

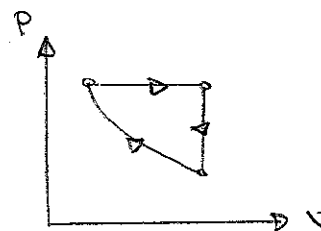
VÄRMEMASKINER, ENTROPI OCH ANDRA HUVUDSATSEN.

Termodynamikens första huvudsats utgör spelregler för processer. Dock är det inte ett tillräckligt villkor att den är uppfylld för att vi ska kunna avgöra vilka processer som kan äga rum i naturen. Ett exempel på detta är när vi skapar termisk kontakt mellan två föremål, ett med hög temperatur och ett med låg temperatur. Ur energikonserveringssynpunkt kan man tänka sig att ett värme flöde från den med låg temperatur till den med hög. Detta händer dock aldrig och vi ska se hur vi kan formulera denna naturlag matematiskt. Då kommer vi in på begreppet entropi.

Vi kommer också att studera hur man kan sätta samman olika delprocesser till en kretsprocess och på så sätt omvandla energi mellan olika former. Om vi omvandlar värme till mekaniskt arbete talar vi om en värmemaskin. Om vi genom att tillföra mekaniskt arbete i en process åstadkommer en nettotransport av värme från en behållare med låg temperatur till en med hög talar vi om en kylmaskin. Det finns två typer av kylmaskiner; värmepumpar och kylskåp.

Kretsprocesser:

I en kretsprocess sätter vi ihop olika delprocesser och ser till gasen så småningom kommer tillbaka till samma tillstånd där vi började. Det innebär att den inre energin är oförändrad när vi har fullbordat en komplett cykel. Det finns ingen naturlag som låter exempelvis gaser att spontant fullborda en kretsprocess. Vi måste åstadkomma detta med hjälp av yttre påverkan. Ett exempel på en kretsprocess är bensinmotorn. Där har motorkonstruktörerna bestämt hur man med hjälp av ventiler, gnistor och annat ska få gasen att utföra en serie delprocesser.

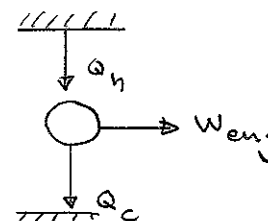


Värmemaskiner:

Värmemaskiner karakteriseras av att man tillför värme när gasen håller en hög temperatur och bortför värme när gasens temperatur är låg. I ett PV-diagram innebär detta att gasen utför kretsprocessen medurs. Det tillförda värmets får till resultat att gasen utför ett positivt nettoarbete. Nettoarbetets belopp är lika med den streckade ytan i figuren nedan. Värme tillförs till gasen och det är, grovt uttryckt, det pris som vi måste betala för att kunna åstadkomma det önskade resultatet; att gasen utför ett positivt nettoarbete. Processen ger ifrån sig "spillvärme". Detta skulle man kunna utnyttja genom att ha ytterligare en värmemaskin som tar tillvara spillvärmets.

Effektiviteten, verkningsgraden e , hos en värmemaskin anges som kvoten mellan nettoarbetet (utfört av gasen) W_{eng} och det arbete som omgivningen uträttar på gasen Q_h med omvänt tecken) och det tillförda värmets.

$$e = W_{eng} / Q_h$$



När vi har fullbordat ett helt varv i en kretsprocess är den inre energin oförändrad. Detta innebär att skillnaden mellan beloppet av den tillförda värmemängden och den bortförda värmemängden, spillvärmets, måste vara lika med det nettoarbete som gasen utför. Det innebär att

$$e = (Q_h - |Q_c|) / Q_h = 1 - (|Q_c| / Q_h)$$

Om man kunde konstruera en värmemaskin som inte avgav något spillvärme skulle dess verkningsgrad vara lika med 1. Allt tillfört värme skulle omvandlas till mekaniskt arbete. Detta är i praktiken omöjligt och en, av många, alternativa formuleringar av termodynamikens andra huvudsats lyder:

Det är omöjligt att konstruera en kretsprocess vars enda resultat är att energi absorberas i form av värme från en reservoar och att lika mycket energi produceras i form av mekaniskt arbete.
(Kelvin-Plancks formulering av 2:a huvudsatsen)

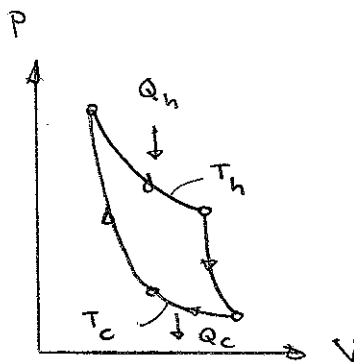
På föreläsningar och övningar kommer vi att gå igenom flera olika exempel på hur man räknar ut verkningsgraden för processer. Se bland annat de inskannade problem som finns på hemsidan under rubriken KRETSPROCESSPROBLEM.

På nästa sida följer ett exempel på en idealiserad kretsprocess; Carnotprocessen. Studera avsnitt 18.3 i läroboken som beskriver hur man åstadkommer de olika delprocesserna och sätt dig in i härledningen av dess verkningsgrad som finns på nästa sida i handskriven form.

Verkningsgraden för Carnotprocessen ges av

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - (T_c / T_h)$$

Notera att detta enkla uttryck endast gäller för Carnotprocessen!



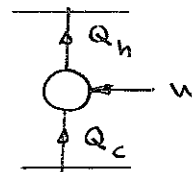
VÄRMEPUMPAR OCH KYLSKÅP.

Syftet med värmepumpar och kylskåp är att få till stånd en värmetransport från en reservoar med låg temperatur till en med hög. För att denna process, som inte uppstår spontant i naturen, ska kunna åstadkommas krävs att det uträttas ett positivt mekaniskt arbete på gasen. Det är det arbete som till exempel kompressorn i kylskåpet hemma uträttar.

I fallet värmepump är det mängden värme som avges till reservoaren med hög temperatur (något inne i huset) som är av intresse. I kylskåpet är det mängden värme tas upp från reservoaren med låg temperatur (något inne i kylskåpet) som är av intresse. Av detta skäl definierar man verkningsgraden för de olika processerna på olika sätt.

För värmepumpen gäller

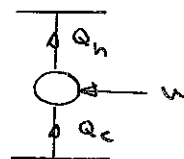
$$\text{COP}_{\text{heat pump}} = |Q_h|/W$$



där Q_h är lika med den värmemängd som avges till reservoaren med hög temperatur och W är det nettoarbete som omgivningen uträttar på gasen.

För kylskåpet gäller

$$\text{COP}_{\text{refrigerator}} = -Q_c/W$$



där Q_c är lika med den värmemängd som avges till reservoaren med låg temperatur, negativt, och W är det nettoarbete som omgivningen uträttar på gasen.

Vi kommer då naturligt fram till en variant på formulering av andra huvudsatsen:

Värme strömmar inte av sig självt från en kall till en het reservoar.
(Clausius formulering)

ENTROPI

Vi inför nu begreppet entropi och betecknar denna med S .

För reversibla processer definieras infinitesimala förändringar av entropin dS av sambandet:

$$dS = dQ_r/T$$

där Q_r är lika med, på reversibelt sätt, värmemängd som utbyts med omgivningen. Entropi anger graden av oordning i ett system. I läroboken finns ett exempel med tärningar som ger en bra bild av detta.

En allmän definition av entropi är

$$S = k_B \ln W$$

Där W är antalet mikrotillstånd som är associerade med ett visst makrotillstånd.

När vi nu har definierat entropin kan vi uttrycka 2:a huvudsatsen på ytterligare ett sätt:

Alla fysikaliska processer gör att entropin i universum ökar eller är oförändrad.
 eller
Entropin för ett isolerat system kan aldrig minska

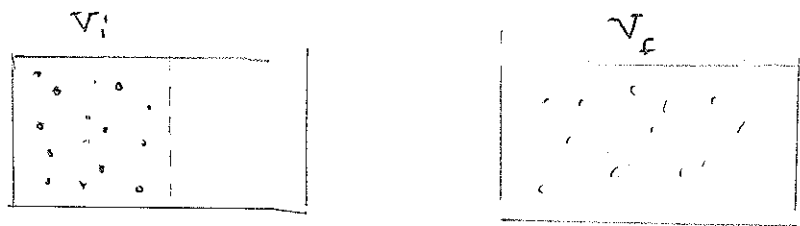
För ett delsystem som är i kontakt med ett annat system kan dock entropin minska.

Man kan visa att entropin är en tillståndsvariabel. Detta medför att entropiändringen är oberoende av vägen mellan initial- och sluttillstånd. Vi utnyttjar det när vi ska beräkna:

ENTROPIFÖRÄNDRING VID FRI EXPANSION

Antag att vi har en termiskt välisolerad behållare som är indelad i två delvolymer, V_i och V_{resten} , så att summan av dessa är V_f . Ursprungligen ockuperar gasen V_i medan resten av volymen är helt tom. Plötsligt försvinner skiljeväggen mellan V_i och V_{resten} varvid gasen så småningom fyller ut hela behållaren. Man talar då om fri expansion. Den processen är inte reversibel. Temperaturen hos gasen kommer dock att vara oförändrad eftersom inget arbete utträttas och det inte sker något värmeutbyte med omgivningen.

Det faktum att entropin är en tillståndsvariabel gör att vi kan beräkna entropiändringen för en isoterm expansion från V_i till V_f och den kommer att vara lika med entropiändringen för den irreversibla processen, den fria expansionen, som vi är intresserade av.



$$\text{Isoterm exp: } Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = \int_i^f dQ$$

$$\text{Entropiändring: } \Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} =$$

$$= \frac{1}{T} \int_i^f dQ = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Studera exempel 18,5! Det ger en känsla för vad det är för mekanismer som gör att entropin för system med tillräckligt många partiklar ökar.