

Termodynamik

Første og anden hovedsætning



Indhold

Indhold	2
1. Termodynamikkens første hovedsætning	1
2. Isotherme og adiabatisk tilstandsændringer for gasser	2
3. Termodynamikkens 2. hovedsætning.	4
4. Reversibilitet	5
5. Reversibel maskine og maksimalt arbejde.....	8
6. Carnot processen. Maksimal effektivitet	9
7. Varmepumpen.....	11
8. Entropi.....	12
9. Entropien er en tilstandsfunktion lig med et totalt differential	16

1. Termodynamikkens første hovedsætning

Der gælder som bekendt termodynamikkens 1. hovedsætning, som vi anfører uden begrundelse.

Første hovedsætning (Energisætningen): For et vilkårligt system, der kan udveksle energi med omgivelserne, gælder det uden indskrænkning, at summen af det udførte arbejde A på systemet, plus den tilførte varme Q til systemet er lig med systemets tilvækst i energi

$$(1.1) \quad A + Q = \Delta E \quad \text{hvor} \quad \Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} + \Delta E_{indre}$$

Vi har delt energien op i kinetisk, potentiel og indre energi, (ikke at forveksle med varme)

Til ligningen (1.1) skal bemærkes, at alle størrelserne A , Q og ΔE skal regnes med fortegn. Hvis A er negativ, betyder at systemet udfører arbejde på omgivelserne. Er Q negativ, betyder det at systemet afgiver varme til omgivelserne. Hvis ΔE er negativ, betyder det som sædvanlig et energitab.

Hvis arbejdet er et stempelarbejde, der udføres ved at formindske rumfanget V mod et ydre tryk P , er arbejdet givet ved.

$$(1.2) \quad A = -P \Delta V \quad (\Delta V = V_2 - V_1)$$

Minustegnet, fordi ΔV er negativ, når stempelet trykkes ind, og A skal regnes positiv i 1. hovedsætning. Bevæges stemplet udad, er ΔV derimod positiv.

Det arbejde som gassen herved udfører, er da givet ved udtrykket: $A_{gas} = P \Delta V$.

Når gassen udfører et arbejde på omgivelserne, skal dette imidlertid regnes *negativt* i varmeteorien 1. hovedsætning. For det udførte arbejde på gassen, gælder derfor: $A = -A_{gas} = -P \Delta V$. Da dette er det samme udtryk, som i (1.2), gælder dette udtryk, hvad enten stemplet går ind eller ud.

Hvis det udførte arbejde er et stempelarbejde, altså rumfangsændring mod et givet ydre konstant tryk, får varmeteorien 1. hovedsætning udseendet:

$$(1.3) \quad A + Q = \Delta E \quad \text{og} \quad A = -P \Delta V \quad \text{giver} \quad Q = \Delta E + P \Delta V$$

Når de indgåede størrelser ikke er konstante i hele processen, må man dele processen op i så små skridt, at de kan antages konstante i det (infinitesimale) interval, hvilket er det samme, som at skrive 1. hovedsætning på *differentiel* form.

$$(1.4) \quad dQ = dE + PdV$$

For en ideal gas, afhænger den indre energi kun af *temperaturen*. Det er en konsekvens af forudsætningerne for den kinetiske molekylteori.

Men det ville ikke være tilfældet, hvis molekylerne påvirkede hinanden med langtrækkende elektriske kræfter.

Et af hovedresultaterne fra den kinetiske molekylteori, er at energien af en ideal gas kan udtrykkes:

$$(1.5) \quad E = \gamma n_M RT$$

$\gamma = c_V$, er den molære varmekapacitet ved konstant rumfang. ($\gamma = 3/2$ for en én-atomig gas), n_M er antallet af mol i gassen, $R=8,31 \text{ J/mol K}$ er gaskonstanten og T er den absolutte temperatur. Indføres $E = \gamma n_M RT$ i (1.3) får man:

$$(1.6) \quad dQ = \gamma n_M R dT + PdV$$

2. Isoterme og adiabatisk tilstandsændringer for gasser

Isoterm tilstandsændring

Vi betragter først en isoterm tilstandsændring, som betyder at $T = \text{konst}$, altså at $dT = 0$, hvilket for en ideal gas igen betyder, at energien er konstant. $E = \text{konst}$. Man får derfor:

$$(1.7) \quad dQ = PdV \quad (\text{Isoterm tilstandsændring})$$

Heraf ser vi,

at en isoterm tilstandsændring, altid er ledsaget af en varmeudveksling med omgivelserne.

Man kan herefter beregne den varmeafgivelse (modtagelse), der sker ved en isoterm tilstandsændring. Dette sker ud fra (1.7) ved integration.

$$Q = \int dQ = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad \wedge \quad PV = n_M RT \quad \Rightarrow \quad Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n_M RT}{V} dV$$

$$(1.8) \quad Q = n_M RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = n_M RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Adiabatisk tilstandsændring

Adiabatisk betyder varmeisoleret, så ved en adiabatisk tilstandsændring er $dQ = 0$.

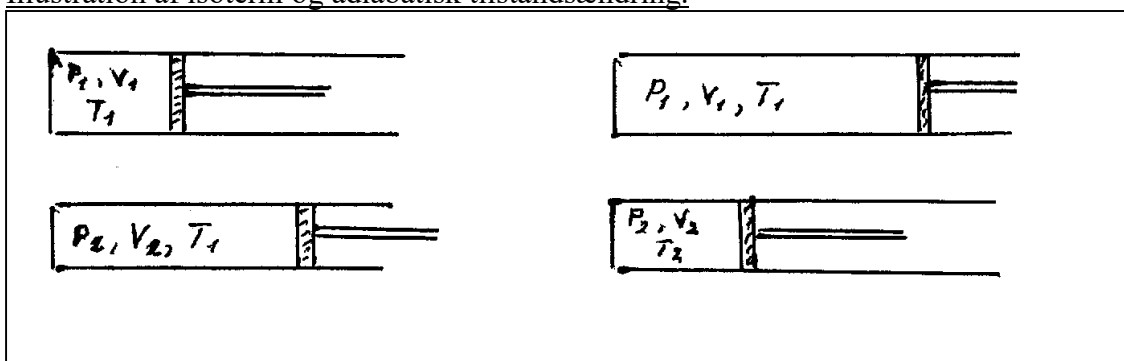
Indsættes $dQ = 0$ i 1. Hovedsætning fås: $dE + PdV = 0$, som for ideale gasser bliver

$$(1.9) \quad \gamma n_M R dT + PdV = 0$$

Af hvilket vi ser,

at en adiabatisk tilstandsændring, altid er ledsaget af en ændring af gassens temperatur.

Illustration af isoterm og adiabatisk tilstandsændring.



$T = \text{konst}$: Isoterm tilstandsændring.
Der gælder Boyle-Mariottes lov

$$(2.1) \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$Q = 0$: Adiabatisk tilstandsændring
Der gælder de adiabatisk ligninger:

$$P_1^\kappa V_1 = P_2^\kappa V_2$$

$$T_1^\gamma V_1 = T_2^\gamma V_2 \quad \kappa = \frac{\gamma}{\gamma + 1}$$

Vi vil nu udlede de to anførte sammenhænge mellem temperatur T , tryk P og rumfang V ved adiabatiske tilstandsændringer. Første hovedsætning:

$$dQ = dE + PdV \quad \text{og} \quad dE = \gamma n_M R dT \quad \text{og} \quad dQ = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma n_M R dT + PdV = 0$$

Endvidere gælder tilstandsligningen: $PV = n_M R dT$.

Dividere man tilstandsligningen op i første hovedsætning, får man:

$$\frac{\gamma n_M R dT}{n_M R T} = -\frac{PdV}{PV} \quad \Rightarrow \quad \gamma \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

Integreres den sidste ligning fås:

$$\gamma \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma \ln \frac{T_1}{T_2} + \ln \frac{V_1}{V_2} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma + \ln \frac{V_1}{V_2} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln \left(\frac{T_1^\gamma V_1}{T_2^\gamma V_2} \right) = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$(2.2) \quad \frac{T_1^\gamma V_1}{T_2^\gamma V_2} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad T_1^\gamma V_1 = T_2^\gamma V_2$$

Den sidste relation er så den første af de to adiabatisk ligninger.

Den anden af de adiabatisk ligninger, får man ved at indsætte $T = \frac{PV}{n_M R}$ fra tilstandsligningen i

$$T^\gamma V = \text{konst}, \text{ som giver: } \left(\frac{PV}{n_M R} \right)^\gamma V = \text{konst} \quad \Rightarrow \quad P^\gamma V^{\gamma+1} = \text{konst} \quad \Leftrightarrow \quad P^{\frac{\gamma}{\gamma+1}} V = \text{konst}$$

$$(2.3) \quad P^\kappa V = \text{konst} \quad \kappa = \frac{\gamma}{\gamma + 1}$$

Eksempel

Temperatur og trykstigning ved en adiabatisk kompression.

a) Beregn temperaturstigningen af en gas, når rumfanget adiabatisk komprimeres til 1/5. $t_0 = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$.

Gassen er to-atomig, så $\gamma = 5/2$.

Løsning:

$$\frac{V_1}{V_2} = 5 \quad \text{så} \quad T_2^\gamma V_2 = T_1^\gamma V_1 \Rightarrow \frac{T_2^\gamma}{T_1^\gamma} = \frac{V_1}{V_2} = 5 \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = 5^{\frac{1}{\gamma}} = 5^{\frac{2}{5}} = 1,90 \Rightarrow T_2 = 558 \text{ K}$$

Det er ikke ringe temperaturstigninger, der opstår ved hurtig komprimering af en gas. Dette udnyttes som bekendt i dieselmotoren.

Dernæst beregner vi trykforøgelsen ved den samme adiabatisk kompression. Her anvendes den anden af de adiabatisk ligninger.

$$\frac{V_1}{V_2} = 5 \quad \text{så} \quad P_2^\kappa V_2 = P_1^\kappa V_1 \Rightarrow \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^\kappa = \frac{V_1}{V_2} = 5 \Leftrightarrow \frac{P_2}{P_1} = 5^{\frac{1}{\kappa}} = 5^{\frac{7}{5}} = 9,52 \Rightarrow P_2 = 9,52 \text{ atm}$$

Ved en isoterm kompression vil sluttrykket være 5 atm, ifølge Boyle-Mariottes lov.

Endelig kan vi beregne det udførte arbejde ved en adiabatisk proces ud fra 1. hovedsætning.

$$dQ = 0 \Rightarrow \gamma_M R dT + PdV = 0$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -\gamma_M R \int_{T_1}^{T_2} dT = \gamma_M R (T_1 - T_2) = \gamma (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

3. Termodynamikkens 2. hovedsætning.

Anden hovedsætning har to formuleringer, der imidlertid kan vises at være ækvivalente. Den første er den mest umiddelbart tilgængelige:

- (a) Varme kan ikke af sig selv overføres fra et koldere legeme til et varmere. (Clausius)
 Bringer man et koldere legeme i kontakt med et varmere legeme er det umuligt, at det varme legeme bliver varmere og det kolde koldere. (Som det godt kunne ifølge energisætningen)
- (b) Det er umuligt at konstruere en periodisk virkende maskine, som optager en varme Q og omdanner den til mekanisk energi, uden at der sker andet. (Kelvin Planck)

(Varme kan ikke uden indskrænkning omdannes til mekanisk energi, mens det omvendte bestemt kan lade sig gøre).

At de to formuleringer er ækvivalente, kan ses af følgende ræsonnement:

Varme-kraft maskiner opererer oftest på den måde, at en gas udvider sig og udfører et arbejde A , idet den optager varme Q_1 fra et reservoir ved en høj temperatur. For at nå tilbage til begyndelsestilstande må gassen komprimeres isotermt, og derved afgive varme $Q_2 = Q_1 - A$ til et reservoir ved en lavere temperatur.

Kompressionen må kræve mindre arbejde end gassen udførte ved ekspansionen, og ifølge (a) er det umuligt at få varmen tilbage til det reservoir med den høje temperatur af sig selv, derfor er (b) gyldig.

Omvendt, fordi (b) er gyldig, kan man ikke hente varme fra et reservoir, omdanne det til arbejde, og igen omdanne det til varme (ved friktion) ved den høje temperatur, så (a) gælder.

En maskine, der ikke er underkastet 2. hovedsætning, kaldes et *perpetuum mobile* (evighedsmaskine) af 2. art, idet f.eks. verdenshavene er et uendelig reservoir af varme, som man kunne hente, omdanne det til arbejde uden at det ville sænke temperaturen i verdenshavene, da de får deres energi fra solen.

Bemærk, at et *perpetuum mobile* af 2. art ikke er i strid med 1. hovedsætning (energisætningen)

Et *perpetuum mobile* af 1. art, er derimod en maskine, der bryder med energisætningen, idet den udfører arbejde uden, at den får tilført energi.

Termodynamikkens 2. hovedsætning får en matematisk iklædning, når man indfører en ny tilstandsfunktion, som kaldes entropi. Ved hjælp af entropien, kan man derefter udvide 1. hovedsætning til også at omfatte 2. hovedsætning.

4. Reversibilitet

At en proces er reversibel, betyder blot, at den uden ydre påvirkning kan forløbe "begge veje".

Vores daglige liv er bestemt ikke reversibelt (selv om man nogen gange kunne ønske, at det var)

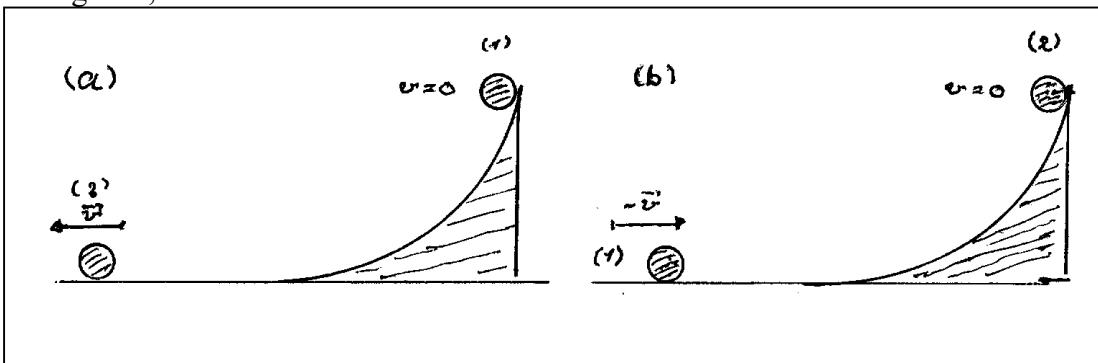
Hvis man filmer en reversibel proces, vil det ikke "se underligt ud", hvis man kører filmen baglæns. Faktisk er alle de processer (bevægelser) vi kender fra mekanikken reversible, hvis de forløber uden friktion. Den formelle årsag til dette er, at Newtons 2. lov:

$$(4.1) \quad F_{res} = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

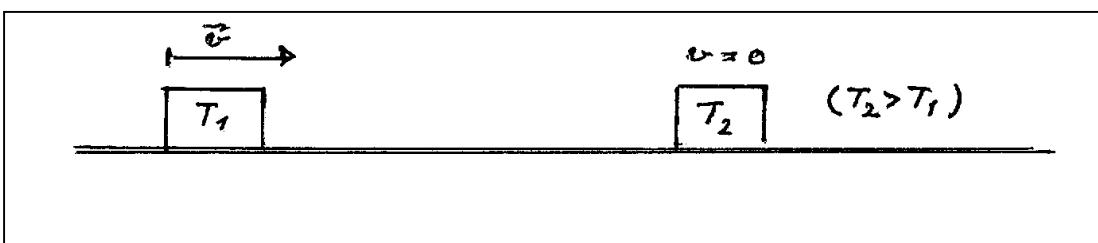
Som er af 2. orden i tiden, så den er uforandret, hvis vi erstatter dt med $-dt$ (altså tiden går baglæns).

Tænk f.eks. på en kugle, om ruller gnidningsfrit ned af et skråplan med voksende hastighed og som slutter med at have hastigheden v . Figur (3.2)

Kører man filmen baglæns, vil kuglen begynde med at have hastigheden v , og (på grund af energibevarelse) vil den ende på toppen med hastigheden 0. Begge bevægelser er mulige bevægelser, ud fra Newtons love.



Hvis vi derimod ser på en bevægelse med friktion, så er den klart irreversibel. Betragter man blot en klods, der er sat i bevægelse på et vandret bord, og som standser, som følge af friktionen med underlaget. Den kinetiske energi er omdannet til termisk energi i klodsens.



Det er umuligt, at denne bevægelse kan forløbe baglæns (af sig selv). Det vil sige, hvor klodsen forøger sin hastighed, samtidig med, at klodsens temperatur falder! Processen er irreversibel. Vi bemærker også, at ved en irreversibel proces mister man mekanisk energi, (der kunne være anvendt til at udføre et arbejde), idet man ikke kan forestille sig, hvordan den termiske energi i klodsen skulle kunne omsættes til et arbejde. (Det kan det heller ikke ifølge 2. hovedsætning)

Vi skal herefter formelt indføre begreberne *reversibilitet* og ”nyttigt” arbejde i termodynamikken, idet termodynamikkens 2. hovedsætning, netop kan formuleres med disse begreber.

I Mekanikken er en bevægelse karakteriseret ved position, hastighed, og acceleration.

I termodynamikken, derimod er et system fastlagt ved nogle tilstandsvariable: temperatur T , tryk P , rumfang V og energi E , og som fuldstændig beskriver systemets tilstand.

Tilstandsvariablene er de samme for hele systemet. Hvis der er en temperaturforskel eller trykforskel på to dele af systemet vil det hurtigt blive udlignet, ved varmeudveksling eller stofudveksling, hen imod termodynamisk ligevægt.

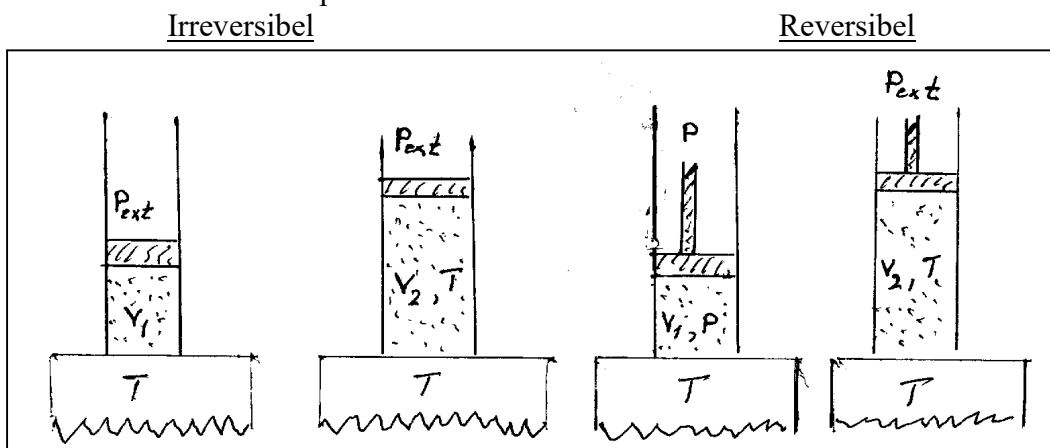
En spontan udligning hen imod termodynamisk ligevægt, vil altid være irreversibel.

Et naturligt spørgsmål er da, hvorvidt det overhovedet er muligt at have en reversibel tilstandsændring?

I det følgende skal vi vise, at det er muligt, men at det samtidig er en idealisation, som imidlertid har fundamental teoretisk betydning – ligesom beskrivelse af bevægelse uden friktion.

Vi vil derfor betragte en reversibel og en irreversibel tilstandsændring af en ideal gas. Fig. (3.4)

Gassen er indespærret i en cylinder med tryk P og temperatur T . Cylinderen er i forbindelse med et varmereservoir med temperatur T .



Irreversibel tilstandsændring: Gassen ekspanderer frit, under konstant temperatur T , fra et rumfang V_1 mod et konstant ydre tryk P_{ydre} , hvorefter stemplet kommer til hvile i positionen V_2 .

Ved den irreversible tilstandsændring, kan vi blot konstatere, at der er udført et arbejde:

$$A_{irr} = P_{ydre}(V_2 - V_1)$$

Vi vil nu søge at gennemføre tilstandsændringen fra samme begyndelsestilstand til samme sluttetilstand, men reversibelt.

Dette kan (teoretisk) lade sig gøre, ved at opretholde termodynamisk ligevægt under hele processen.

Termodynamisk ligevægt kan opnås, hvis vi lader modtrykket P_{ydre} mod stempelet, være lig med gastrykket P , og udføre ekspansionen så langsomt (uendelig langsomt), at gastemperaturen under hele ekspansionen er T .

Vi har i (1.8) beregnet den tilførte varme Q , som er lig med det af gassen udførte arbejde ved en isotherm ekspansion:

$$A_{rev} = Q = n_M RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = n_M RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Dette arbejde er reversibelt, da det jo præcis er lig med det arbejde, der skal udføres ved at bringe gassen tilbage til begyndelsestilstanden under afgivelse af varmen Q til reservoiret. (A_{rev} kunne f.eks. være oplagret som potentiel energi i en fjeder).

Det er nemt at indse, at $A_{irr} < A_{rev}$. For lader vi det ydre tryk P_{ydre} være mindre end gastrykket P , så bliver arbejdet mindre. Hvis $P_{ydre} = 0$, er også arbejdet lig med 0. Der udføres intet arbejde ved at lade luften fise ud af en ballon.

Det bedste vi kan gøre er, at lade det gastrykket være lig med det ydre tryk.

Ved den irreversible tilstandsændring, kan systemet ikke føres tilbage til den oprindelige tilstand, uden at der tilføres arbejde.

Dette eksempel (stempelarbejde af en gas) tyder på, at det er mere generelt, at det maksimale arbejde, man kan få ud af "en maskine" opnås, når tilstandsændringen udføres reversibelt.

Vi vil herefter gennemføre et teoretisk argument for at dette faktisk er tilfældet, hvilket fører til termodynamikkens 2. hovedsætning.

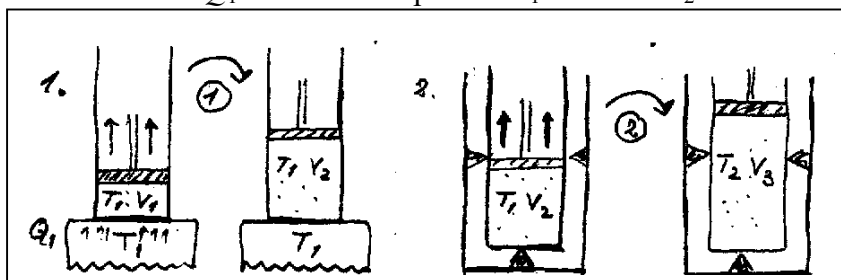
Vi skal derfor diskutere, hvor meget arbejde, man kan udvinde af en (teoretisk) maskine, der arbejder mellem to reservoirer med temperaturer T_1 og T_2 , hvor $T_1 > T_2$, og således, at der gennemføres en kredsproces, hvor der optages en varme Q_1 ved temperaturen T_1 , og afgives en varme Q_2 ved temperaturen T_2 . Hvis maskinen arbejder reversibelt, så udføres der, ifølge 1. hovedsætning et arbejde, som er $A = Q_1 - Q_2$.

Isotherm ekspansion

Adiabatisk ekspansion.

Tilføres varme Q_1 .

Temperatur T_1 falder til T_2

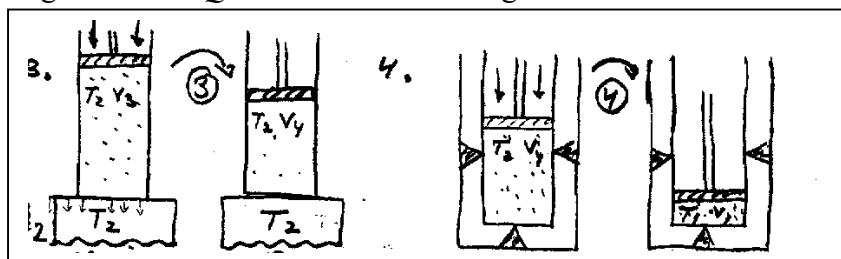


Isotherm kompression ved T_2

Adiabatisk kompression

Afgives varme Q_2 .

T_2 stiger til T_1



Den mest simple kredsproces er den såkaldte Carnot proces (Sidi Carnot 1824), som består af følgende processer. (Vist på figuren ovenfor)

- 1) Isoterm ekspansion ved temperaturen T_1 .
- 2) Adiabatisk ekspansion, hvor T_1 falder til T_2 .
- 3) Isoterm kompression ved temperaturen T_2 .
- 4) Adiabatisk kompression hvor T_2 stiger til T_1 .

Alle processerne (1) -> (4) tænkes udført reversibelt, dvs. så langsomt, at systemet til ethvert tidspunkt er i termodynamisk ligevægt.

Ifølge (3.3) er det af gassen udførte arbejde under disse omstændigheder: $A = Q_1 - Q_2$

Ved "maskinens" effektivitet ε , forstår man det udvundne arbejde A , divideret med den tilførte varme Q_1 ved den høje temperatur T_1 .

$$(4.4) \quad \varepsilon = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Ifølge Varmeteorien 2. hovedsætning (Kelvin Planck formulering) er $Q_2 > 0$, så $\varepsilon < 1$.

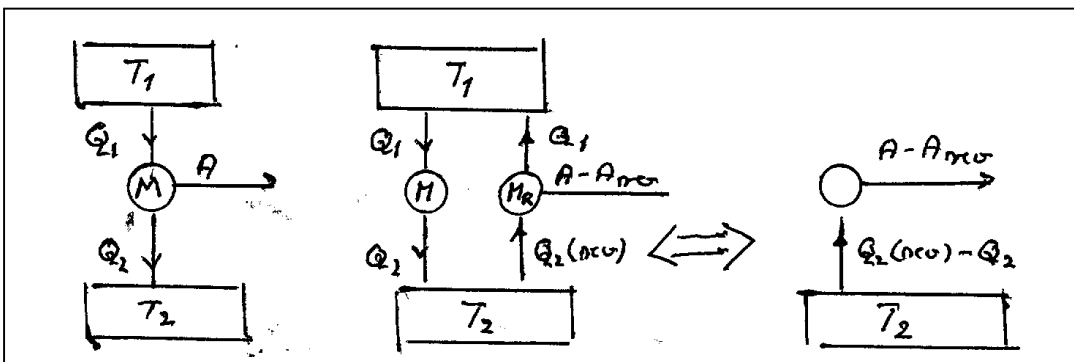
Vi vil nu fortsætte med at vise, at det er umuligt, at udvinde mere arbejde fra en maskine, end fra en reversibel maskine

Lad os begynde med at understrege at, når maskinen er reversibel, så kan processen vendes om, så maskinen optager varme Q_2 ved temperaturen T_2 og afleverer en varme Q_1 ved temperaturen T_1 . Samtidig med at der tilføres arbejdet $A = Q_1 - Q_2$.

Det er, hvad sker i en varmepumpe - som er det samme som sker i et køleskab - blot er der byttet om på de to varmereservoirier.

5. Reversibel maskine og maksimalt arbejde

Lad os antage, at vi har en – ikke nødvendigvis reversibel – maskine, der arbejder mellem temperaturerne T_1 og T_2 , hvor der udveksles, en varme Q_1 og Q_2 . Maskinen udfører et arbejde A , og vi antager forsøgsvis at $A > A_{rev}$. Figur (5.1)



På figuren er vist maskinen M , som udfører arbejdet A . Maskinen optager varmen Q_1 ved temperaturen T_1 , og afgiver varmen Q_2 ved temperaturen T_2 og udfører et arbejde A .

Vi antager nu at $A > A_{rev}$, og vi vil vise, at det fører til en modstrid med termodynamikkens 2. hovedsætning i Kelvin Plancks formulering.

Maskinen M kobles nu til en reversibel maskine M_{rev} , der arbejder baglæns mellem de samme to temperaturer, og derfor afleverer varmen Q_1 ved den høje temperatur.

Ifølge antagelsen $A > A_{rev}$ er effektiviteten $\varepsilon = A/Q_1 > \varepsilon_{rev}$ (for samme Q_1), men det betyder at maskinen M ud over at drive maskinen M_{rev} kan udføre et nyttigt arbejde $A - A_{rev}$.

Netto resultatet er derfor at der optages en varme $Q_{rev} - Q_2$ fra reservoiret ved temperatur T_2 , som fuldstændig omdannes til arbejde: $A - A_{rev}$.

Ifølge 2. hovedsætning (Kelvin Planck) er dette imidlertid umuligt, så $A - A_{rev}$ må være negativ. Det vil sige at: $A - A_{rev} < 0 \iff A < A_{rev}$.

Det er således en konsekvens af 2. hovedsætning, at det maksimale arbejde man kan få fra en maskine er, når den arbejder reversibelt.

Bemærk at dette ræsonnement, hviler på den antagelse at M_{rev} er en (teoretisk) reversibel maskine, altså at den kan operere begge veje med det samme omsætningsforhold mellem varme og arbejde

$$(5.2) \quad \varepsilon_{rev} = \frac{A_{rev}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

ε_{rev} er åbenbart en fundamental teoretisk størrelse, der angiver den teoretisk største effektivitet af en maskine, der arbejder mellem temperaturerne T_1 og T_2 .

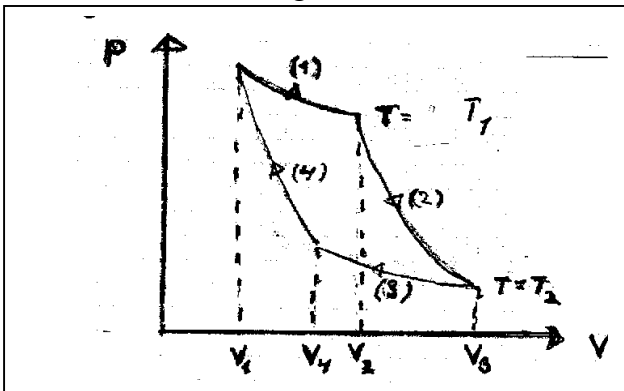
Af det gennemførte ræsonnement ses, at ε_{rev} hverken afhænger af maskinens konstruktion (blot den er reversibel) eller af det stof (arbejds væske, gas, kølemiddel), som gennemgår kredsprocessen.

ε_{rev} kan faktisk kun afhænge af temperaturerne T_1 og T_2 , og hvis vi blot kan beregne ε_{rev} for én type af reversibel maskine, så vil den være den samme funktion af T_1 og T_2 for alle andre reversible maskiner.

Den teoretisk set mest enkle maskine er den, som er skitseret på side 8, hvor stoffet, der gennemfører kredsprocessen er en ideal gas.

6. Carnot processen. Maksimal effektivitet

Hvis stoffet er en ideal gas, kan kredsprocessen (kaldet Carnot – processen) illustreres, som vist nedenfor i et $P - V$ diagram.



- (1) Isoterm ekspansion. Tilført varme $Q = Q_1$
- (2) Adiabatisk ekspansion $Q = 0$
- (3) Isoterm kompression $Q = -Q_2$
- (4) Adiabatisk kompression $Q = 0$

Ved den isoterme ekspansion (1), tilføres varmen Q_1 .

Ved de to adiabatisk processer (2) og (4) tilføres/afgives ingen varme.

I den isoterme proces (3) afgives varmen Q_2 .

Effektiviteten er givet ved:

$$(6.2) \quad \varepsilon_{rev} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Da den reversible effektivitet er den samme for alle reversible maskiner, kan vi beregne den for en cylinder, hvor der er indespærret en ideal gas, som vist på side 3 og 8. For en isoterm ekspansion gælder:

$$A_{rev} = Q = n_M RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = n_M RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

(1) \rightarrow (2) isoterm ekspansion: $V_1 \rightarrow V_2$ og $T_2 = T_1$

$$Q_1 = n_M RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = n_M RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

(3) \rightarrow (4) isoterm kompression: $V_3 \rightarrow V_4$ og $T_4 = T_3 = T_2$:

$$Q_2 = n_M RT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{1}{V} dV = n_M RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

For sammenhængen mellem $\frac{V_2}{V_1}$ og $\frac{V_4}{V_3}$ gælder de adiabatisk ligninger (side 3).

$$T_1^\gamma V_1 = T_2^\gamma V_2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_1^\gamma}{T_2^\gamma}$$

som i de to tilfælde (2) og (4) giver

$$(6.3) \quad \frac{V_3}{V_2} = \frac{T_2^\gamma}{T_3^\gamma} = \frac{T_1^\gamma}{T_2^\gamma} \quad \text{og} \quad \frac{V_4}{V_1} = \frac{T_1^\gamma}{T_4^\gamma} = \frac{T_1^\gamma}{T_2^\gamma}$$

Det fremgår heraf, at $\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$ og vi finder da:

$$\varepsilon_{rev} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{n_M RT_1 \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) - n_M RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)}{n_M RT_1 \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$(6.4) \quad \varepsilon_{rev} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Relationen (6.4) hører til et af de vigtigste resultater i den teoretiske termodynamik, idet den sætter en øvre grænse for det arbejde, som en maskine, der arbejder mellem temperaturerne T_1 og T_2 kan udføre. Den teoretiske øvre grænse leveres af en reversibel maskine (som er en idealisering)

Som eksempel vil vi udregne effektiviteten af en dampmaskine (ideelt konstrueret), og som arbejder mellem temperaturerne $t_1 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ og $t_2 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\varepsilon_{rev} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{473 - 293}{473} = 0,38$$

Teoretisk kan man altså maksimalt omsætte 38% af den tilførte varme Q_1 til nyttigt arbejde i en sådan maskine, men i praksis er effektiviteten langt ringere, da dampmaskinen langt fra er reversibel. Effektiviteten for en god dampmaskine er vel 0,15.

7. Varmepumpen

En varmepumpe er en (ideelt reversibel) maskine, der gennemløber en Carnot proces, men i omvendt rækkefølge, idet den optager en varme Q_2 ved den lave temperatur T_2 og afleverer varmen Q_1 ved den høje temperatur T_1 .

Dette er ifølge 2. hovedsætning kun muligt, hvis der tilføres et arbejde A . Hvis varmepumpen arbejder reversibelt, gælder der nemlig: $A = Q_1 - Q_2$ eller $Q_1 = Q_2 + A$.

Varmepumpens udbytte (effektfaktor η) defineres som den afleverede varme Q_1 divideret med det investerede arbejde A . (Det omvendte af effektiviteten i en reversibel maskine).

$$(7.1) \quad \eta = \frac{Q_1}{A}$$

For en reversibel pumpe gælder der ifølge (6.4)

$$(7.2) \quad \eta = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Hvis varmepumpen anvendes i et jordvarmeanlæg med $T_2 = 283\text{ K}$ ($t_{jord} = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$), og som anvendes til opvarmning af vand til $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_2 = 333\text{ K}$), vil man få en teoretisk effektfaktor på.

$$(7.3) \quad \eta_{jord\ var\ me} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{333}{333 - 283} = 6,7$$

Hvilket betyder, at hvis vi investerer 1 Joule i arbejde, (f.eks. i form af elektrisk energi), til at drive en varmepumpe, så får vi 6,7 J i form af varme ud af anlægget. Hvilket altså er 6,7 gange så meget, som, hvis man blot omsatte 1 Joule elektrisk energi direkte til varme.

Der er flere grunde til, at man ikke kan opnå en så høj effektfaktor. Med de kølemidler, der anvendes, kan man opnå en teoretisk effektfaktor på 4-5. Den reelle effektfaktor ligger for en god varmepumpe snarere på 2,5.

8. Entropi

Inden vi går videre med at diskutere reversible maskiner, vil vi drage nogle konsekvenser af de teoretiske overvejelser hørende til sådanne maskiner.

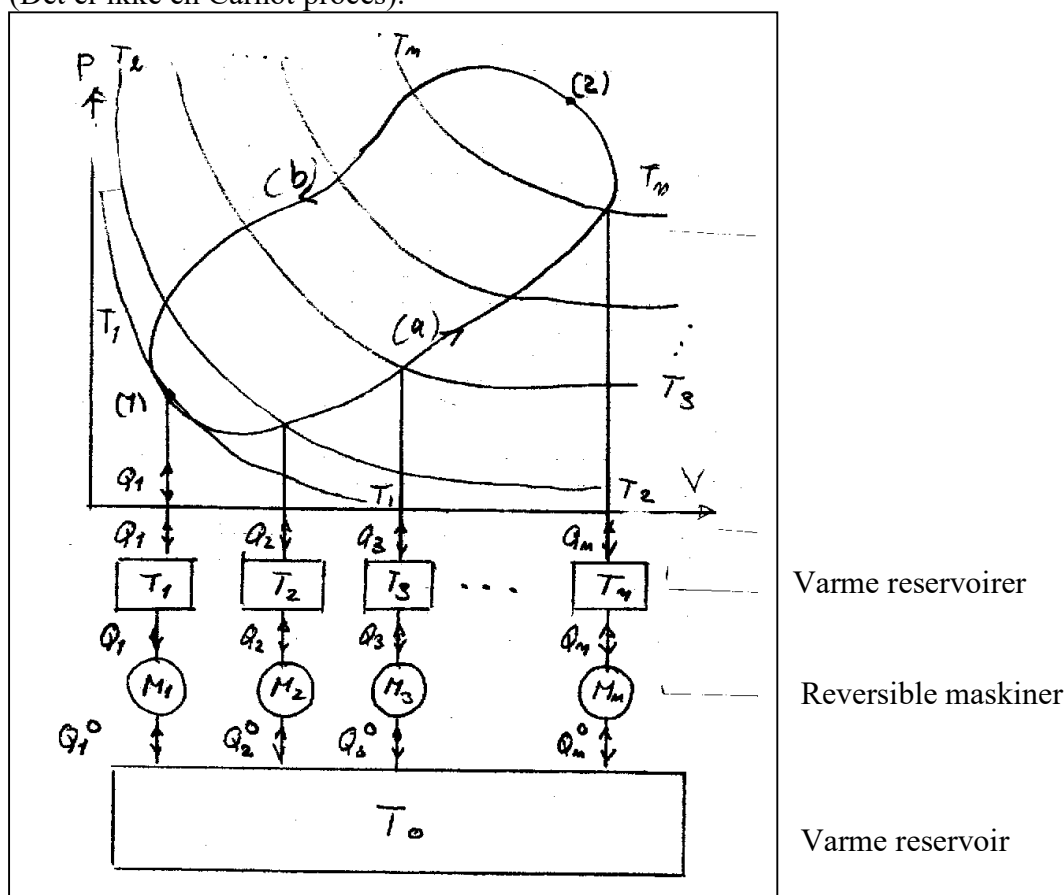
I overvejelserne har vi flere gange gjort brug af 2. hovedsætning, idet denne sætning jo fastslår, at visse processer er irreversible.

Vi er derfor klar til at give en matematisk formulering af reversibilitet, og dette indebærer indførelsen af en ny termodynamisk tilstandsvariabel, som kaldes for entropi, og betegnes S . Entropi kan imidlertid ikke knyttes direkte til hverdagsforestillinger, som det er tilfældet for, tryk, rumfang, temperatur og energi.

Ved hjælp af entropibegrebet kan 2. hovedsætning formuleres derhen, at

Entropien kan ikke aftage, og reversibilitet betyder at entropien er konstant.

Vi betragter nu et system, der gennemløber en (ikke nødvendigvis reversibel) kredsproces. Kredsprocessen vil fremstille en lukket kurve i et P - V diagram, som skitseret på figuren nedenfor. (Det er ikke en Carnot proces).



Systemet består af et fælles varmereservoir med temperatur T_0 og n reversible maskiner M_i , hvor den i 'te maskine arbejder mellem det fælles reservoir og et varmereservoir med temperaturen T_i . Mens systemet gennemløber kredsprocessen, udveksles der varme med omgivelserne gennem de reversible maskiner.

De enkelte varmemængder kan i almindelighed udveksles ved forskellige temperaturer. Vi vil nu anvende 2. hovedsætning til at opstille en ulighed, der gælder for de udvekslede varmemængder ved de angivne temperaturer.

Systemet tænkes at udføre et arbejde A , ved at gennemløbe kredsprocessen.

For analysens skyld tænkes hvert af de anførte varmereservoirer, at være koblet til endnu et stort varmereservoir med temperatur T_0 , via reversible maskiner: $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$, der gennemfører Carnot-processer.

De reversible maskiner er indrettet, så de afleverer de samme varmemængder Q_1, Q_2, \dots, Q_n til de n reservoirer, så disse reservoirer er uforandrede efter en kredsproces.

Maskinerne selv får tilført varmemængderne: $Q_{01}, Q_{02}, \dots, Q_{0n}$ fra reservoiret med temperaturen T_0 . For hver af de reversible maskiner gælder:

$$(8.1) \quad \varepsilon_{rev} = \frac{Q_{i0} - Q_i}{Q_{i0}} = \frac{T_0 - T_i}{T_0} \Rightarrow 1 - \frac{Q_i}{Q_{i0}} = 1 - \frac{T_i}{T_0} \Rightarrow \frac{Q_i}{Q_{i0}} = \frac{T_i}{T_0} \Rightarrow Q_{i0} = \frac{Q_i}{T_i} T_0$$

Betragter vi nu det samlede system, er netto resultatet af kredsprocessen, at der optages en varme

$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i}$ fra reservoiret med temperatur T_0 og der udføres et arbejde $A = \sum_{i=1}^n A_{(i)rev}$, hvor $A_{(i)rev}$ er det arbejde, som den i 'te reversible maskine udfører.

Ifølge 2. hovedsætning (Kelvin Planck), er dette kun muligt, hvis arbejdet $A = \sum_{i=1}^n A_{(i)rev} = Q_0$ ikke er positivt. Vi ser altså, at der må gælde:

$$(8.2) \quad Q_0 \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n T_0 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Den sidste ulighed er meget vigtig: Den udtrykker, at hvis en maskine gennemfører en kredsproces, hvor den udveksler varmemængder Q_i ved temperaturerne T_i , så gælder Clausius' ulighed.

$$(8.4) \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Og, hvor lighedstegnet kun gælder, hvis processerne er reversible.

Deler man kredsprocessen op i infinitesimale dele, må summen erstattes af et kurveintegral udregnet langs hele kredsprocessen i P - V diagrammet. Varmemængderne Q_i bliver da også infinitesimale og erstattes af differentialer dQ . Clausius ulighed må fortsat være gyldig.

$$(8.5) \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Hvor lighedstegnet kun gælder, når kredsprocessen er reversibel.

Entropien S er defineret ved ligningen:

$$(8.6) \quad dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Hvor dQ_{rev} betyder den reversibelt tilførte varme ved temperaturen T .

Hvis et system reversibelt får tilført en varme dQ_{rev} ved temperaturen T , har systemet fået tilført en entropitilvækst på: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$.

For en reversibel proces finder man da: $\oint dS = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$.

Da vi ikke har gjort nogen antagelser i den retning, så er en tilvækst i entropi ΔS fra en tilstand (1) til en tilstand (2), uafhængig af, hvorledes disse tilstande er nået.

Entropien afhænger kun af et systems tilstand, men ikke hvordan denne tilstand er nået.

Men det betyder, at entropien S er en tilstandsvariabel ligesom tryk P , rumfang V , energi E og temperatur T .

Forskellen på entropi og de øvrige tilstandsvariable P , V , T er den, at betydningen af de sidstnævnte er baseret på hverdagsforestillinger, mens dette i særdeleshed ikke er tilfældet for entropien, der jo er knyttet til det mere teoretisk kryptiske begreb, en reversibel proces.

Vi vil herefter f.eks. skrive, når vi skal beregne entropitilvæksten fra en tilstand (1) til en tilstand (2)

$$(8.7) \quad \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = S(2) - S(1)$$

Lad os antage, at vi har en kredsproces, hvor processen (1) \rightarrow (2) er en spontan (irreversibel), mens (2) \rightarrow (1) er reversibel. Vi finder da, jvf. Clausius ulighed.

$$(8.8) \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} + S(1) - S(2) < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} < S(2) - S(1)$$

Specielt – men meget fundamentalt – hvis systemet er varmeisoleret, så processen (1) \rightarrow (2) er adiabatisk, så er $dQ = 0$, og den sidste ligning ovenfor lyder da: $0 < S(2) - S(1)$

$$(8.9) \quad S(2) > S(1)$$

I et lukket (varmeisoleret) system, vil en "spontan" (ikke reversibel) proces altid bevirke at entropien vokser. Den korte formulering af dette er, at entropien vokser

Ved hjælp af begrebet entropi, kan man reformulere termodynamikkens to hovedsætninger.

Første hovedsætning: I et lukket system er energien konstant.

Anden hovedsætning: I et lukket system kan entropien ikke aftage.

Entropien viser sig at være et begreb af vidtrækkende betydning. Entropien afhænger kun af systemets tilstand. Ved at "måle" entropien i to tilstande af et lukket system, kan man i princippet afgøre, hvilken af de to tilstande, der kom først og hvilken, der fulgte efter (noget man naturligvis er klar over, hvis man har målt på de to tilstande).

Entropien introducerer en asymmetri i naturen (som ikke findes i mekanikken) og man kan spekulativt formode, at det er denne asymmetri, der er grundlaget for vores fornemmelse af tid – af fortid og fremtid.

Vi har anvendt 2. hovedsætning til at formulere entropibegrebet. Formelt mangler vi blot at vise, at når entropien vokser i et lukket system, har det Clausius' formulering af 2. hovedsætning som konsekvens:

Varme bevæger sig spontant altid fra et varmere legeme til en koldere.

Antag derfor at man har to klodser med temperaturer T_1 og T_2 , som bringes i varme ledende kontakt med hinanden, men i øvrigt er isolerede.

I løbet af tidsrummet dt udveksler de to legemer en varmemængde dQ ved temperaturerne T_1 og T_2 . Da processen er spontan, vil entropien vokse.

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} > 0$$

Hvis vi antager, at $dQ > 0$, så varmetransporten er fra (1) til (2). ((1) afgiver varme $-dQ$), så er:

$$\frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_1 > T_2$$

Det at entropien vokser i et lukket system, har den formelle konsekvens, at varme bevæger sig spontant fra højere temperatur mod lavere.

Vi vil dernæst se på en typisk situation, hvor et system er i kontakt med nogle omgivelser, der har temperaturen T_{ydre} og trykket P_{ydre} .

Hvis systemet absorberer varmemængde ΔQ , fra omgivelserne, vil det få en entropitilvækst ΔS og omgivelserne vil få en entropitilvækst: $\Delta S_{ydre} = -\Delta Q/T_{ydre}$. I alle tilfælde, vil der gælde:

$$\Delta S + \Delta S_{ydre} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S - \frac{\Delta Q}{T_{ydre}} \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_{ydre} \Delta S \geq \Delta Q$$

Ifølge 1. hovedsætning gælder: $\Delta Q = \Delta E + P_{ydre} \Delta V$. Heraf følger der en ulighed, som også kaldes for Clausius ulighed:

$$(8.8) \quad T_{ydre} \Delta S \geq \Delta E + P_{ydre} \Delta V$$

Lighedstegnet gælder kun, hvis der opretholdes termodynamisk ligevægt under hele processen, hvis $T_{ydre} = T_{system}$ og $P_{ydre} = P_{system}$, altså kort sagt, hvis processen er reversibel.

En proces, der gennemføres uendelig langsomt vil være en reversibel proces, og der vil gælde:

(8.9)	$TdS = dE + PdV$
-------	------------------

Denne ligning sammenfatter på elegant måde indholdet af såvel 1. som 2. hovedsætning.

Ud fra ligningen (8.9), kan man f.eks. beregne entropien af en ideal gas. For en sådan gas er $E = \gamma n_M R T$ og tilstandsligningen er: $PV = n_M R T$. Her af fås ved indsættelse i ligningen (8.9) og division med T .

$$dS = \gamma n_M R \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

Indsættes $P = \frac{n_M R T}{V}$ i det sidste led fås:

$$dS = \gamma n_M R \frac{dT}{T} + \frac{n_M R}{V} dV$$

Entropitilvæksten, kan da bestemmes ved integration.

$$(8.10) \quad \int_1^2 dS = \gamma n_M R \int_1^2 \frac{dT}{T} + n_M R \int_1^2 \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad S(2) - S(1) = \gamma n_M R \ln \frac{T_2}{T_1} + n_M R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

9. Entropien er en tilstandsfunktion lig med et totalt differential

I matematikken defineres differentialen af en funktion $f(x_1, x_2)$ (og vi nøjes med to variable)

$$(9.1) \quad df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2$$

Hvis f er to gange differentiabel gælder der, at rækkefølgen af differentieringerne er underordnet:

$$(9.2) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1}$$

Omvendt kan man vise at, hvis der for en differentialform

$$df = f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2$$

gælder:

$$(9.3) \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_2} = \frac{\partial f_2}{\partial x_1},$$

så er f et totalt differential, hvilket så igen betyder at f er en differentiabel funktion $f(x_1, x_2)$.

I matematikken viser man, at hvis man integrerer et totalt differential fra et punkt (a_1, a_2) til (b_1, b_2) , så er resultatet *uafhængig* af den vej, man vælger mellem de to punkter.

Men det svarer til det, man i fysikken kalder en tilstandsfunktion. En given tilstand, afhænger ikke af, hvordan denne tilstand er nået. En tilstandsfunktion er et totalt differential.

Dette kan man anvende til at udlede nogle relationer mellem entropi og de øvrige tilstandsvariable. Vi tager udgangspunkt i (8.2)

$$TdS = dE + PdV,$$

og dividerer med T .

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

Heraf følger af (9.1) $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ og $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$

og af (9.3) $\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{P}{T}$

Disse relationer er nok mere et kuriosum end egentligt praktisk anvendelige, men det knytter begrebet tilstandsfunktion til begrebet totalt differential.