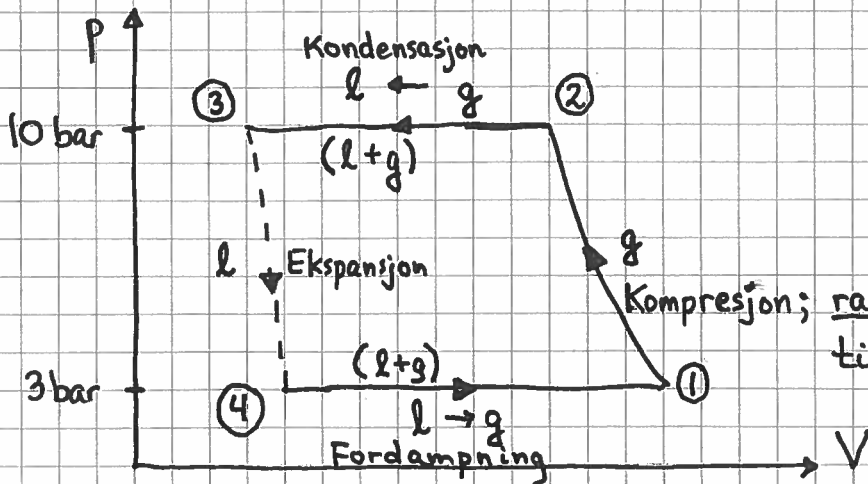
Temperaturer: (°C)

$T_1 = 3.6$	} f.eks.
$T_2 = 39.6$	
$T_3 = 26.3$	
$T_4 = -0.2$	
$T_c = 2.9$	
$T_h = 23.6$	

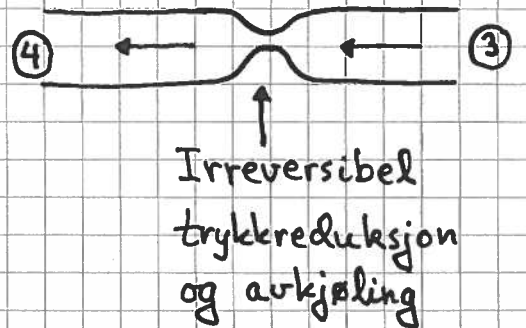
System: Sirkulerende kjølevæske; pumpes av kompressoren:



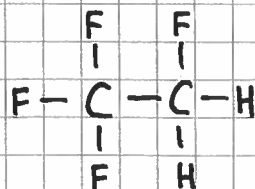
I et pV-diagram:

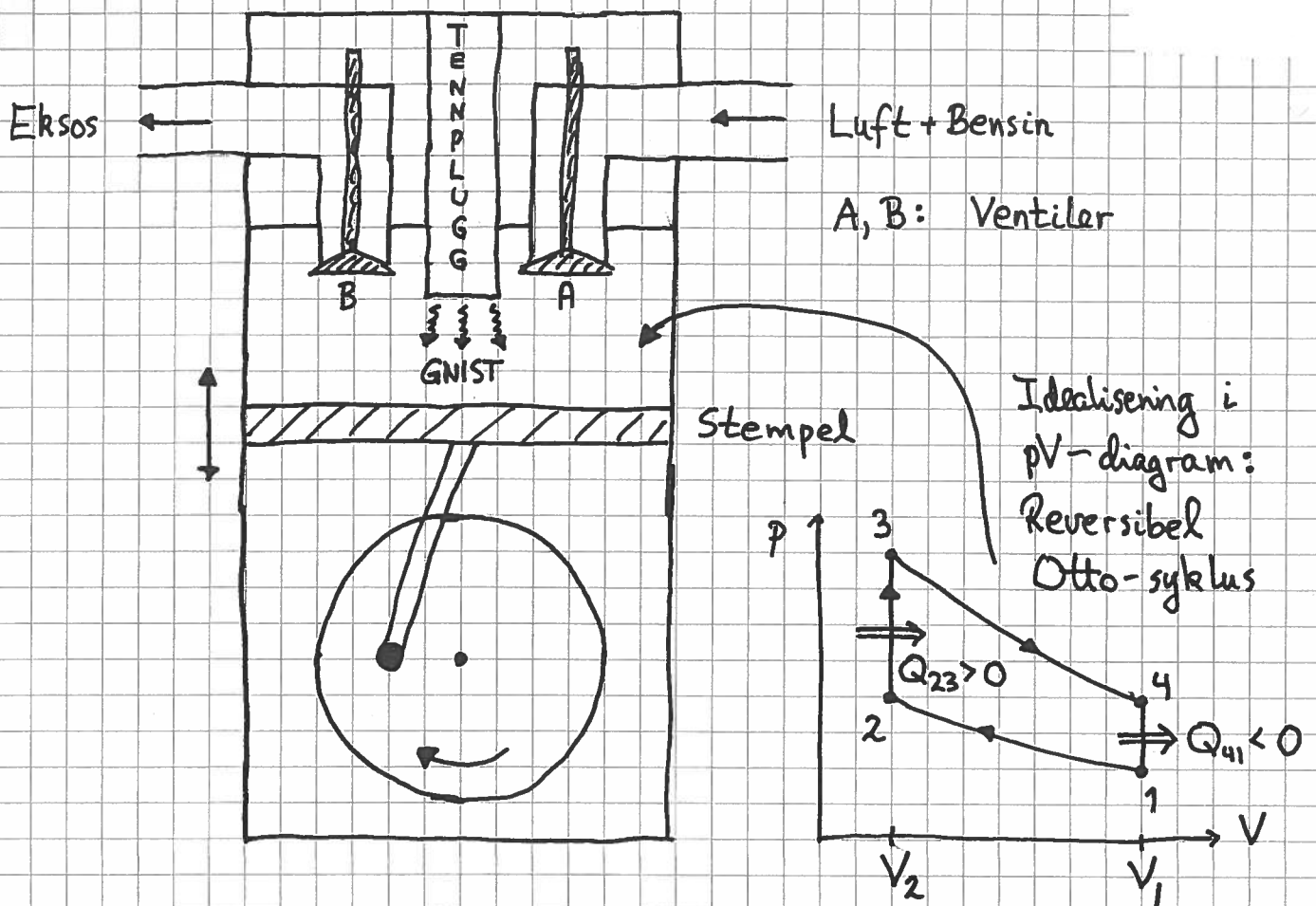


Ekspansjonsventilen:



Kjølemediet: R134a $\hat{=}$ $C_2H_2F_4$, (1,1,1,2)-tetrafluoretan





1. A åpen, B lukket, luft+bensin inn

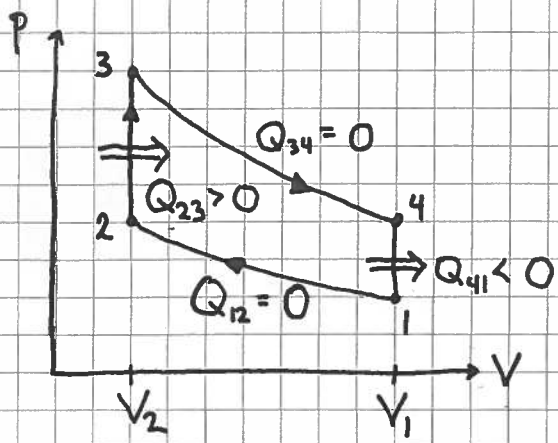
1→2. A og B lukket, adiabatisk kompresjon,
 $\Delta V < 0$, $\Delta p > 0$, $\Delta T > 0$, $W_{12} < 0$, $Q_{12} = 0$

2→3. A og B lukket, antenning med gnist fra tennplugg,
 $\Delta V = 0$, $\Delta p > 0$, $\Delta T > 0$, $W_{23} = 0$, $Q_{23} > 0$

3→4. A og B lukket, adiabatisk utvidelse,
 $\Delta V > 0$, $\Delta p < 0$, $\Delta T < 0$, $W_{34} > 0$, $Q_{34} = 0$

4→1. A lukket, B åpen, eksos ut,
 $\Delta V = 0$ (for "systemet", som nå er forbrent luft/bensin-blanding)
 $\Delta T < 0$, $\Delta p < 0$, $Q_{41} < 0$, $W_{41} = 0$

"1→1". A åpen, B lukket, luft+bensin inn (nytt system!)



Virkningsgrad for Otto-syklus:

$$\eta_o = \frac{W}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{|Q_{41}|}{Q_{23}}$$

$$Q_{23} = C_V(T_3 - T_2) ; |Q_{41}| = C_V(T_4 - T_1)$$

$$\Rightarrow \eta_o = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4(1 - T_1/T_4)}{T_3(1 - T_2/T_3)}$$

1-2 og 3-4 er adiabatere $\Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} ; T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1}$

$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} ; \text{ dessuten er } \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \text{ med } \gamma \approx 1.4 \text{ (mest luft!)}$$

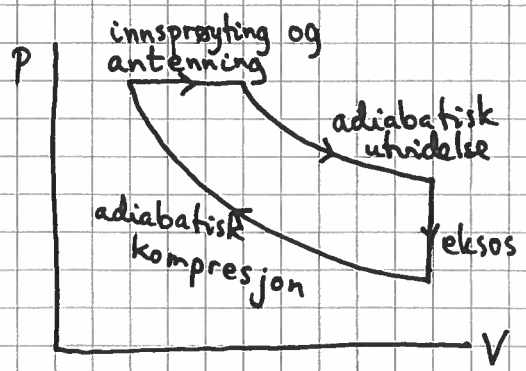
Dermed:

$$\eta_o = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \alpha^{1-\gamma}$$

der $\alpha = V_1/V_2 =$ kompresjonsforholdet

Her er $T_4 > T_1 = T_{\min}$, $T_3 = T_{\max}$, slik at $\eta_o < \eta_c = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$

Idealisert Diesel-syklus:



dvs 2 adiabatere, 1 isokor og 1 isobar

2. hovedsetning

[YF 20; LHL 16,17]

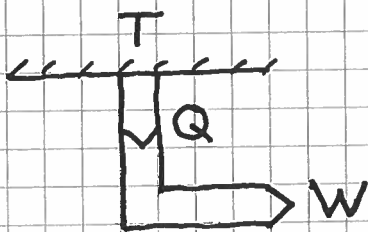
(126)

En empirisk (erfaringsbasert) lov som setter begrensninger for hva som er mulige prosesser (selv om 1. hovedsetning - energibevarelse - er oppfylt):

Kelvin: Umulig å lage kretsprosess som tar varme Q fra et varmereservoar og omsetter dette i sin helhet i arbeid W .

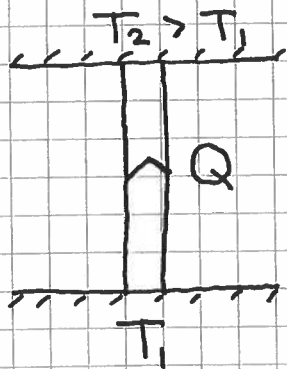
Clausius: Umulig å lage kretsprosess som tar varme Q fra varmereservoar med temp. T_1 og avgir dette i sin helhet til varmeres. med temp. $T_2 > T_1$.

Skjematisk:



"K"
er ikke mulig!

[Ikke uten videre
opplagt (?)]



"C"
er ikke mulig!

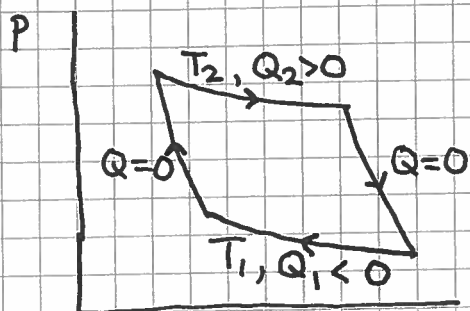
[Opplagt (?)]

K og C er ekvivalente formuleringer av 2. lov.

Tilstandsfunksjonen entropi [YF 20.7; LHL 17.1]

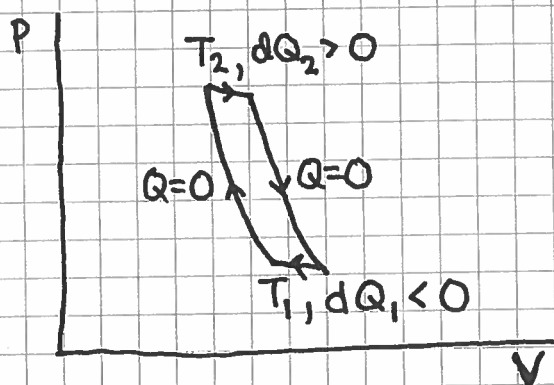
(127)

Fant for (reversibel) Carnot-prosess (s. 116-117):



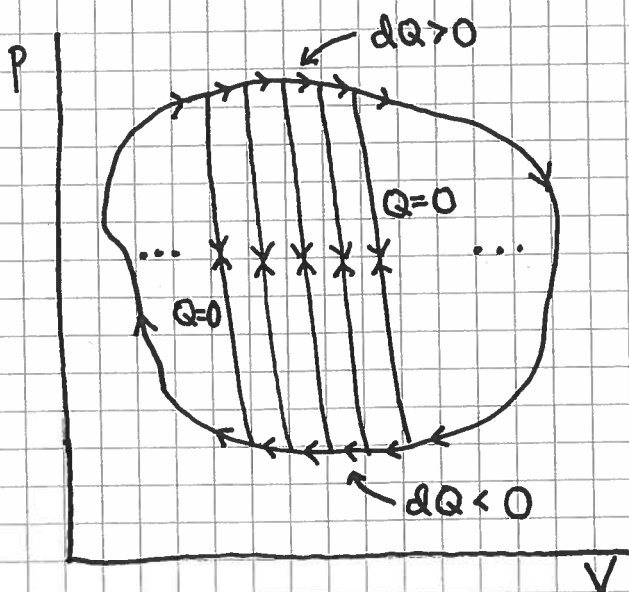
$$Q_1 = -Q_2 T_1 / T_2$$
$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Må også gjelde for "liten" (rev.) Carnot-prosess:



$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$
$$\Downarrow$$
$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Må da også gjelde for vilkårleg (rev.) kretsprosess:



"Ytre" kretsprosess = Sum av
(∞) mange (∞) små reversible
Carnot-prosesser, fordi alle
"indre" adiabatener kjøres
opp og ned

$$\Rightarrow \boxed{\oint \frac{dQ}{T} = 0}$$

for vilkårlig
reversibel
kretsprosess

Men da er dQ/T endringen i en tilstandsfunksjon som vi kaller entropi, S . Dvs:

$$dS = dQ/T$$

$$\oint dS = 0$$

$$[S] = J/K$$

Nå kan 1. hovedsetning - for reversible prosesser - uttrykkes utelukkende med tilstandsfunksjoner:

$$dQ = dU + dW ; \quad dQ = T dS \quad (\text{rev. varme}) ;$$

$$dW = p dV \quad (\text{rev. arbeid})$$

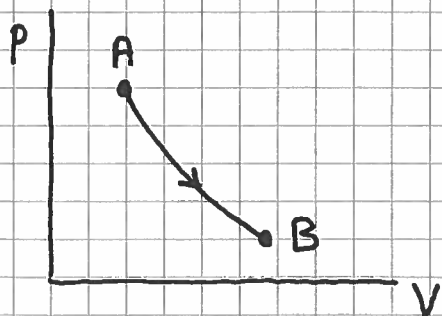
$$\Rightarrow \boxed{T dS = dU + p dV}$$

Den termodynamiske identitet

Eksempler

Eks 1: Hva er ΔS for rev. adiabatisk prosess?

Løsn 1:



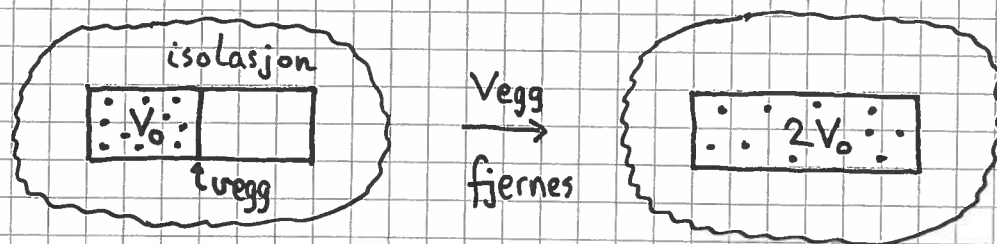
$$dQ = T dS = 0 \quad (\text{hele veien})$$

$$\Rightarrow dS = 0 \quad (-''-)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \underline{\underline{0}}$$

Dvs: $S = \text{konstant}$ i rev. adiabatisk prosess, som derfor også kalles isentropisk.

Eks 2: Hva er ΔS for spontan utvidelse av ideell gass i varmeisolerert system?



Løsn 2: Her er $\Delta Q = 0$, men $\Delta S \neq \Delta Q/T$ fordi prosessen er irreversibel! Vegg fjernes uten at gassen utfører noe arbeid $\Rightarrow \Delta W = 0$. Da gir 1. lov $\Delta U = 0$, og siden $U = U(T)$ for ideell gass, skjer utvidelsen ved konstant T . Dermed:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + \frac{Nk_B}{V} dV \stackrel{dT=0}{=} Nk_B \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = Nk_B \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = Nk_B \ln \frac{2V_0}{V_0} = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}}$$

Kommentarer:

- Da S er en tilstandsfunksjon, kan vi beregne ΔS for en irreversibel prosess ved å regne på en reversibel prosess. Det holder å kjenne start- og slutt-tilstandene.
- Vi har regnet ut at $\Delta S > 0$ for en irrev. prosess i et termisk isolert system. Dette er et eksempel på prinsippet om entropiens økning, som holder generelt:

$$\Delta S \geq 0 \text{ for alle prosesser i et termisk isolert system}$$

($\Delta S = 0$ for alle reversible prosesser i termisk isolert system)

Mikroskopisk beskrivelse av entropi [YF 20.8; LHL 17.11]

(130)

På Boltzmanns gravstein i Wien: $S = k \log W$

I "vårt" språk: $k \rightarrow k_B$; $\log \rightarrow \ln$; $W \rightarrow \Omega$ [da W er arvea...]

$$\Rightarrow \boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad \text{Boltzmanns prinsipp}$$

Ω = antall ulike mikrotilstander konsistent med gitt makrotilstand

Eks: Spontan utvidelse av ideell gass (som på s. 126).

Løsn: Tenk deg at V_0 deles inn i M små delvolum Δ , slik at hver av de N partiklene har M mulige posisjoner før og $2M$ mulige posisjoner etter utvidelsen fra V_0 til $2V_0$.

Dermed er: $\Omega_{\text{før}} = M^N$, $\Omega_{\text{etter}} = (2M)^N$.

$$\Rightarrow \Delta S = S_{\text{etter}} - S_{\text{før}} = k_B \ln (2M)^N - k_B \ln M^N = k_B \ln 2^N = \underline{\underline{Nk_B \ln 2}}$$

- Samme resultat som med termodynamikk på s. 126.
- "Økt uorden betyr økt entropi"; presist formulert av Boltzmann.
- Naturlige (spontane) prosesser går i en bestemt retning, som tilsvarer at entropien øker.
- 1. og 2. hovedsetning oppsummert: Energien er bevart. Entropien øker.