

9. Termodynamiska potentialer

Enligt den andra grundlagen i differentialform gäller för reversibla processer

$$dE = TdS - PdV \quad (1)$$

Energien är en funktion av S och V

$dE = 0$ för isochoriska processer ($dV = 0$) i termiskt isolerade system ($dQ = TdS = 0$).

Vi ser nu på hur man kan definiera andra termodynamiska variabler än energien. Dessa visar sig vara nyttiga i andra typer av processer än den ovannämnda $dV = dQ = 0$.

Entalpi: $H(S, P)$

Definiera

$H = E + PV$

(2)

Då fås

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (3)$$

$$= TdS - PdV + PdV + VdP \quad (4)$$

eller alltså

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \quad (5)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (6)$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

Alltså:

$$\boxed{dH = 0 \text{ för isobariska processer } (dP = 0) \text{ i termiskt isolerade system } (dQ = TdS = 0).}$$

Både den inre energin och entalpin är obekväma funktioner i det att de beror av entropin som inte är en "mätbar" storhet. Det är bekvämt att definiera två potentialfunktioner som inte beror av

entropin utan i stället av temperaturen:

Fri energi (Helmholtz fria energi):

$$F \equiv E - TS$$

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (9)$$

$$= -SdT - PdV. \quad (10)$$

$$F = F(T, V) \quad (11)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (12)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (13)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (14)$$

Gibbs potential:

$$G \equiv F + PV$$

$$dG = -SdT - PdV + PdV + VdP \quad (15)$$

$$dG = SdT + VdP \quad (16)$$

$$G = G(T, P) \quad (17)$$

Gibbs potential beror enbart av de intensiva storheterna T och P .

Den fria energin är speciellt bekväm att arbeta med då dess ena partiella derivata ger entropin och den andra tillståndsekvationen:

$$P = P(V, T), \quad (18)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (19)$$

Om den fria energin är känd kan den inre energin E beräknas från

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (20)$$

$$= -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V \quad (21)$$

Med hjälp av den fria energin är det lätt att bevisa att en idealgas energi blott beror av temperaturen och inte av andra variabler:

$$PV = Nk_B T \implies P = \frac{Nk_B T}{V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (22)$$

Vi multiplicerar båda lederna med dV och integrerar:

$$\int_{V_0}^V -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_0}^V \frac{Nk_B T}{V} dV \quad (23)$$

Med integrering fås

$$F(V, T) - F(V_0, T) = -NkT \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = -NkT \ln \frac{V}{V_0} \quad (24)$$

eller därmed

$$F(V, T) = -NkT \ln \frac{V}{V_0} + f(T) \quad (25)$$

där $f(T) = F(V_0, T)$ är någon obestämd funktion av temperaturen (vi ignorerar det mindre viktiga beroendet på den konstanta utgångsvolymen V_0).

Härifrån kan vi nu med hjälp av ekvation 13 få

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = +Nk_B \ln \frac{V}{V_0} - \frac{df(T)}{dT} \quad (26)$$

och alltså för

$$E = F + TS = -NkT \ln \frac{V}{V_0} + f(T) + T \left[Nk_B \ln \frac{V}{V_0} - \frac{df(T)}{dT} \right] = f(T) - T \frac{df(T)}{dT} \quad (27)$$

$$\text{mao är } E = E(T) \quad \text{och} \quad (28)$$

$$C_V = C_V(T) = \frac{dE}{dT} \implies \text{inget volymberoende!} \quad (29)$$

Utgående från de fyra termodynamiska potentialerna E , H , F och G kan man härleda följande **Maxwell's ekvationer**:

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (30)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (31)$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (32)$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (33)$$

$$(34)$$

Dessa härleds med samma trick om att ta andra derivatan åt båda hållen som användes redan

tidigare. T.ex.:

$$dF = -SdT - PdV \quad (35)$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (36)$$

Därmed å ena sidan:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} (-P) \quad (37)$$

men också:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} (-S) \quad (38)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (39)$$

vilket alltså är Maxwell-relationen ekv. 31.

9.0.1. Den fysikaliska betydelsen av F och G

Den I grundlagen innebär att

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt} \quad (40)$$

som då $dQ = dE + PdV$ också kan ges i formen

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt} \quad (41)$$

Betrakta en isotermisk process vid konstant volym:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{d}{dt}(E - TS) = \frac{dE}{dt} - T \frac{dS}{dt} < 0 \quad (42)$$

dvs. F minskar:

I en irreversibel isotermisk process vid konstant volym kan den fria energin endast minska!

I jämvikt gäller att

$$F = \min! \quad (43)$$

I mekaniken är jämviktstillståndet det tillstånd som leder till den minsta energin! I termodynamiska system där temperaturen bevaras är det alltså inte energin, utan fria energin som minimeras.

Å andra sidan gäller för processer vid konstant P och T att

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d}{dt}(E - TS + PV) \quad (44)$$

$$= \frac{dE}{dt} - T \frac{dS}{dt} + P \frac{dV}{dt} < 0 \quad (45)$$

$$\Rightarrow \frac{dG}{dt} < 0 \quad (46)$$

I jämvikt gäller $G(T,P) = \min!$

9.0.2. Beteckning av ensemblen

Vi introducerar nu ett behändigt sätt att beteckna ett hårdant termodynamiskt system ("ensemble") man jobbar med. I alla exempel ovan har vi antagit att partikelantalet N bevaras. Utöver det behandlade vi t.ex. för F fallet där V och T bevarades. För att beskriva ett sådant system kan man för enkelhets skull tala om ett NVT -system eller en NVT -ensemble. Denna kallas också av historiska orsaker för den kanoniska ensemblen.

Resultaten ovan samt benämningen av ensemblena kan sammanfattas på följande sätt:

Ensemblens beteckning	Karakteristisk Termodynamisk storhet	Benämning
NVE	Energin E minimeras	Mikrokanonisk
NVT	Fria energin F minimeras	Kanonisk
NPT	Gibbs potential G minimeras	Isotermisk-isobarisk

10. Bestämning av termodynamiska storheter från tillståndsekvationen

Tillståndsekvationen är det funktionella sambandet mellan tre termodynamiska variabler för system i jämvikt:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (47)$$

eller

$$P = P(V, T) \quad (48)$$

T.ex. för idealgasen gäller att $PV = NkT$.

Bestämning av det specifika värmets utgående från tillståndsekvationen: Vi antar att $P = P(V, T)$ är en känd funktion.

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (49)$$

Därmed är

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad (50)$$

och vidare då

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (51)$$

är

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (52)$$

Men å andra sidan är

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (53)$$

och alltså

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right) = +T \frac{\partial^2}{\partial T^2} P = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (54)$$

som ju kan bestämmas ur tillståndsekvationen!

Med integrering fås

$$C_V(V, T) = \underbrace{C_V(V_0, T)}_{\text{obestämnd funktion av temperaturen!}} + T \int_{V_0}^V dV' \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V'} \quad (55)$$

Tillståndsekvationen bestämmer det specifika värmets volymberoende!

Exempel: idealgas

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad (56)$$

$$\Rightarrow C_V(V, T) = C_V(V_0, T) \quad (57)$$

obestämd funktion av T (!) (men inte t.ex. V).

Exempel

Bestäm alla termodynamiska storheter för ett ämne vars entropi är

$$S = N \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a \quad V_0, T_0 = \text{kända konstanter} \quad (58)$$

Vidare gäller för ämnet att arbetet utfört vid utvidgning från V_0 till V är

$$W = NT_0 \ln \frac{V}{V_0} \quad (59)$$

Det räcker att beräkna en enda termodynamisk potential då ur den ämnets alla termodynamiska storheter kan bestämmas.

Vi använder oss av

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a \quad (60)$$

och löser därifrån

$$F = -N \frac{V_0}{V} \int^T dT' \left(\frac{T'}{T_0}\right)^a + \underbrace{f(V)}_{\text{obestämd funktion av } V} \quad (61)$$

$$= -N \frac{V_0}{V} \frac{T_0}{a+1} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} + f(V). \quad (62)$$

Nu kan vi beräkna trycket med

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{df(V)}{dV} - \frac{V_0}{V^2} \frac{T_0}{a+1} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} \quad (63)$$

och därmed

$$P(T_0) = -\frac{df}{dV} - N \frac{V_0}{V^2} \frac{T_0}{a+1} \quad (64)$$

För arbetet gäller $dW = PdV$ och därmed bör det vid $T = T_0$ gälla att

$$W(T_0) = \underbrace{NT_0 \ln \frac{V}{V_0}}_{\equiv A} = \int_{V_0}^V dV P(V, T_0) \quad (65)$$

$$= + \int_{V_0}^V dV \left[-\frac{df}{dV} - N \frac{V_0}{V^2} \frac{T_0}{a+1} \right] \quad (66)$$

$$= -f(V) + f(V_0) + NV_0 \frac{T_0}{a+1} \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right] \quad (67)$$

Genom att kombinera den sista raden med uttrycket A , multiplicera in V_0 och dela upp logaritmen

$\ln(V/V_0)$ ser vi att

$$f(V) - f(V_0) = \frac{NT_0}{a+1} \left[\frac{V_0}{V} - 1 \right] - NT_0 \ln V + NT_0 \ln V_0. \quad (68)$$

Genom att lämna bort de konstanta termerna som ju inte kan påverka $f(V)$ fås

$$f(V) = \frac{NT_0}{a+1} \frac{V_0}{V} - NT_0 \ln V; \quad (69)$$

Nu har vi alltså bestämt den otrevliga "obestämda" f !

Genom att sätta in detta resultat för f i ekv. 62 fås

$$F = -N \frac{V_0}{V} \frac{T_0}{a+1} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{a+1} + \frac{NT_0}{a+1} \frac{V_0}{V} - NT_0 \ln V \quad (70)$$

$$= -NT_0 \left\{ \frac{V_0}{V} \frac{1}{a+1} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{a+1} - 1 \right] + \ln V \right\} \quad (71)$$

och slutligen kan vi bestämma trycket utan någon obekant faktor:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = +NT_0 \left\{ -\frac{V_0}{V^2} \frac{1}{a+1} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{a+1} - 1 \right] + \frac{1}{V} \right\} \quad (72)$$

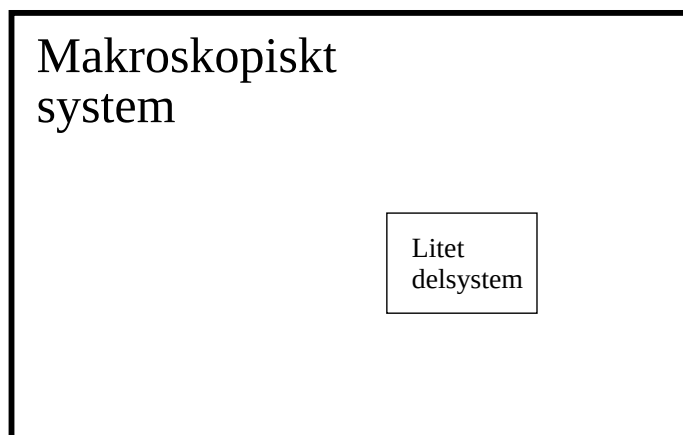
$$= \frac{NT_0}{V} \left\{ 1 + \frac{1}{a+1} \frac{V_0}{V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{a+1} \right] \right\} \quad (73)$$

11. Termodynamikens III grundlag

Termodynamikens III grundlag (Nernst's teorem) är

$$S \Longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (74)$$

vilket kan bevisas med följande betraktelse.



$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}; \quad E_r = E_0, E_1, E_2, \dots \quad (75)$$

E_0 : systemets lägsta energitillstånd
"grundtillståndet", alltid > 0 p.g.a
kvantmekanik

Sannolikheten att vi befinner oss i ett exciterat tillstånd $r > 0$ är

$$\frac{p_{r>0}}{p_0} = \frac{e^{-\beta E_r}}{e^{-\beta E_0}} = e^{-\beta(E_r - E_0)} \quad (76)$$

$$= e^{-(E_r - E_0)/kT} \quad (77)$$

$$\longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (78)$$

Vi har

$$\sum_{r=0}^{\infty} p_r = 1 = p_0 + p_1 + \dots + \dots = p_0 \left[1 + \frac{p_1}{p_0} + \frac{p_2}{p_0} + \dots \right] \quad (79)$$

och ser därmed att $p_0 = 1$ vid $T = 0$

För entropin gäller (jämför kapitel 5)

$$S = -k \sum_r p_r \ln p_r \longrightarrow -k p_0 \ln p_0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (80)$$

I.o.m. att $p_0 = 1$ vid $T = 0$ och att $\ln 1 = 0$ får vi alltså:

$$S = 0 \quad \text{vid} \quad T = 0 \quad (81)$$

vilket bevisar den III grundlagen.

För reversibla processer gäller

$$TdS = dQ; \quad (82)$$

Alltså fås

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (83)$$

$$S_2(V, T_2) = S(V, T_1) + \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{C_V(T)}{T} \quad (84)$$

och då

$$T_1 \rightarrow 0 \quad (85)$$

fås med den III grundlagen:

$$S(V, T) = \int_0^T dT' \frac{C_V(T', V)}{T'}. \quad (86)$$

Integralen går mot noll vid $T \rightarrow 0$ förutsatt att integranden inte är singulär; antag att vid $T \rightarrow 0$

$$C_V \propto T^\alpha \quad (87)$$

Då är

$$S(V, T) \propto \int_0^T dT' T'^{(\alpha-1)} \quad (88)$$

$$\propto \frac{1}{\alpha} \int_0^T T^\alpha \propto T^\alpha - \underbrace{0^\alpha}_{0 \text{ om } \alpha > 0} \quad (89)$$

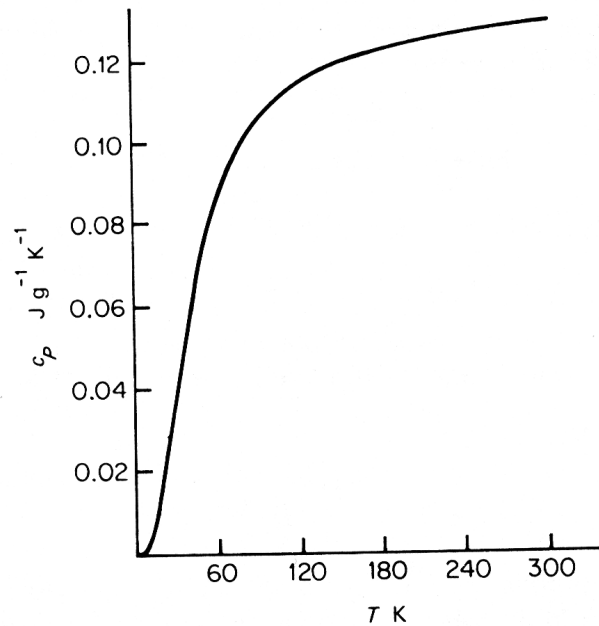
dvs. $C_V \propto S$ om α är ett positivt tal. Därmed gäller att även C_V går mot 0 då $T \rightarrow 0$.

T.ex. i den kvantmekaniska beskrivningen av paramagnetism för ett spinn- $\frac{1}{2}$ -system (kapitel 7) härledde vi att

$$C_V \propto \frac{1}{T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{1}{T}} \rightarrow 0 \quad (90)$$

vilket uppfyller detta krav. Däremot gjorde den klassiska härledningen det inte!

Detta har också verifierats experimentellt: (Fig. 4.6 i Mandl)



Volymutvidgningskoefficienten

Volymutvidgningskoefficienten i tre dimensioner definieras som

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (91)$$

Vi kan nu använda oss av Maxwell's fjärde relation (ekv. 33):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (92)$$

och skriva om detta som

$$\alpha = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (93)$$

Vi kan nu skriva ut detta som ett gränsvärde med hjälp av derivatans definition:

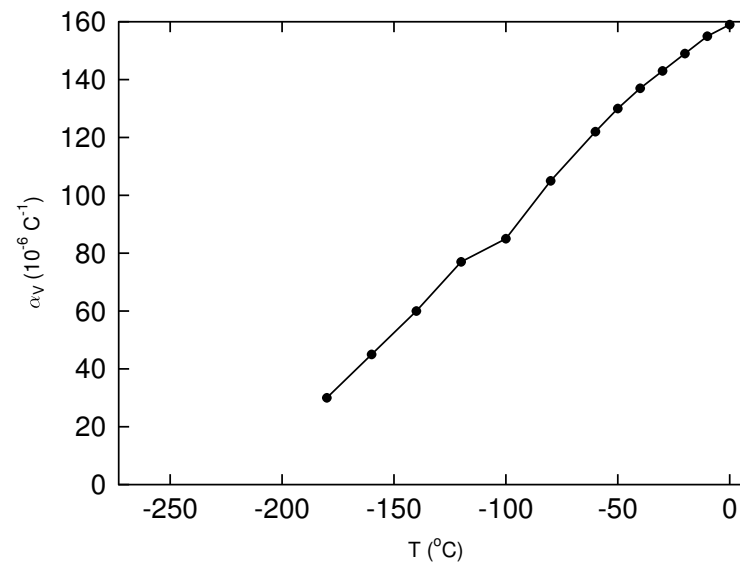
$$\alpha = -\frac{1}{V} \lim_{P_1 \rightarrow P_2} \frac{S(P_2, T) - S(P_1, T)}{P_2 - P_1} \quad (94)$$

och ser att p.g.a. den III grundlagen gäller

$$\alpha \longrightarrow -\frac{1}{V} \lim_{P_2 \rightarrow P_1} \frac{0 - 0}{P_2 - P_1} = 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (95)$$

Den III grundlagen implicerar att volymutvidgningskoefficienten är 0 vid $T = 0$.

Detta gäller också experimentellt, här är data för is (källa: CRC 82nd edition 6-7):



Vi kommer senare under kursen att se att den III lagen även leder till att absoluta nollpunkten aldrig kan nås.

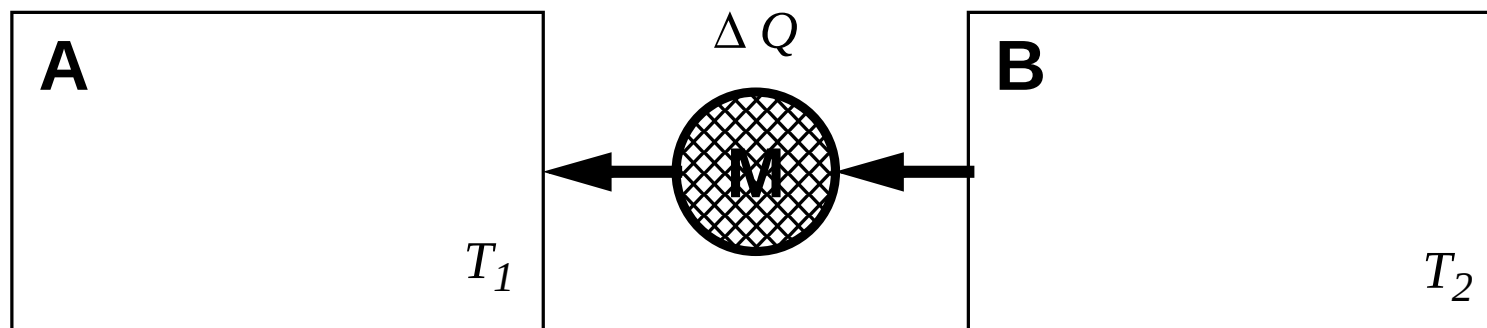
12. Klassiska versioner av den II grundlagen

Den statistiska formen för den II grundlagen lyder:

Entropin i ett termiskt isolerat system kan inte minska. I jämvikt intar entropin sitt maximala värde

I den klassiska termodynamiken formulerades den II grundlagen på ett antal alternativa sätt.

Clausius version: Värme kan inte av sig själv övergå från en kallare till en varmare kropp.



Detta kan vi visa å följande sätt: Betrakta övergång av värme från ett kallare system T_2 till T_1 :

$$T_2 < T_1 \quad (96)$$

Då är

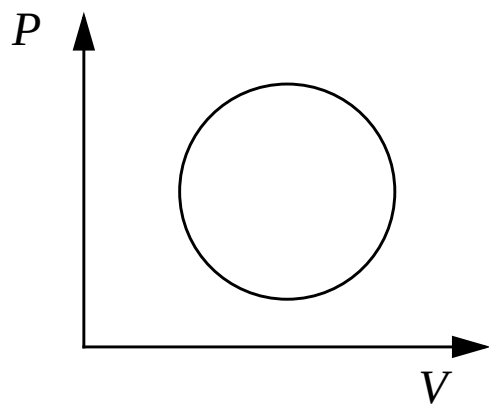
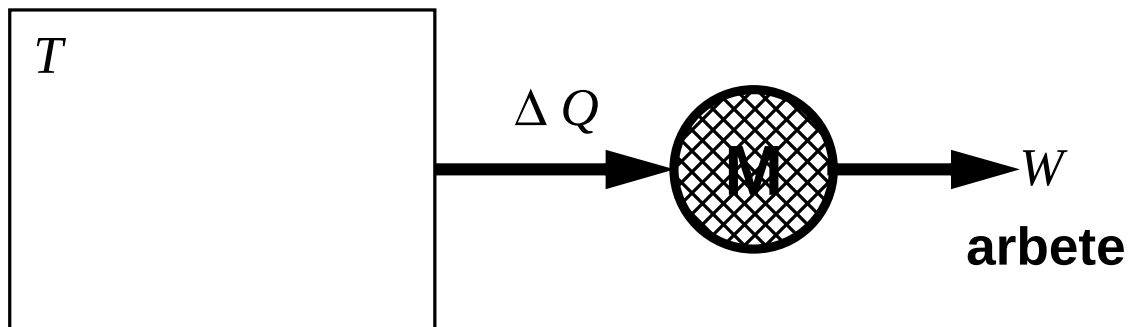
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_1} - \frac{\Delta Q}{T_2} \quad (97)$$

$$= \Delta Q \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] < 0 \text{ om } T_2 < T_1 \text{ och } \Delta Q > 0. \quad (98)$$

Motsatsen till Clausius version strider alltså mot den statistiska versionen $\Delta S \geq 0$.

Kelvin's version: Ingen process vars enda resultat är omvandling av värmeenergi till arbete är möjlig.

Alltså säger detta att följande typ av maskin är omöjlig:



Process där värme $\rightarrow W$

Då detta system har den enda effekten att värme blir energi, måste maskinen vara tillbaka i sitt utgångstillstånd efter varje operationscykel.

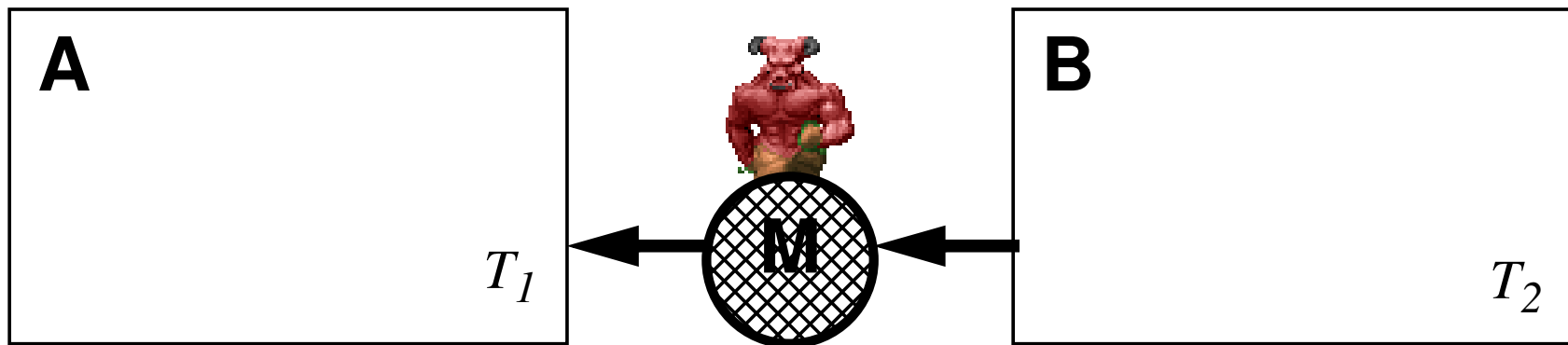
Systemets tillstånd förblir oförändrat, mao är $\Delta S = 0$ i maskinen.

och fysikaliskt) teori förklarar varför evighetsmaskiner inte går att tillverka, hindrar det som bekant inte människor från att försöka...

12.1. Maxwells demon

[Paakkaris bok; <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Maxwells+demon>]

Maxwell gjorde 1871 ett intressant tankeexperiment. Han sade att man kunde tänka sig att man som 'maskinen' i Clausius system skulle kunde ha en 'demon' som betraktar gaspartiklarna i den kallare kroppen, och öppnar väggen mellan del 2 och del 1 då en av de *hetare* partiklarna i del 2 är på väg mot del 1, eller en av de kallare i del 1 är på väg mot del 2. Då skulle ju så småningom de hetaste partiklarna från del 2 gå över till del 1, och del 2 kylas ner samt del 1 hettas upp.



Maxwells demon skulle alltså bryta ner termodynamikens II grundlag!

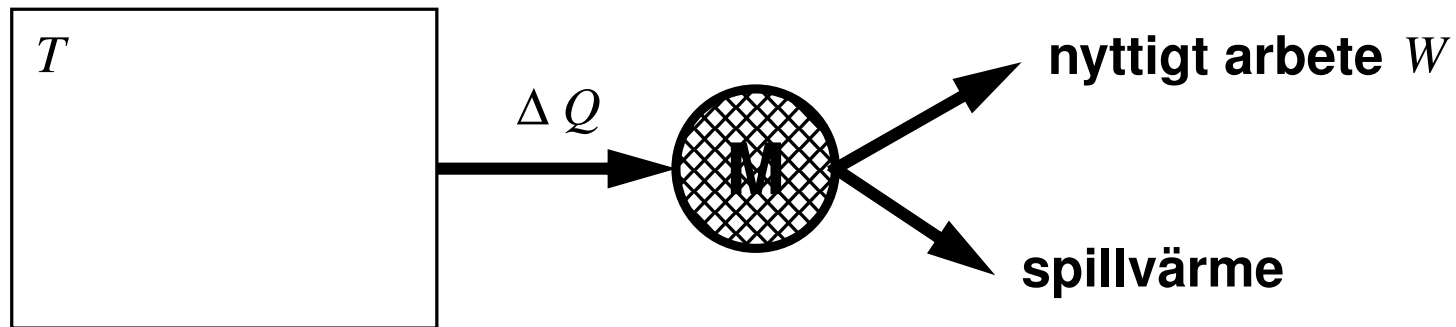
Det är lätt att argumentera kvalitativt att detta inte är möjligt utan verkligen övernaturliga demoner. Demonen måst ju på något sätt detektera de inkommande partiklarna samt öppna luckan, vilket är en arbetsprocess och skapar alltså oordning.

Men det verkliga beviset för varför Maxwells demon inte fungerar framfördes först 1929 av Leo Szilard, och är litet mera subtil. Han visade att förutom att demonen måste detektera partiklarna, måste den också spara information om vad den håller på med. Denna information har ett samband med entropi och dess balans visar att entropi trots allt måste öka.

En intressant tilläggspoäng är dock att det är fullt möjligt att ha delar av ett större system som fungerar som Maxwells demoner och minskar entropin i ett delsystem (men hela systemets entropi ökar givetvis). T.ex. jonkanalerna i celler kan anses fungera på detta sätt.

13. Värme- och kylmaskiner

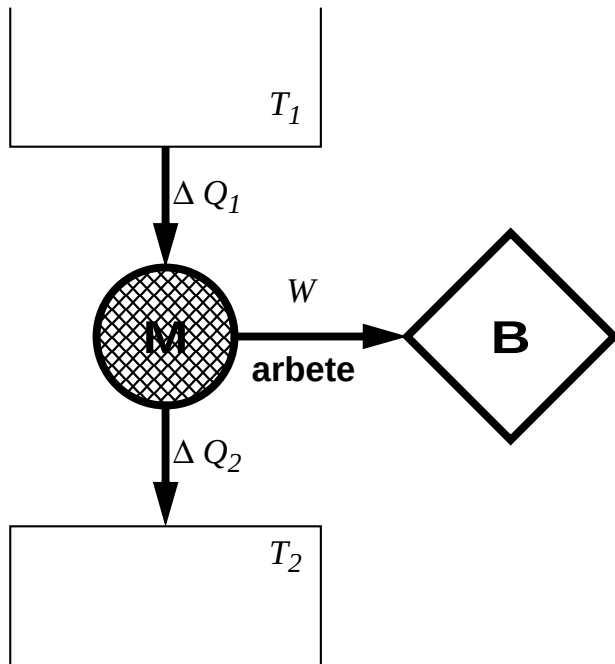
En reell värmemaskin producerar enligt Kelvin's version av den II grundlagen alltid vid sidan om nyttigt arbete spillvärme.



13.1. Carnotmaskinen

En speciellt enkel abstrakt värmemaskin "upptänktes" år 1824 av Carnot. Maskinen fungerar mellan två temperaturnivåer T_1 och T_2 ($T_1 < T_2$):

Schematisk beskrivning av Carnot-maskinen:



Maskinen genomlöper en cyklisk process. I varje cykel tas en värmemängd Q_1 från nivån T_1 varav en del W uttas i form av nyttigt arbete. Resten $Q_2 = Q_1 - W$ avges i form av spillvärme till nivån T_2 .

Entropiförändring per cykel:

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (100)$$

minskning
i T_1 ökning
i T_2

Denna maskin uppfyller alltså den II grundlagen ty $\Delta S \geq 0$.

Maskinens **verkningsgrad** η är

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{nyttigt arbete}}{\text{tillförd värmeenergi}} \quad (101)$$

$\eta = 1$ skulle representera en “evighetsmaskin av klass II” och är utesluten pga den II grundlagen.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (102)$$

$$\Delta S \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \quad (103)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad (104)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (105)$$

likheten gäller om processen är reversibel.

För en idealisk reversibel Carnotmaskin vore $\eta = 1$ om $T_2 = 0$. Men den III grundlagen förbjuder $T = 0$ så inte ens detta bryter den II grundlagen.

Ex. $T_1 = 100^\circ C$, $T_2 = 0^\circ C$:

$$\longrightarrow \eta = 1 - \frac{273}{373} = 0.27 \quad (27\%)$$

Översaturerade ångmaskiner kunde ha t.ex.

$$T_1 = 500^\circ C \quad (106)$$

$$T_2 = 0^\circ C \quad (107)$$

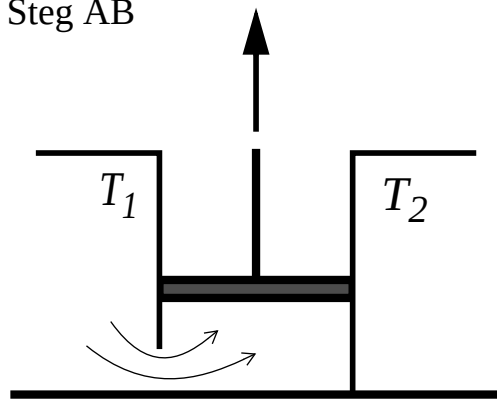
$$\eta = 1 - \frac{273}{273 + 500} \simeq 0.65 \quad (65\%) \quad (108)$$

Reella ångmaskiner har $\eta \sim 0.3$.

En idealisk Carnotmaskin arbetar i en sluten reversibel cykel så att $\Delta S = 0$.

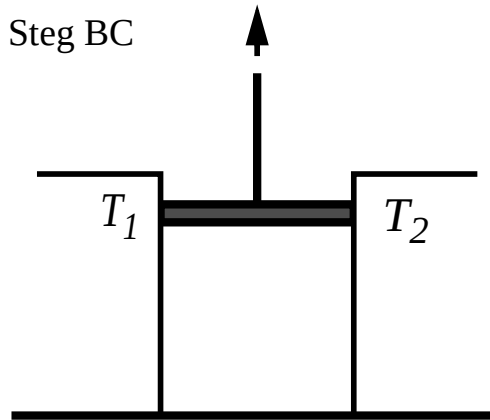
13.1.1. Processsteg i en Carnotmaskin

Steg AB



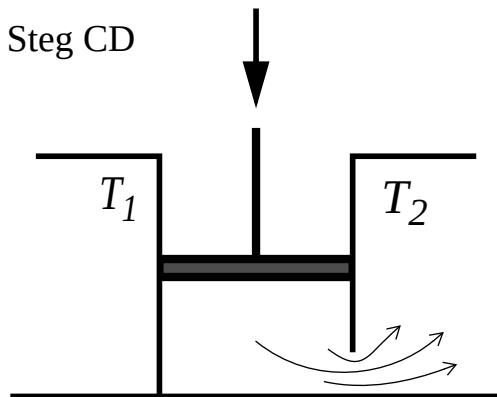
intag av het gas

Steg BC



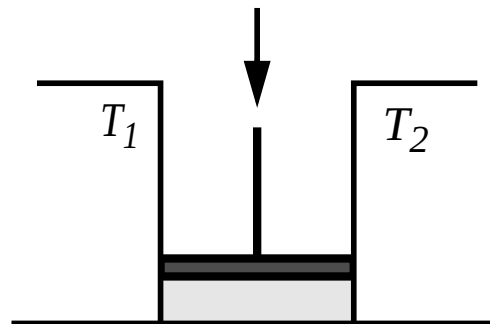
snabb expansion och nedkylning

Steg CD

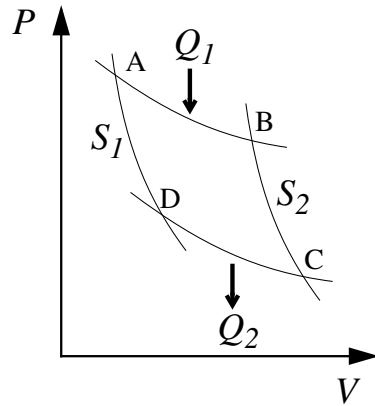


utdrivning av gas

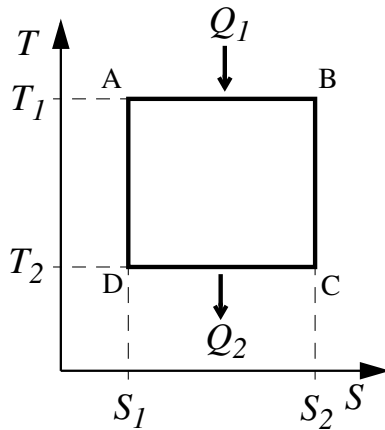
Steg DA



snabb upphettning av återstoden

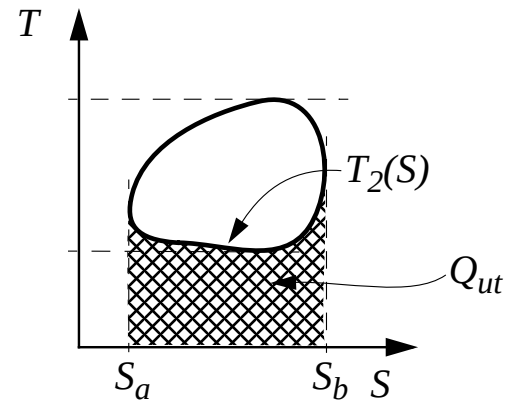
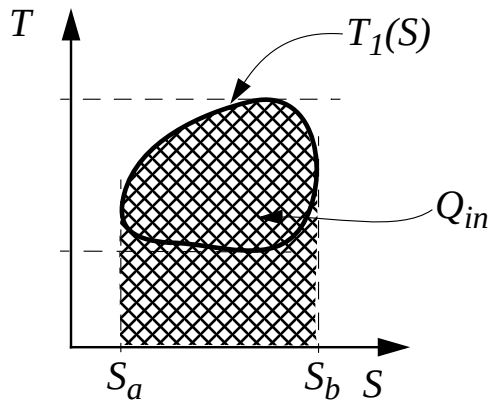


AB: isotermisk utvidgning
 BC: isentropisk utvidgning
 CD: isotermisk kompression
 DA: isentropisk kompression



AB: $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$
 CD: $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$

Mera allmänt kan processstegena i en icke-idealisk värmemaskin beskrivas schematiskt i ett TS -diagram som



Värmeflödena kan beräknas som

$$dQ = TdS \quad (109)$$

$$Q_{in} = \int_{S_a}^{S_b} T_1(S) dS \quad (110)$$

$$Q_{ut} = \int_{S_a}^{S_b} T_2(S) dS \quad (111)$$

Carnotmaskinen har det högsta möjliga värdena: $Q_{in,max}$ och $Q_{ut,min}$ och därmed verkningsgraden

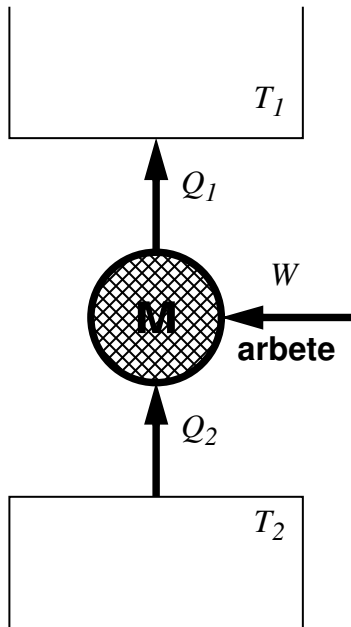
$$\eta_c = \frac{Q_{in,max} - Q_{ut,min}}{Q_{in,max}} = 1 - \frac{Q_{ut,min}}{Q_{in,max}} \quad (112)$$

En godtycklig reversibel maskin har

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ut,min} + B}{Q_{in,max} - A} < 1 - \frac{Q_{ut,min}}{Q_{in,max}} \quad (113)$$

där A och B är positiva konstanter som beskriver icke-idealismen.

13.2. Kylmaskiner



En kylmaskin är en värmemaskin driven i omvänd riktning: Q_2 absorberas från en lägre temperaturnivå med insats av arbete W och summaenergin avges till den högre temperaturnivån.

Nu mäter vi verkningsgraden så att den beskriver hur effektivt nerkylningen sker för arbete som sätts in:

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{\text{värme ut}}{\text{arbete in}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} \quad (114)$$

Då detta fortfarande är en Carnotmaskin gäller ekvation 104

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad (115)$$

fortfarande. Om man använder likhetstecknet (idealisk Carnot-maskin) får man för verkningsgraden

$$\eta = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \longrightarrow \infty \text{ då } T_1 \rightarrow T_2 \quad (116)$$

Kylskåp (idealiserat som en Carnotmaskin)

$$T_2 = -3^\circ C = 270K \quad (117)$$

$$T_1 = +20^\circ C = 293K \quad (118)$$

$$\eta = \frac{1}{\frac{293}{270} - 1} = \frac{1}{\frac{270+23}{270} - 1} = \frac{270}{23} \simeq 12(!) \quad (119)$$

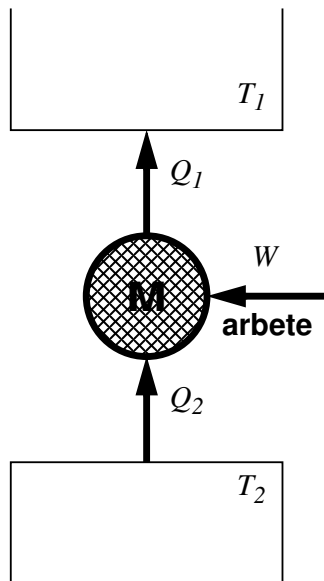
Kylskåp är **billiga** i drift (!)

Denna schematiska kylmaskin samt Kelvins version av den II grundlagen bevisar nu två vardagligt viktiga konsekvenser av termodynamiken (som iofs. torde ha kommit fram redan i skolfysiken)

- Ett normalt kylskåp hettar upp rummet om dess dörr lämnas uppe. Detta för att även en kylmaskin hettar upp värmereservoaren T_1 , som normalt befinner sig i samma rum som kylskåpet.
- En luftkonditioneringsanläggning som strävar efter att kyla ett rum måste alltid ha kontakt till ett externt utrymme som är reservoaren T_1 .

13.3. Värmepumpar

En värmepump är en kylmaskin vars uppgift att värma upp en högre temperaturnivå på bekostnad av en lägre:

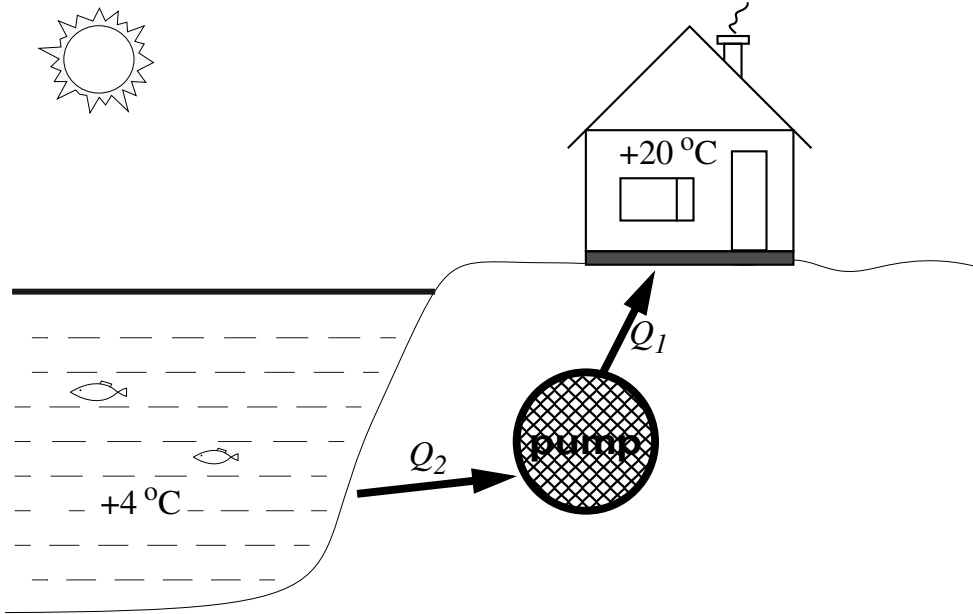


Nu är verkan vi vill ha uppvärmningen Q_1 och därmed verkningsgraden

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}} \quad (120)$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (121)$$

T.ex. uppvärmning av ett hus m.hj.a av sjö- eller brunnsvatten



$$\eta = \frac{1}{1 - \frac{273+4}{273+20}} = \frac{1}{1 - \frac{277}{293}} \quad (122)$$

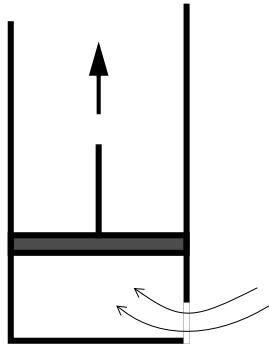
$$= \frac{293}{293 - 277} \quad (123)$$

$$= \frac{293}{16} = 18 \quad (124)$$

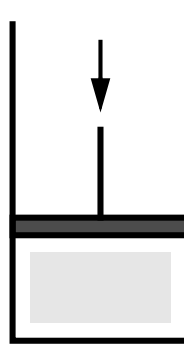
Värmepumpar är mycket effektiva energibesparare (!)

13.4. Explosionsmotorn (bensinmotorn)

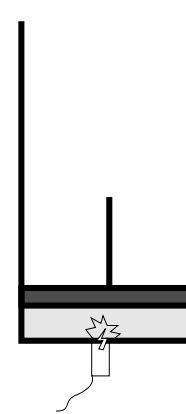
1. Insugning och blandning
av luft och bensinånga



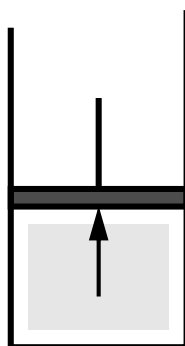
2. Snabb adiabatisk
kompression



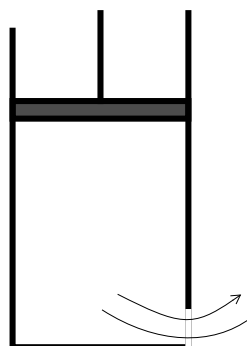
3. Tryckökning
p.g.a. explosion



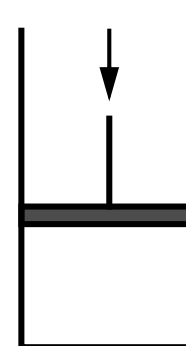
4. Adiabatisk utvidgning

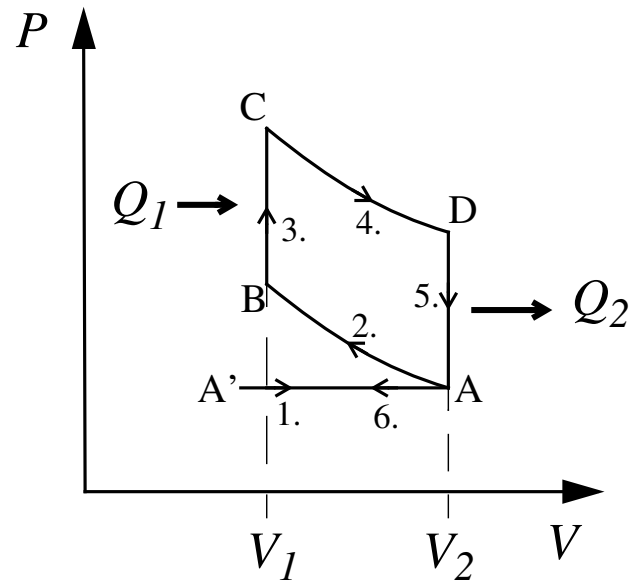


5. Gasutströmning
och tryckfall



6. Återgång till
utgångspunkten





$$Q_1 = C_V(T_C - T_B) \quad (125)$$

$$Q_2 = C_V(T_D - T_A) \quad (126)$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_C - T_B - T_D + T_A}{T_C - T_B} \quad (127)$$

$$= 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \quad (128)$$

Om bränslegasen kan betraktas som en idealgas gäller för de adiabatiska stegen 2 och 4 att

$$PV^\gamma = \text{konst.}; \quad \gamma = C_P/C_V \quad (129)$$

$$PV = Nk_B T \implies P \propto \frac{T}{V} \quad (130)$$

Alltså fås genom att kombinera dessa två rader

$$TV^{\gamma-1} = \text{konstant} \quad (131)$$

och därmed fås för de adiabatiska stegen 2 (AB) och 4 (CD):

$$T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_A = T_B \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \quad (132)$$

$$T_D V_2^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = T_D \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (133)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_B \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}}{T_D \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - T_B} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}} \frac{T_D - T_B \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}}{T_D - T_B \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \quad (134)$$

$r = \frac{V_2}{V_1}$ = motorns kompressionsförhållande

$$\eta = 1 - r^{(1-\gamma)} \quad (135)$$

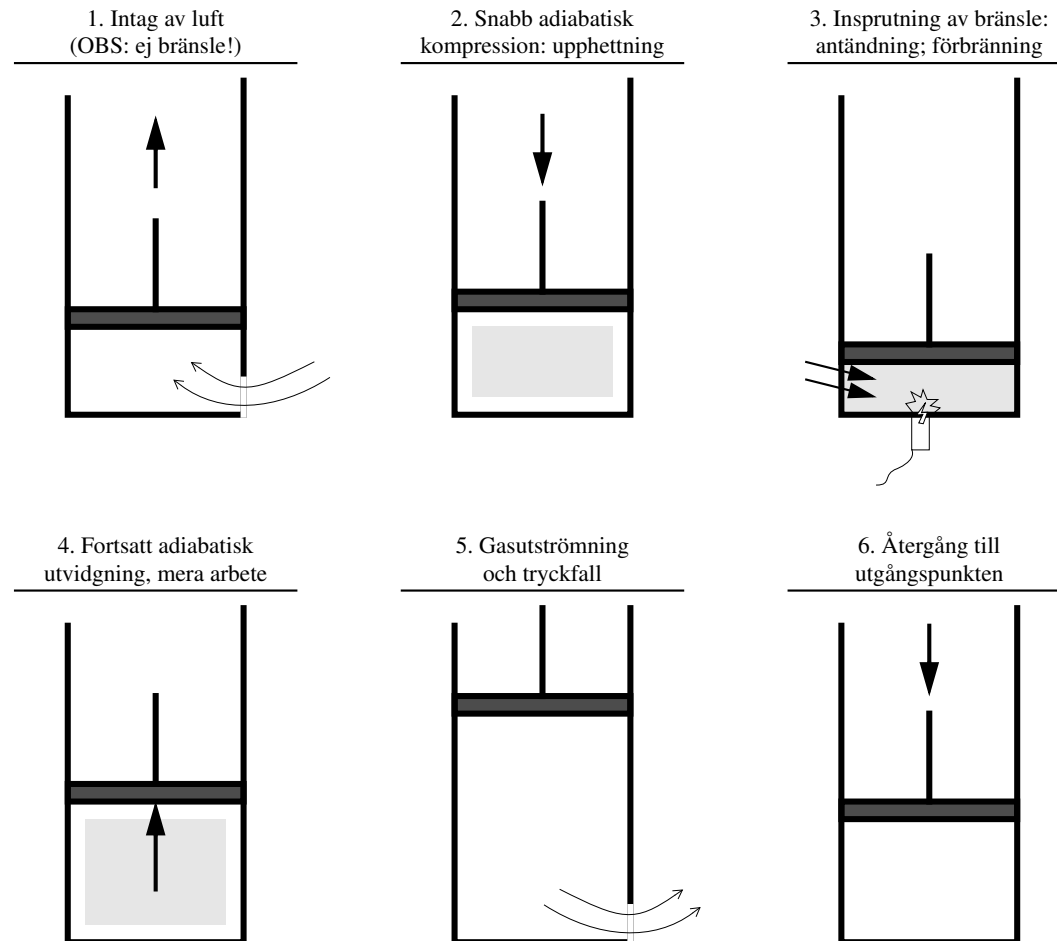
För luft är $\gamma = 1.4$

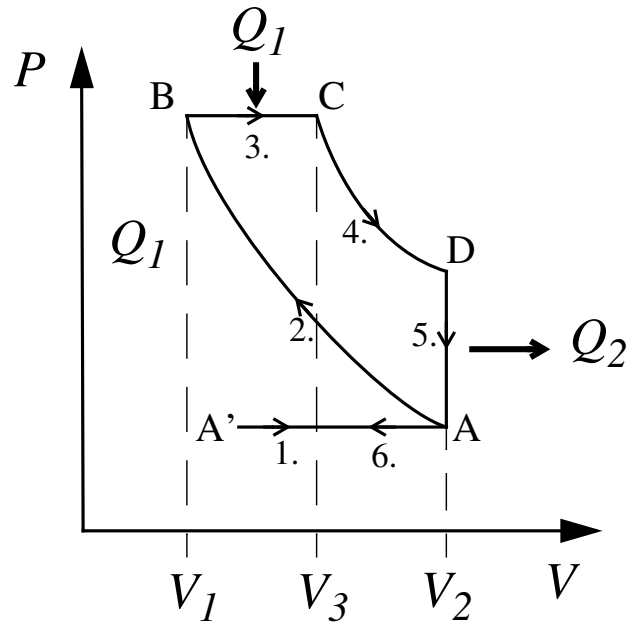
$r \sim 10$: modern bensinsnål motor:

$$\eta = 1 - 10^{-0.4} \simeq 0.6 \quad (136)$$

För verkliga bensinmotorer är $\eta \sim 0.3$

13.5. Dieselmotorn





I dieselmotorn finns inget bränsle under kompressionssteget vilket gör att förantänding är utesluten. Detta möjliggör större kompressionsförhållande än vad är möjligt i bensinmotorer. Typiskt gäller att

$$r = \frac{V_2}{V_1} \sim 15 \quad (137)$$

Verkningsgraden blir följaktligen större än för bensinmotorer. Nackdelen är å andra sidan att p.g.a. det höga kompressionsförhållandet är dieselmotorns massa stor och därmed är motorn dyrare och långsammare.

13.6. Exempel: spillvärmeeffekter

Uppskattning av spillvärmeeffekter på Finska viken från ett 1000 MW värmekraftverk.

1000 MW energi $\rightarrow$ 3000 MW spillvärme

$$\begin{aligned} 1 \text{ år} \times 3000 \text{ MW} &= 12 \times 30 \times 24 \text{ h} \times 3600 \text{ s} \times 3000 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{s}} \\ &\sim 100 \cdot 10^{15} \text{ J} \sim 10^{17} \text{ J} \end{aligned} \quad (138)$$

Finska viken $V = 300 \text{ km} \times 60 \text{ km} \times 50 \text{ m}$

$$V = 300 \cdot 10^3 \times 60 \cdot 10^3 \cdot 50 \text{ m}^3 \quad (139)$$

$$\sim 9 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \quad (140)$$

Därmed är massan av vattnet

$$m = 9 \cdot 10^{11} \cdot 10^3 \text{ kg} = 9 \cdot 10^{14} \text{ kg} \quad (141)$$

Vattnets värmekapacitet är 4190 J/(kgK). Därmed fås

$$C_V \Delta T = \Delta Q \implies \Delta T = \frac{\Delta Q}{C} \approx \frac{10^{17} \text{ J}}{9 \cdot 10^{14} \text{ kg} \cdot 4000 \text{ J/kg K}} \quad (142)$$

$$\sim 0.03 \text{ K} \quad (143)$$

vilket inte är speciellt stort men inte heller mikroskopiskt. Detta överraskar nog inte någon som känner till vad som hänt lokalt med isarna kring Lovisa och Olkiluoto kärnkraftverk...

Trots att vi uppenbart knappast behöver oroa oss för Finska vikens uppvärmning p.g.a. värmekraftverk, kan detta vara ett problem i ställen där stora kraftverk kylvatten med flodvattnet.

Sommaren 2003 visade sig detta vara ett problem i Centraleuropa där man måste sänka på effekten på kärnkraftverk för att inte hetta upp floderna över tillåtna gränser.