Samtliga Härledningar och Bevis inom Termodynamik för T2

Tony Burden
Institutionen för mekanik,
KTH, Stockholm

Version 1.1
oktober 2003

Förord

Denna lunta innehåller samtliga härledningar och bevis som skulle kunna förekomma inom termodynamikdelen av kursen 5C1201 för T2. Syftet är tvåfaldigt. För det första ska ingen behöva skriva av allting från tavlan under föreläsningarna som om vi var tillbaka i medeltiden. För det andra väntas de som siktar på betyg 4 eller 5 i kursen läsa genom de relevanta sidorna i kursboken eller denna lunta före själva föreläsningen. Målet är föreläsningarna fyllda av tankeverksamhet; kritiskt tänkande, diskussion och inlärningsarbete.

Denna lunta bygger på sammanfattningen 'Termo T konc'. De har indentisk avsnittsnumrering och nästintill identisk ekvationsnumrering. 'Termo T konc' ger en bra översikt över innehållet i denna lunta och du kommer att behöva ha åtminstone ordlistan och symboltabellen från 'Termo T konc' bredvid dig när du studerar denna lunta.

Version 1.1 är framtagen för läsåret 2003/04. Avsnitten som behandlar 'strömning' och beräkningsmodellen 'inkompressibel materie' har vidareutvecklats jämfört med version 1.0.

Denna lunta är INTE TILLÅTEN som hjälpmedel vid skrivningar.

Contents

1 Klassisk termodynamik **4**

1.1 System, tillstånd, och processer 4
1.2 Den första huvudsatsen 5
1.3 Tryck-volym-arbete 7
1.4 Värmeöverföring, inre energi och entalpi 8
1.5 HS1 för öppna system 9
1.5.1 Inkompressibel strömning 14
1.6 Den andra huvudsatsen 15
1.7 Värmemotorer och verkningsgrader 16
1.7.1 Kylning och värmepumpar 19
1.8 HS0, HS2 och temperatur 21
1.8.1 Termodynamisk temperatur 22
1.9 Entropi 22
1.9.1 Entropibudgeten i öppna system 27
1.10 HS1 med HS2 för ett p-V–system 28
1.11 Exergi 29
1.11.1 Energikvalitet 29
1.11.2 Exergi i slutna system 29
1.11.3 Exergi i öppna system 30
1.12 Avslutande sammanfattning av HS2 30
1.13 Matematisk teori 30
1.13.1 Termodynamiska potentialer 31
1.13.2 Maxwells relationer 32
1.13.3 Några generella samband 33
1.13.4 Den ideala gaslagen och Joules lag 36

2 Materie **38**

2.1 Fast material, vätska, och gas 38
2.1.1 Värmekapaciteter 38
2.1.2 Inkompressibel materie 39
2.1.3 Vatten 40
2.2 Ideala gaser 40
2.2.1 Den ideala gaslagen 41
2.2.2 Joules lag 41
2.2.3 Den molekylära bilden 43
2.2.4 Luft — som idealgas 44
2.2.5 Reversibla adiabatiska processer 45
2.2.6 Ändringar i entropi 47
2.2.7 Isentropiska processer 48
2.3 'Verkliga' gaser 48

3 Analys av kretsprocesser, m m **50**
3.1 p-V-diagrammet 50
3.2 T-S-diagrammet 50
3.3 Carnotkretsen 51
3.4 Stirling- och Ericssonkretserna 51
3.5 Otto- och Dieselkretserna 51

A Bilaga: Matematik **53**

B Bilaga: Litteraturlista **55**

1 Klassisk termodynamik

Klassisk termodynamik byggs upp axiomatiskt utifrån s k huvudsatser som därmed utgör grundstenar i teorin. Termodynamikens huvudsatser har inte stringent härletts eller bevisats utan de är snarare stringenta formuleringar av allmän mänsklig intuition och förståelse. Masskonservering, t ex, kallas huvudsats nr -1, HS-1. Den övergripande målsättningen är en extremt generell och allmängiltig teori.

Det centrala begreppet inom termodynamik är energi och den centrala frågeställningen är omvandlingen av energi från värme till arbete, d v s hur vi människor får arbete utfört av kolvmotorer, turbiner, reamotorer med mera.

Fokuset i denna kurs är på kompressions– oxh expansionsarbete, s k p-V–arbete. Arbete utfört av andra krafter än trycket kan föras in i teorin på ett helt analogt sätt.

1.1 System, tillstånd, och processer

Systemet är det tydligt avgränsade objekt som studeras och analyseras. (Jämför friläggning inom mekanik.) Systemet kan vara en hel bilmotor. Det kan också vara en liten 'fluidpartikel' som förs genom bilmotorn.

När systemet har definerats utgör resten av universum systemets *omgivning*. Systemet avgränsas från sin omgivning av sin *rand* eller *gränsyta*.

När massa kan strömma genom gränsen till ett system sägs systemet vara *öppet*. Ett *slutet* system har konstant massa.

Ingen värmeöverföring kan ske till eller från ett *termiskt isolerat* system. Dess rand är *adiabatisk*.

Ett system med en *stel* rand kan inte utföra p-V–arbete (avs 1.3).

Ett *isolerat* system växelverkar inte alls med sin omgivning. Det sker ingen överföring av varken massa, värme, eller arbete.

Ett system är i termodynamisk *jämvikt* om dess tillstånd skulle förbli oförändrat om systemet helt isolerades från sin omgivning. Termodynamisk jämvikt förutsätter statisk jämvikt, inre termisk jämvikt, och kemisk jämvikt.

Ett system har lika många *frihetsgrader* som det finns oberoende möjligheter att ändra dess energi (i en kvasijämviktsprocess). I beräkningar och härledningar används oftast flera variabler, eller tillståndsfunktioner, än som behövs för att fastställa systemets tillstånd.

Ett *enkelt* system har enbart två frihetsgrader. En fix mängd av ett rent ämne, t ex en gas, utgör ett enkelt system. Se avs 2.1.

Ett *p-V–system* utför p-V–arbete (avs 1.3) och ingen annan form av arbete. En mängd ren gas i en cylinder med en kolv utgör ett enkelt p-V–system. Se avs 2.1.

En *tillståndsfunktion* är en storhet eller variabel som har ett välbestämt värde när systemet befinner sig i ett välbestämt jämviktstillstånd. När ett system genomgår en process från ett tillstånd till ett annat är ändringen i en tillståndsfunktion därmed helt oberoende av processen. Exempel är massa, m, tryck, p, inre energi, u, och entropi, s. Motexempel är tillfört värme, Q, och utfört arbete, W. Dessa storheter beror på

den process som för systemet mellan tillstånden så de är 'process-funktioner', och inte tillståndsfunktioner.

Extensiva storheter är additiva när system läggs ihop medan *intensiva* storheter är oberoende av systemets storlek. Som exempel betrakta en mängd gas i jämvikt med massa m_0 och vid tryck p_0. Om nu för exemplets, eller analysens, skull detta system delas i två delar med massor m_1 och m_2 kommer $m_1 + m_2 = m_0$ medan trycket i de två systemen kommer att vara det samma som i det ursprungliga systemet, $p_1 = p_0$ och $p_2 = p_0$. Massa är extensiv och tryck är intensivt. Substans– eller materie-mängd, d v s 'antal mol', är också extensiv medan temperatur och alla specifika storheter är intensiva.

Specifika storheter beräknas per massenhet. Till exempel, om ett system har massa m och volym V är dess specifika volym $v = V/m$. Se notationsbilagan i Termo T konc.

En *process* är systemets 'väg' från ett tillstånd till ett annat.

En *kvasistatisk* process eller *kvasi-jämvikts*-process är en 'kedja' eller 'pärlband' av jämviktstillstånd. (Detta är i princip en nödvändig förutsättning för att processen ska kunna ritas som en heldragen linje i, t ex, p-V–diagrammet.) Under en kvasistatisk eller kvasi-jämvikts- process kan processen fås att ändra riktning genom en oändligt liten ändring av de aktuella drivande krafterna. Kvasistatiska processer sägs vara *internt reversibla.*

En (helt) *reversibel* process är en idealisering som medför att både systemet och dess omgivning kan återställas exakt till begynnelsetillståndet när processen är slut.

Processer inom vilka friktion, t ex viskös strömning, förekommer utgör exempel på *icke-reversibla* processer. Andra tydliga exempel är värmeöverföring över ändliga temperaturskillnader och s k spontana, d v s plötsligt frisläppta, processer som för systemet långt från jämvikt.

Några, mer eller mindre idealiserade, processer är av särskilt intresse:

isobar	$\mathrm{d}p = 0$	konstant tryck
isokor	$\mathrm{d}v = 0$	konstant volym
isoterm	$\mathrm{d}T = 0$	konstant temperatur
adiabatisk	$\delta q = 0$	ingen värmeöverföring
isentrop	$\mathrm{d}s = 0$	konstant entropi

Ett p-V–system utför inget arbete under en isokor process — se ekv (5).

Se upp med isoterma processer! De är inte nödvändigtvis adiabatiska när systemet kan utföra arbete.

Entropi defineras i ekv (28). En process som är både reversibel och adiabatisk är isentrop.

1.2 Den första huvudsatsen

Det centrala begreppet inom den första huvudsatsen, HS1, är energi och den grundläggande principen är att energi kan varken skapas eller förstöras utan endast omvandlas från en form till en annan. Ett viktigt steg under utvecklandet av denna förståelse

togs när insikten uppnåddes att utförande av arbete och överföring av värme är två olika sätt att överföra och omvandla en och samma storhet, energi. Denna insikt uppnåddes under mitten av 1800-talet då ett experiment utfört av Joule i Manchester spelade en central roll. Man kan påstå att energibegreppet höjdes från att vara ett begrepp enbart inom dynamik eller mekanik till att vara det centrala grundläggande begrepp det är idag.

Den Första Huvudsatsen (HS1) lyder således,

> I varje system finns det en tillståndsfunktion energi som, 1, varken kan förstöras eller skapas, och som, 2, kan föras till eller från systemet genom värmeöverföring eller utförande av arbete.

Matematiskt innebär HS1 att vi kan skriva,

$$\Delta E \;=\; Q \;-\; W, \tag{1}$$

där E är systemets (totala) energi som, enligt HS1, är en tillståndsfunktion. W är arbete utfört av det system som studeras, jfr en motor, och utgör överföring av energi från systemet till sin omgivning. Q är värme överfört till det system som studeras, motsvarande, t ex, förbränningen av bränslet i en motor. Det brukar vara intuitivt självklart vad som är värmeöverföring i en viss problemställning men i princip, enligt HS1, utgörs Q av all energiöverföring som inte är indentiferbar som arbete utfört av kända krafter. Överfört värme, Q, och utfört arbete, W, är inte tillståndsfunktioner utan snarare 'process-funktioner'.

Antag nu att systemets totala energi kan skrivas i formen,

$$E \;=\; U \;+\; E_{\text{rör}} \tag{2}$$

Här är $E_{\text{rör}}$ systemets makroskopiska rörelseenergi, med formen $\frac{1}{2}m\mathrm{v}^2$. Det viktigaste i ekv (2) är dock införandet av U som är systemets inre energi och som, enligt HS1, är en tillståndsfunktion. Löst eller intuitivt uttryckt omfattar den inre energin det 'värme' som finns hos systemet. Mer noga uttryckt inkluderar inre energin även den kemiska bildningsenergi, eller snarare bildningsentalpi, som finns i systemet. Inom den klassiska termodynamiken används ordet 'värme' enbart för överförd energi medan just 'inre energi' används för den energi som finns i systemets 'inre'.

Ekvation (1) kan nu skrivas i formen,

$$\Delta(U \;+\; E_{\text{rör}}) \;=\; Q \;-\; W.$$

För s k konservativa krafter, som t ex tyngdkraften, kan det utförda arbetet skrivas i formen,

$$W_{\text{kons}} \;=\; -\Delta E_{\text{pot}}\,,$$

där den s k potentiella energin, E_{pot}, defineras av just detta uttryck. Ekvation (1) kan därmed skrivas i formen,

$$\Delta\,(U \;+\; E_{\text{rör}} \;+\; E_{\text{pot}}) \;=\; Q \;-\; W_{\text{icke-kons}}\,.$$

Denna form kan vara att föredra. Till exempel, i härledningen av Bernoullis princip sedd som energiprincip är det bekvämt att särskilja tyngdkraftens potentiella energi från övrigt arbete.

För oändligt små ändringar i E, motsvarande små mängder överfört värme och utfört arbete, skrivs ekv (1) i formen,

$$\mathrm{d}E \;=\; \delta Q \;-\; \delta W.$$

Se notationsbilagan i 'Termo T konc' och definitionen av en tillståndsfunktion på sida 4 i avs (1.1).

När $\mathrm{d}E_{\text{rör}}$ är försumbar, t ex i systemets viloram, blir HS1, ekv (1),

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \;-\; \delta W \qquad \text{och} \qquad \mathrm{d}u \;=\; \delta q \;-\; \delta w. \tag{3}$$

Här har denna viktiga grundekvation skrivits både i extensiv form, för ett slutet system, och i den mer generella specifika formen. Se notationsbilagan i 'Termo T konc'.

1.3 Tryck-volym-arbete

Det klassiska exemplet på ett p-V–system är en mängd gas i en cylinder med en kolv, som t ex i en cykelpump, en bilmotor eller en ångmaskin. Andra exempel är den stora luftkudden som utgör golvet i en hoppborg, en liten fluidpartikel i kompressibel strömning, och lite vatten under en kastrull på en varm spisplatta.

När en mängd gas i en cylinder utför arbete mot en kolv ges den mängd arbete som utförs av,

$$\delta W \;=\; F\,\mathrm{d}x \;=\; pA \,\times \mathrm{d}x \;=\; p \,\times A\mathrm{d}x \;=\; p\,\mathrm{d}V\,. \tag{4}$$

Detta grundläggande uttryck, $\delta W = p\,\mathrm{d}V$, gäller generellt i alla system då trycket har samma värde, p, överallt på de delar av randen där arbetet utförs, d v s på de delar av randen som rör sig.

När ett p-V–system utför arbete i en kvasistatisk process, har trycket ett väldefinerat värde i alla de jämviktstillstånd som processen går genom, så vi kan skriva,

$$\delta W_{\text{int.rev}} \;=\; p\,\mathrm{d}V_{\text{int.rev}}\,, \tag{5}$$

där 'int.rev' står för 'internt reversibel', avs 1.1, s 5. (Ekv (5) förutsätter att den vertikala tryckgradient som tyngdkraften kan ge upphov till är försumbar.)

Det arbete som utförs under en (ändlig) internt reversibel process från tillstånd 1 till tillstånd 2 är,

$$W_{12} \;=\; \sum \delta W_{\text{int.rev}} \;=\; \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V\,. \tag{6}$$

Arbetet ges därmed av en ytarea i p-V–diagrammet — se fig 2.5 i kursboken, Moran & Shapiro (1998).

Integralen kan inte beräknas, d v s värdet på W kan inte bestämmas, förrän p är helt känd som funktion av V under hela processen. Ett p-V–system har två frihetsgradar så en egenskap hos processen måste anges för att det utförda arbetet ska kunna bestämmas. Se, t ex, processerna i listan vid slutet av avs 1.1.

Arbete utfört av konservativa krafter kan uttryckas som en ändring i potentiell energi just därför att arbetsintegralen, $W = \int \vec{F} \cdot \mathrm{d}\vec{x}$, enbart beror på integrationsvägens ändpunkter och inte på vägen mellan dessa två punkter. Tryckkrafter däremot är inte generellt konservativa eftersom trycket beror oftast av systemets volym, $p = p(V)$. p-V–arbete beror därmed starkt av vägen genom, t ex, p-V–diagrammet, d v s den process som för systemet från begynnelsetillståndet till sluttillståndet.

För ett p-V–system som genomgår en process i vilken $\delta W = p\,\mathrm{d}V$ gäller, kan HS1, ekv (3), skrivas,

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \;-\; p\,\mathrm{d}V \qquad \text{och} \qquad \mathrm{d}u \;=\; \delta q \;-\; p\,\mathrm{d}v, \tag{7}$$

där den andra, specifika, formen erhålls genom att dividera den första, extensiva, med systemets massa, m.

1.4 Värmeöverföring, inre energi och entalpi

Ett p-V–system som genomgår en reversibel isokor process utför inget arbete,

$$\mathrm{d}w_v \;=\; p\,\mathrm{d}v_v \;=\; p \cdot 0 \;=\; 0,$$

så den första huvudsatsen, ekv (7), lyder,

$$\mathrm{d}u_v \;=\; \delta q_v \;-\; p\,\mathrm{d}v_v \;=\; \delta q_v \;-\; p \cdot 0 \;=\; \delta q_v.$$

Se notationsbilagan i 'Termo T konc' eller matematikbilagan i denna lunta. Definitionen av den specifika värmekapaciteten vid konstant specifik volym, ekv (49), ger nu,

$$\mathrm{d}u_v \;=\; \delta q_v \;=\; c_v\,\mathrm{d}T_v\,. \tag{8}$$

Denna ekvation indikerar att vi håller på med $u(T, v)$. Flervariabelsanalys, ekv (95), ger,

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}u \;&=\; \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v \\
\rightarrow \quad \mathrm{d}u_v \;&=\; \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T_v \;+\; \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v_v \\
&=\; \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T_v \;+\; \quad 0.
\end{aligned}$$

Jämförelse med ekv (8) ger nu,

$$c_v \;=\; \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v. \tag{9}$$

För reversibla processer vid konstant tryck,

$$\mathrm{d}u_p \;=\; \delta q_p \;-\; p\,\mathrm{d}v_p \qquad \mathrm{d\ v\ s} \qquad \delta q_p \;=\; \mathrm{d}u_p \;+\; p\,\mathrm{d}v_p.$$

Analogt till $\delta q_v = \mathrm{d}u_v$ skulle vi vilja skriva $\delta q_p = \mathrm{d}(\ldots)_p$ där storheten i $\mathrm{d}(\ldots)$ är en tillståndsfunktion. Det är faktiskt möjligt. Den första huvudsatsen, ekv (7), ger,

$$\delta q \;=\; \mathrm{d}u \;+\; p\mathrm{d}v \;=\; \mathrm{d}u \;+\; \mathrm{d}(pv) \;-\; v\mathrm{d}p \;=\; \mathrm{d}(u+pv) \;-\; v\mathrm{d}p.$$

För en isobar process,

$$\delta q_p \;=\; \mathrm{d}(u+pv)_p \;-\; v\mathrm{d}p_p \;=\; \mathrm{d}(u+pv)_p \;-\; 0.$$

Nu definerar vi *entalpi*, h, enligt,

$$h \;=\; u \;+\; pv \qquad \rightarrow \qquad H \;=\; U \;+\; pV\,, \tag{10}$$

så att $\delta q_p = \mathrm{d}h_p$. Helt analogt med ekv (8) och (9) kan vi ta fram,

$$\mathrm{d}h_p \;=\; \delta q_p \;=\; c_p\,\mathrm{d}T_p \qquad \text{och} \qquad c_p \;=\; \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p\,. \tag{11}$$

Observera att ekv (10) och (11) har bytt ordning jämfört med 'Termo T konc'.

Om inre energi sägs vara värme överfört vid konstant volym kan entalpi sägas vara värme överfört vid konstant tryck. Entalpi är också en viktig energistorhet inom energibudgeten för strömning genom öppna system. Se avs 1.5 nedan.

HS1 för ett p-V–system, ekv (7), ger för entalpi,

$$\begin{aligned} \mathrm{d}h \;&=\; \mathrm{d}(u+pv) \;=\; \mathrm{d}u \;+\; \mathrm{d}(pv) \\ &=\; \delta q \;-\; p\,\mathrm{d}v \;+\; v\,\mathrm{d}p \;+\; p\,\mathrm{d}v \;=\; \delta q \;+\; v\,\mathrm{d}p. \end{aligned} \tag{12}$$

Ekvationer (8) och (11) är särskilt betydelsefulla för ideala gaser — se avs 2.2.2 och var uppmärksam på skillnaden mellan, t ex, ekv (8) och ekv (63).

1.5 HS1 för öppna system

I det här avsnittet analyseras tidsoberoende (stationär) strömning genom maskiner som turbiner av olika slag, pumpar, kompressorer, reamotorer och raketmotorer. Analysen gäller även enkel strömning i rör och dysor. Fluiden i sådana maskiner utgör ett s k öppet system, avs 1.1, s 4, eftersom massa, och därmed energi, strömmar in i och ut ur systemet. Analysen av ett öppet system skiljer sig därmed från analysen av ett slutet system. Dessutom utförs arbete av tryckkrafterna vid in– och utloppen.

Inom strömningslära använder vi hellre benämningen kontrollvolym (*Control Volume*) med förkortningen CV. Den kontrollvolym, eller det öppna system, som vi analyserar består av fluiden i strömningsmaskinen, eller en del av ett rör. Fluiden i kontrollvolymen tillförs en värmeeffekt $\dot{Q} = \dot{Q}_{\mathrm{CV}}$, och utför s k tekniskt arbete med effekt $\dot{W}_{\mathrm{axel}} = \dot{W}_{\mathrm{CV}}$. Exempel på detta arbete är det arbete som utförs av en turbin genom dess axel ($\dot{W}_{\mathrm{axel}} > 0$) eller det arbete som tillförs en kompressor eller pump ($\dot{W}_{\mathrm{axel}} < 0$). För enkelhetens skull antar vi att kontrollvolymen har ett enda inlopp och ett enda utlopp. Se figur 2 tillhörande denna lunta. (Kontrollvolymen är fix i rummet och kallas en Eulersk kontrollvolym.)

Standardbeteckningar inom termodynamik kolliderar klart med den notation som används inom strömningsmekanik. Strömningshastighet betecknas i denna typsatta lunta med v, 'rak' d v s inte kursiv, för att skilja den från volym, v och V, inre energi, u och U, och arbete, w och W.

Det slutna systemet: Vi tillämpar masskonservering (HS−1) och den första huvudsatsen (HS+1) på samma mängd fluid mellan två tidspunkter, t och $t+\delta t$. Vid tiden t består detta slutna system av fluiden i kontrollvolymen plus fluiden i en längd $\delta x_{\rm in}$ av inloppsröret. Denna längd väljs att ges av $\delta x_{\rm in} = \mathrm{v}_{\rm in}\delta t$ så att vid tiden $t+\delta t$ har all fluid i inloppsröret strömmat precis in i kontrollvolymen. Nu finns fluiden, det slutna systemet, i kontrollvolymen samt i en längd $\delta x_{\rm ut} = \mathrm{v}_{\rm ut}\delta t$ av utloppsröret. Se figur 3 tillhörande denna lunta eller figurer 4.1 och 4.3 i kursboken. (Det slutna systemet är fixt i fluiden och kallas en Lagrangsk kontrollvolym.)

In– och utloppen: Innan vi använder masskonservering och den första huvudsatsen tittar vi lite närmare på det som sker vid in– och utloppen.

Under tidsintervallet δt strömmar fluiden i inloppsröret en sträcka $\delta x_{\rm in} = \mathrm{v}_{\rm in}\delta t$ så; den volym fluid som strömmar in i kontrolvolymen är,

$$\delta V_{\rm in} \;=\; A_{\rm in}\,\delta x_{\rm in} \;=\; \mathrm{v}_{\rm in}\,A_{\rm in}\,\delta t,$$

den massa som strömmar in är,

$$\delta m_{\rm in} \;=\; \frac{\delta V_{\rm in}}{v_{\rm in}} \;=\; \frac{\mathrm{v}_{\rm in}\,A_{\rm in}}{v_{\rm in}}\,\delta t \;=\; \varrho_{\rm in}\,\mathrm{v}_{\rm in}\,A_{\rm in}\,\delta t,$$

och den energi som strömmar in är,

$$\delta E_{\rm in} \;=\; e_{\rm in}\,\delta m_{\rm in} \;=\; \Big(u_{\rm in} \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}_{\rm in}^2 \;+\; g z_{\rm in}\Big)\;\delta m_{\rm in}\,.$$

Helt analogt,

$$\delta m_{\rm ut} \;=\; \frac{\mathrm{v}_{\rm ut}\,A_{\rm ut}}{v_{\rm ut}}\,\delta t \;=\; \varrho_{\rm ut}\,\mathrm{v}_{\rm ut}\,A_{\rm ut}\,\delta t,$$

och,

$$\delta E_{\rm ut} \;=\; e_{\rm ut}\,\delta m_{\rm ut} \;=\; \Big(u_{\rm ut} \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}_{\rm ut}^2 \;+\; g z_{\rm ut}\Big)\;\delta m_{\rm ut}\,.$$

Vi har valt att ta med det arbete som utförs av tyngdkraften som potentiellenergi, $e_{\rm pot} = gz$. Uttrycken för $\delta m_{\rm in}$ och $\delta m_{\rm ut}$ kan jämföras med uttrycket för $\dot{m}$ i ekv (2.1) i *Incompressible and inviscid flow* av Arne Karlsson.

Masskonservering: Massan i det slutna systemet vid tiden $t+\delta t$ måste vara den samma som vid tiden t;

$$\begin{aligned} m_{\rm CV}(t+\delta t) \;+\; \delta m_{\rm ut} \;&=\; m_{\rm CV}(t) \;+\; \delta m_{\rm in} \\ \rightarrow \quad m_{\rm CV}(t+\delta t) \;-\; m_{\rm CV}(t) \;&=\; \delta m_{\rm in} \;-\; \delta m_{\rm ut} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \quad \frac{m_{\rm CV}(t+\delta t) \,-\, m_{\rm CV}(t)}{\delta t} \;=\; \frac{\delta m_{\rm in}}{\delta t} \,-\, \frac{\delta m_{\rm ut}}{\delta t}$$

$$\rightarrow \qquad \frac{\rm d}{{\rm d}t}\, m_{\rm CV} \;=\; \dot{m}_{\rm in} \,-\, \dot{m}_{\rm ut}$$

Massflödena, $\dot{m}_{\rm in}$ och $\dot{m}_{\rm ut}$, ges av,

$$\dot{m} \;=\; \frac{\delta m}{\delta t} \;=\; \frac{{\rm v}\, A}{v} \;=\; \varrho\, {\rm v}\, A,$$

vilket är just ekv (2.1) i *Incompressible and inviscid flow* av Arne Karlsson.

Arbete utfört vid in– och utloppen: Innan vi kan tillämpa den första huvudsatsen på det slutna systemet behöver vi ta fram uttryck för det arbete som systemet utför vid in– och utloppen.

Vid utloppet verkar fluiden i kontrollvolymen som en kolv som trycker undan nedströmsfluiden med en kraft, $F = p_{\rm ut} A_{\rm ut}$. Denna krafts angreppspunkt flyttar sig en sträcka $\delta x_{\rm ut} = {\rm v}_{\rm ut}\delta t$ under tidsintervallet δt så det arbete som utförs av det slutna systemet vid utloppet är,

$$\delta W_{\rm ut} \;=\; F\, \delta x_{\rm ut} \;=\; p_{\rm ut} A_{\rm ut}\, {\rm v}_{\rm ut}\delta t.$$

Det blir behändigt senare om vi nu skriver om detta uttryck med hjälp av $\delta m_{\rm ut} = {\rm v}_{\rm ut} A_{\rm ut}\delta t/v_{\rm ut}$ ovan,

$$\delta W_{\rm ut} \;=\; p_{\rm ut}\, A_{\rm ut} {\rm v}_{\rm ut}\delta t \;=\; p_{\rm ut} v_{\rm ut}\, \delta m_{\rm ut}.$$

Vid inloppet verkar fluiden i kontrollvolymen med en kraft, $F = p_{\rm in} A_{\rm in}$ riktad *uppströms* medan angreppspunkten flyttar sig en sträcka $\delta x_{\rm in} = {\rm v}_{\rm in}\delta t$ *nedströms* så

$$\delta W_{\rm in} \;=\; -\, p_{\rm in} A_{\rm in}\, \delta x_{\rm in} \;=\; -\, p_{\rm in} A_{\rm in}\, {\rm v}_{\rm in}\delta t \;=\; -\, p_{\rm in} v_{\rm in}\, \delta m_{\rm in}.$$

Det positiva arbetet utförs av uppströmsfluiden som trycker fluiden i det slutna systemet in i kontrollvolymen.

Den första huvudsatsen för det slutna systemet ger,

$$ {\rm d}E_{\rm slutet} \;=\; \delta Q \,-\, \delta W,$$

där,

$$\begin{aligned} {\rm d}E_{\rm slutet} \;&=\; \Big(E_{\rm CV}(t+\delta t) \,+\, \delta E_{\rm ut}\Big) \,-\, \Big(E_{\rm CV}(t) \,+\, \delta E_{\rm in}\Big) \\ \delta Q \;&=\; \dot{Q}\, \delta t \\ \text{och} \qquad \delta W \;&=\; \delta W_{\rm in} \,+\, \dot{W}_{\rm axel}\, \delta t \,+\, \delta W_{\rm ut}. \end{aligned}$$

Sammanlagt,

$$E_{\rm CV}(t+\delta t) \,-\, E_{\rm CV}(t) \;=\; \delta E_{\rm in} \,-\, \delta W_{\rm in} \,-\, \delta E_{\rm ut} \,-\, \delta W_{\rm ut} \,+\, \dot{Q}\, \delta t \,-\, \dot{W}_{\rm axel}\, \delta t,$$

där,

$$\delta E_{\rm in} \;-\; \delta W_{\rm in} \;=\; \Big(u_{\rm in} + \tfrac{1}{2}{\rm v}_{\rm in}^2 + g z_{\rm in} \;+\; p_{\rm in} v_{\rm in}\Big)\; \delta m_{\rm in}\,,$$

där,

$$\delta E_{\rm ut} \;-\; \delta W_{\rm ut} \;=\; \Big(u_{\rm ut} + \tfrac{1}{2}{\rm v}_{\rm ut}^2 + g z_{\rm ut} \;+\; p_{\rm ut} v_{\rm in}\Big)\; \delta m_{\rm ut}\,.$$

I gränsen $\delta t \to 0$ fås nu,

$$\begin{aligned}\frac{\rm d}{{\rm d}t}\, E_{\rm CV} \;&=\; \Big(u_{\rm in} + \tfrac{1}{2}{\rm v}_{\rm in}^2 + g z_{\rm in} + p_{\rm in} v_{\rm in}\Big)\, \dot m_{\rm in} \\ &\quad -\; \Big(u_{\rm ut} + \tfrac{1}{2}{\rm v}_{\rm ut}^2 + g z_{\rm ut} \;+\; p_{\rm ut} v_{\rm in}\Big)\, \dot m_{\rm ut} \;+\; \dot Q \;-\; \dot W_{\rm axel}\,. \qquad (13)\end{aligned}$$

(Ekv (13) är mer generell här än i sammanfattningen Termo T konc.)

Fluidens intensiva tillståndsfunktioner förekommer i ekv (13) enbart i kombinationen $u + pv$, d v s entalpi, h, som definerades i ekv (10), så vi kan skriva,

$$\frac{\rm d}{{\rm d}t}\, E_{\rm CV} \;=\; =\; \Big(h_{\rm in} + \tfrac{1}{2}{\rm v}_{\rm in}^2 + g z_{\rm in}\Big)\, \dot m_{\rm in} \;-\; \Big(h_{\rm ut} + \tfrac{1}{2}{\rm v}_{\rm ut}^2 + g z_{\rm ut}\Big)\, \dot m_{\rm ut} \;+\; \dot Q \;-\; \dot W_{\rm axel}\,.$$

Denna ekvation är det mest generella uttrycket för den första huvudsatsen applicerad på ett öppet system med ett inlopp och ett utlopp.

Stationära förhållanden: När $m_{\rm CV}$ är konstant ger masskonservering,

$$\frac{\rm d}{{\rm d}t}\, m_{\rm CV} \;=\; 0 \;=\; \dot m_{\rm in} \;-\; \dot m_{\rm ut} \quad\to\quad \dot m_{\rm ut} \;=\; \dot m_{\rm in}\,,$$

så vi kan skriva,

$$\dot m \;=\; \dot m_{\rm in} \;=\; \dot m_{\rm ut}\,.$$

När $E_{\rm CV}$ är konstant kan vi nu skriva ekvationen ovan för $\frac{\rm d}{{\rm d}t}\, E_{\rm CV}$ i formen,

$$\dot m \Delta\Big(h \;+\; \tfrac{1}{2}{\rm v}^2 \;+\; g z\Big) \;=\; \dot Q \;-\; \dot W_{\rm axel}\,,$$

där,

$$\Delta h \;=\; h_{\rm ut} \;-\; h_{\rm in} \qquad {\rm o\ s\ v.}$$

Eftersom $\dot m_{\rm in} = \dot m_{\rm ut}$, kan vi även definera det specifika värmet, q, och det specifika axelarbetet, $w_{\rm axel}$, genom,

$$\dot Q \;=\; \dot m q \qquad {\rm och} \qquad \dot W_{\rm axel} \;=\; \dot m w_{\rm axel}\,,$$

och slutligen skriva energibudgeten i formen,

$$\Delta\Big(h \;+\; \tfrac{1}{2}{\rm v}^2 \;+\; g z\Big) \;=\; q \;-\; w_{\rm axel}\,. \qquad (14)$$

Genom att jämföra ekv (14) med ekv (1), eller ekv (3), kan man påstå att entalpi, h, spelar den roll i energibudgeten för öppna system som inre energi, u, spelar i energibudgeten för slutna system, åtminstone beräkningsmässigt.

Strömning och energi: Arbete utfört mot strömningsmotståndet, d v s väggfriktionen, bidrar inte explicit till ekv (13) och ekv (14) eftersom strömningshastigheten är noll precis vid väggen, s k vidhäftning, och det är där väggskjuvspänningarna verkar. De s k strömningsförlusterna blir dock tydliga om ekv (13) och (14) delas in i dels en mekanisk del och dels en termisk eller inre del.

Newtons andra lag ($ma = F$) för en fluidpartikel som påverkas av tryck och viskös spänning ger en allmän rörelseekvation för strömning — jämför Eulers ekvation eller kraftbalansen, $0 = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}r}$, i fullt utvecklad strömning i ett rör. När en sådan rörelseekvation multipliceras med strömningshastigheten erhålls en differentialekvation för rörelseenergin och genom att integrera denna ekvation över kontrollvolymen erhålls en energibudget för den mekaniska energin i det öppna systemet. Till exempel leder Eulers ekvation för stationär strömrörsströmning,

$$\varrho \mathrm{v} \frac{\mathrm{d}\mathrm{v}}{\mathrm{d}x} \;=\; -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \;-\; \varrho g \, \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x} \,,$$

till,

$$\Delta \left(\frac{1}{\varrho} p \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2 \;+\; gz \right) \;=\; -\, w_{\mathrm{kompr}} \,,$$

där w_{kompr} betecknar en omvandling av mekanisk energi, främst rörelseenergi, till inre energi genom kompressionsarbete, d v s inre p-v–arbete. I inkompressibel strömning är $w_{\mathrm{kompr}} = 0$ och ekvationen reduceras till Bernoullis lag, (15). Ytterligare ett exempel ges av kraftbalansen för fullt utvecklad inkompressibel rörströmning,

$$0 \;=\; -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \;+\; \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}r} \,,$$

som leder till,

$$\Delta \left(\frac{1}{\varrho} p \right) \;=\; -\, w_{\mathrm{diss}} \,,$$

där w_{diss} betecknar en omvandling av mekanisk energi, främst rörelseenergi, till inre energi genom arbete utfört mot inre friktion, s k viskös dissipation. Jämför ekv (2.28) eller (2.31) i *Incompressible and Viscous Flow* av Arne Karlsson.

Exemplen ovan är två specialfall. Den generella ekvationen för den mekaniska energin i stationär strömrörsströmning är,

$$\Delta \big(pv \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2 \;+\; gz \big) \;=\; -\, w_{\mathrm{axel}} \;-\; w_{\mathrm{inre}} \,.$$

där $w_{\mathrm{inre}} = w_{\mathrm{kompr}} + w_{\mathrm{diss}}$ betecknar omvandlingen av mekanisk energi, främst rörelseenergi, till inre energi eller 'värme'. Denna omvandling består dels av kompressions– och expansionsarbete, d v s inre p-v–arbete, dels av arbete utfört mot inre friktion, s k viskös dissipation.

Nu kan en motsvarande ekvation för den inre energin erhållas genom att subtrahera denna ekvation för den mekaniska energin från ekv (14) för den totala energin;

$$\Delta u \;=\; q \;+\; w_{\mathrm{inre}} \,.$$

(Ekv (10) ger $u = h - pv$.) Den inre energin kan få tillskott dels genom värmeöverföring till systemet, q, dels genom omvandling av mekanisk energi till inre energi, w_{inre}.

1.5.1 Inkompressibel strömning

I inkompressibel strömning kan den strömmande fluiden modelleras som inkompressibel materie, avs 2.1.2, så

$$\mathrm{d}h \;=\; c_v \mathrm{d}T + v\mathrm{d}p \;=\; c_v \mathrm{d}T + \frac{1}{\varrho}\mathrm{d}p,$$

enligt ekv (53). Med siktet inställt på Bernoullis lag kan vi skriva den generella energibudgeten, ekv (14), i formen,

$$\Delta\left(\frac{1}{\varrho}p \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2 \;+\; gz\right) \;=\; -\,c_v\Delta T \;+\; q \;-\; w_{\text{axel}}\,,$$

om c_v kan antas vara konstant över det aktuella temperaturintervallet. Temperaturhöjningen, ΔT, värmeförluster, $-q$, och utfört arbete, w_{axel}, innebär 'förluster' i strömningen i olika meningar — jämför avs 2.5 i *Incompressible and Viscous Flow* av Arne Karlsson. Dessa förluster kan vi analysera lite närmare genom att dela in energin i inre energi och mekanisk energi följande avsnittet 'Strömning och energi' ovan.

I inkompressibel strömning, utan värmeöverföring, är masstätheten konstant, d v s $v = 1/\varrho =$ konstant. Därmed sker ingen kompression eller expansion och omvandlingen av rörelseenergi till inre energi sker enbart genom viskös dissipation, $w_{\text{inre}} = w_{\text{diss}}$. Ekvationen för den mekaniska energin kan nu skrivas,

$$\Delta\Big(pv \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2 \;+\; gz\Big) \;=\; \Delta\left(\frac{1}{\varrho}p \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2 \;+\; gz\right) \;=\; -\,w_{\text{axel}} \;-\; w_{\text{diss}}\,.$$

I högerledet betecknar w_{diss} 'energiförluster per enhetsmassa' i systemet — jämför avs 2.5 i *Incompressible and Viscous Flow* av Arne Karlsson. Till exempel ges den (specifika) viskösa dissipationen i fullt utvecklad inkompressibel strömning i ett rör med längd l och diameter d av,

$$w_{\text{diss}} \;=\; \frac{4fl}{d}\cdot\tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2,$$

där f är friktionsfaktorn och $\frac{1}{2}\mathrm{v}^2$ är det specifika dynamiska trycket (eller hur?).

För friktionsfri, d v s ideal, strömning, i ett stationärt strömrör, erhålls nu,

$$\Delta\left(\frac{1}{\varrho}p \;+\; \tfrac{1}{2}\mathrm{v}^2 \;+\; gz\right) \;=\; 0, \tag{15}$$

d v s den s k energiformen av Bernoullis lag. Analysen i detta avsnitt har implicit gällt ett strömrör i strömrörsströmning och därmed gäller Bernoullis lag, ekv (15), längs en strömlinje.

Ekvationen för den inre energin i inkompressibel strömning kan skrivas,

$$c_v\Delta T \;=\; \Delta u \;=\;\; q \;+\; w_{\text{diss}} \;\;=\;\; w_{\text{diss}} \;-\; (-q)\,.$$

D v s temperaturen höjs av viskös dissipation, $w_{\text{diss}} > 0$, men kan förbli konstant om värmeförluster, $-q$, är tillräckligt stora. Inverkan av denna eventuella uppvärmning på masstätheten kan oftast försummas.

1.6 Den andra huvudsatsen

Den första huvudsatsen hävdar energins oförstörbarhet och lägger en grund till beskrivningen av överföring och omvandling av energi. HS1 säger däremot ingenting om riktningen hos dessa olika överförings- och omvandlingsprocesser. Det är emellertid en allmän mänsklig erfarenhet och insikt att många olika processer har naturliga riktningar och den andra huvudsatsen ger en stringent formulering till denna insikt. HS2 har fått ett antal till synes olika formuleringar och den leder till ett antal olika betydelsefulla resultat — se avs 1.7, 1.8, & 1.9 nedan.

Clausius (1850) formulerade HS2 så här;

> Ingen kretsprocess är möjlig i vilken överföring av värme från en kallare till en varmare kropp är det enda som sker.

Som sagt är termodynamikens huvudsatser stringenta formuleringar av allmän mänsklig erfarenhet och förståelse.

Följande Kelvin (1851) formulerade Planck (1927) HS2 så här;

> Ingen kretsprocess är möjlig i vilken allt tillfört värme omvandlas slutligen till arbete.

(Sånt är livet!)

En analys baserad på generella värmemotorer (avs 1.7) visar att de två formuleringarna av HS2 ovan är helt ekvivalenta.

Bevis Beviset har två delar. Den ena är att visa att om Clausius formulering av den andra huvudsatsen inte gäller kan inte heller Planks formulering följande Kelvin gälla. D v s om HS2 enligt Kelvin och Planck gäller måsta HS2 enligt Clausis också gälla. Den andra delen av beviset är tvärtom. Vi visar att om Planks formulering av den andra huvudsatsen inte gäller kan inte heller Clausius formulering gälla. D v s om HS2 enligt Clausius gäller måste HS2 enligt Kelvin och Planck också gälla.

Del 1: Om Clausius formulering av den andra huvudsatsen inte gäller finns det ett system som för värme från en kallare kropp till en varmare utan en arbetsinsats. Låt Q vara det värme som förs från den kallare till den varmare kroppen. Nu sätter vi in en värmemotor (se avs 1.7) som arbetar mellan samma två kroppar och som lämnar ifrån sig $Q_{\text{ut}} = Q$ till den kallare kroppen. Se figur 3 tillhörande denna lunta eller figur 5.2 i kursboken.

Betrakta det sammansatta systemet bestående av systemet som bryter mot Clausius formulering av den andra huvudsatsen tillsammans med den insatta värmemotorn. Detta sammansatta system tar in värme

$$Q_{\text{in}} - Q = W + Q_{\text{ut}} - Q = W > 0$$

och utför arbete W men lämnar inte ifrån sig spillvärme eftersom $Q_{\text{ut}} - Q = 0$. (Detta blir ännu tydligare om vi 'kortslutar' den kalla kroppen.) Systemet bryter mot Plancks formulering av den andra huvudsatsen, vilket är precis det som skulle bevisas i den första delen av beviset.

Del 2: Om Plancks formulering av den andra huvudsatsen inte gäller finns det en 'supermotor' som tar värme, Q_{in}, från någon kropp eller värmemagasin och omvandlar det helt och hållet till arbete, $W = Q_{\text{in}}$. Nu låter vi detta värme driva en värmepump (se avs 1.7.1) som för värme från en kallare kropp till den kropp som supermotorn utnyttjar. Se figur 4 tillhörande denna lunta.

Betrakta det sammansatta systemet bestående av systemet som bryter mot Plancks formulering av den andra huvudsatsen tillsammans med den insatta värmepumpen. Detta sammansatta system tar in värme $Q_{\text{kall}} > 0$ från den kalla kroppen och lämnar ifrån sig värme

$$Q_{\text{varm}} - Q_{\text{in}} = Q_{\text{varm}} - W = Q_{\text{kall}} > 0$$

till den varmare kroppen utan att arbete behöver 'tillföras'. Systemet bryter mot Clausius formulering av den andra huvudsatsen, vilket är precis det som skulle bevisas i den andra delen av beviset.

Nu är det fullständiga beviset klart. Den ena formuleringen medför den andra och tvärtom.

Generellt och övergripande kan man påstå att HS2 hävdar att allt utnyttjande av energi som resurs leder till en försämring av dess användbarhet. Detta leder till begreppet *exergi* som används för att analysera energiomvandlings- och resursförbrukande processer. Se avs 1.11.

1.7 Värmemotorer och verkningsgrader

Den generella värmemotorn representerar ångmaskiner och förbränningsmotorer, såsom bil- och flygmotorer. Den omvandlar energi i form av överfört värme till energi i form av utfört arbete. När den körs åt andra hållet motsvarar den kylprocesser och värmepumpar som kräver arbete för att kunna åstadkomma värmeöverföring. Carnot insåg i början av 1800-talet att en värmemotor alltid arbetar mellan två värmemagasin, ett varmt och ett kallt, samt att den alltid avger 'spillvärme' till det kalla magasinet.

Teoretisk analys använder oftast idealiserade värmemagasin, som har så stort värmekapacitet att ändlig värmeöverföring medför en försumbar temperaturändring.

Energibudgeten (HS1) för en värmemotor är,

$$0 = Q_{\text{in}} - Q_{\text{ut}} - W \qquad \Rightarrow \qquad Q_{\text{in}} = W + Q_{\text{ut}} \tag{16}$$

Här är Q_{in} värme överfört från det varma värmemagasinet till systemet, medan Q_{ut} är värme överfört från systemet till det kalla värmemagasinet. W är arbete utfört av systemet vilket överensstämmer med den övergripande teckenkonventionen. Se figur 5 tillhörande denna lunta eller figur 2.15a i kursboken.

Den termiska *verkningsgraden* för en värmemotor, eller kretsprocess, är definerad som:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in}}} = \frac{W_{\text{ut,netto}}}{Q_{\text{in}}}. \tag{17}$$

Alla 'prestationstal', s k godhetstal, har samma generell struktur,

$$\frac{\text{vad man vill ha}}{\text{vad det kostar}}.$$

Se även definitionerna av köldfaktorn i ekv (21) och av värmefaktorn i ekv (23) i avs 1.7.1 nedan.

Carnots följdsats En viktig följd av den andra huvudsatsen gäller optimala motorer och maximala verkningsgrader:

> Ingen värmemotor som arbetar mellan två givna temperaturer, eller värmemagasin, kan vara effektivare än en reversibel värmemotor som arbetar mellan samma temperaturer eller värmemagasin.

Matematiskt uttryckt,

$$\eta \;\leq\; \eta_{\rm rev} \;=\; \eta_{\rm max} \qquad \text{eller} \qquad \eta_{\rm optimal} \;=\; \eta_{\rm rev}\,. \tag{18}$$

Följden av HS2 ovan kallas ibland Carnots följdsats men Carnot formulerade den ca 1830, ett tiotal år innan Clausius och Kelvin formulerade själva HS2.

Bevis Beviset kan baseras på antingen den ena eller den andra formuleringen av den andra huvudsatsen och för författaren av denna lunta ligger det närmast till hands att använda Clausius formulering. Båda bevis ges dock här.

Först beviset som baseras på Clausius formulering av den andra huvudsatsen: Betrakta en godtycklig värmemotor som arbetar mellan två givna temperaturer eller värmemagasin och låter den driver en reversibel värmemotor reverserat, d v s som en värmepump, mellan samma två värmemagasin så att $W_{\rm rev} = -W_{\rm motor} = -W$. Se figur 6 tillhörande denna lunta.

Det sammansatta systemet, bestående av den godtyckliga värmemotorn tillsammans med den reversibla värmemotorn, utför inget arbete, varken positivt eller negativt, så Clausis formulering av den andra huvudsatsen kräver att netto–överföringen av värme sker från det varma till det kalla magasinet,

$$Q_{\rm motor,in} \;-\; Q_{\rm rev,varm} \;=\; Q_{\rm motor,ut} \;-\; Q_{\rm rev,kall} \;\geq\; 0.$$

Eftersom det är verkningsgraden, ekv (17), som vi är intresserade av fokuserar vi på den första olikheten. För den godtyckliga motorn,

$$Q_{\rm motor,in} \;=\; \frac{W}{\eta}\,,$$

medan för den reversibla motorn,

$$-Q_{\rm rev,varm} \;=\; \frac{-W}{\eta_{\rm rev}} \quad\to\quad Q_{\rm rev,varm} \;=\; \frac{W}{\eta_{\rm rev}}\,.$$

(Begreppet 'reversibel värmemotor' är verkligen så kraftfullt!) Nu,

$$\begin{aligned} \text{HS2 enl. Clausius} \quad &\to \quad Q_{\rm motor,in} \;-\; Q_{\rm rev,varm} \;\geq\; 0 \\ &\to \quad \frac{W}{\eta} \;-\; \frac{W}{\eta_{\rm rev}} \;\geq\; 0 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \quad \frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta_{\rm rev}} \geq 0$$

$$\rightarrow \quad \eta_{\rm rev} - \eta \geq 0 \quad \rightarrow \quad \eta \leq \eta_{\rm rev}\,.$$

V.S.B.

Plancks formulering av den andra huvudsatsen kan förstås också användas för att bevisa Carnots följdsats. Betrakta en godtycklig värmemotor som arbetar mellan två givna temperaturer eller värmemagasin och låter återigen en reversibel värmemotor drivas reverserat, d v s som en värmepump, mellan samma två värmemagasin. I detta bevis låter vi den reversibla värmemotorn för lika mycket värme till det varma magasinet som den godtyckliga motorn för därifrån, $Q_{\rm rev,varm} = Q_{\rm motor,in}$. Man kan säga att vi har 'kortslutat' det varma värmemagasinet. Vi väljer att kortsluta det varma magasinet, och inte det kalla, eftersom vi är intresserade av just η, ekv (17). Se figur 7 tillhörande denna lunta eller figur 5.5 i kursboken.

Det sammansatta systemet, bestående av den godtyckliga värmemotorn tillsammans med den reversibla värmemotorn, tar in värme $Q_{\rm motor,in} - Q_{\rm rev,varm}$ från ett enda värmemagasin, det varma, och 'utför' arbete $W_{\rm motor} - W_{\rm rev}$. Plancks formulering av den andra huvudsatsen kräver,

$$W_{\rm motor} - W_{\rm rev} \leq 0,$$

d v s att egentligen utförs inget arbete alls av det sammansatta systemet utan det tillförs. Enligt definitionen,

$$W_{\rm motor} = \eta Q_{\rm motor,in}\,,$$

medan för den reversibla motorn,

$$-W_{\rm rev} = \eta_{\rm rev} \times (-Q_{\rm rev,varm}) \quad \rightarrow \quad W_{\rm rev} = \eta_{\rm rev} Q_{\rm rev,varm}\,.$$

Nu,

$$\begin{aligned} \text{HS2 enl. Kelvin o Planck} \quad &\rightarrow \quad W_{\rm motor} - W_{\rm rev} \leq 0 \\ &\rightarrow \quad \eta Q_{\rm motor,in} - \eta_{\rm rev} Q_{\rm rev,varm} \leq 0 \\ &\rightarrow \quad \eta - \eta_{\rm rev} \leq 0 \quad \rightarrow \quad \eta \leq \eta_{\rm rev}\,. \end{aligned}$$

V.S.B.

Det är implicit i Carnots följdsats att alla reversibla värmemotorer har samma verkningsgrad som kan därmed enbart bero på de två värmemagasin som de arbetar emellan. Carnots sats är därmed en grundsten i den axiomatiska uppbyggnaden av det makroskopiska temperaturbegreppet, avs 1.8. I termer av just termodynamisk temperatur, T, och med hjälp av energibudgeten, ekv (16), fås nu,

$$\eta_{\rm rev} = \frac{W_{\rm rev}}{Q_{\rm in,rev}} = \frac{Q_{\rm in,rev} - Q_{\rm ut,rev}}{Q_{\rm in,rev}} = 1 - \frac{Q_{\rm ut,rev}}{Q_{\rm in,rev}} = 1 - \frac{T_{\rm låg}}{T_{\rm hög}}\,. \qquad (19)$$

Notera att $\eta_{\rm rev} < 1$ så att, m h a ekv (18), $\eta < 1$ för alla värmemotorer. Värme går alltid till spillo när det omvandlas till arbete.

1.7.1 Kylning och värmepumpar

Energibudgeten (HS1) för kylprocesser och värmepumpar är,

$$0 \;=\; Q_{\text{kall}} \;-\; Q_{\text{varm}} \;+\; W_{\text{in}} \tag{20}$$

där Q_{kall} är värme överfört från det kalla värmemagasinet till systemet, Q_{varm} är värme överfört från systemet till det varma värmemagasinet, och W_{in} är arbete utfört på systemet. T ex betecknas den eleffekt som driver ett kylskåp med $\dot{W}_{\text{in}}$. Se figur 8 tillhörande denna lunta eller figur 2.15b i kursboken.

Kylprocesser För en kylprocess, som t ex ett kylskåp, motsvaras 'vad man vill ha' av det värme, Q_{kall}, som förs från det kalla värmemagasinet medan 'vad det kostar' är det arbete, W_{in}, som utförs på systemet så det relevanta prestationstalet är *köldfaktorn*, β, definerad av,

$$\beta \;=\; \frac{\text{bortfört värme}}{\text{erfordrat arbete}} \;=\; \frac{Q_{\text{kall}}}{W_{\text{in}}}\,. \tag{21}$$

Det följer från den andra huvudsatsen att

> Ingen kylprocess som drivs mellan två givna temperaturer, eller värmemagasin, kan vara effektivare, d v s ha ett högre värde på β, än en reversibel värmemotor som drivs reverserat mellan samma temperaturer eller värmemagasin.

Den reversibla värmemotorn tillförs arbete och åstadkommer värmeöverföring.

Bevis Betrakta en godtycklig kylprocess som arbetar mellan två givna temperaturer eller värmemagasin. För omväxlingens eller fullständighetens skull används formuleringen följande Kelvin och Planck för att bevisa $\beta \leq \beta_{\text{rev}}$ här medan Clausius formulering används i samband med värmepumpar nedan. Således låter vi en reversibel motor arbetar mellan samma två värmemagasin som kylprocessen och 'kortslutar' det kalla magasinet genom att låta,

$$Q_{\text{kall}} \;=\; Q_{\text{motor,ut}}\,.$$

Vi väljer att kortsluta det kalla magasinet, och inte det varma, eftersom vi är intresserade av β, ekv (21). Se figur 9 tillhörande denna lunta eller figur 5.7 i kursboken (som innehåller ett tryckfel).

Det sammansatta systemet, bestående av kylprocessen tillsammans med värmemotorn, 'tar in' värme $Q_{\text{motor,in}} - Q_{\text{varm}}$ från ett enda värmemagasin, det varma, och 'utför' arbete $W_{\text{motor}} - W_{\text{in}}$. Plancks formulering av den andra huvdsatsen kräver,

$$W_{\text{motor}} \;-\; W_{\text{in}} \;\leq\; 0.$$

Enligt definitionen,

$$W_{\text{in}} \;=\; \frac{Q_{\text{kall}}}{\beta}\,,$$

medan för den reversibla motorn,

$$-W_{\text{motor}} \;=\; \frac{-Q_{\text{kall}}}{\beta_{\text{rev}}} \quad\rightarrow\quad W_{\text{motor}} \;=\; \frac{Q_{\text{kall}}}{\beta_{\text{rev}}}\,,$$

Nu,

$$\begin{aligned}
\text{HS2 enl. Kelvin o Planck} \quad &\rightarrow \quad W_{\text{motor}} \,-\, W_{\text{in}} \;\leq\; 0 \\
&\rightarrow \quad \frac{Q_{\text{kall}}}{\beta_{\text{rev}}} \,-\, \frac{Q_{\text{kall}}}{\beta} \;\leq\; 0 \\
&\rightarrow \quad \frac{1}{\beta_{\text{rev}}} \,-\, \frac{1}{\beta} \;\leq\; 0 \\
&\rightarrow \quad \beta \,-\, \beta_{\text{rev}} \;\leq\; 0 \quad\rightarrow\quad \beta \;\leq\; \beta_{\text{rev}}\,.
\end{aligned}$$

V.S.B.

Beviset baserat på Clausius formulering av den andra huvudsatsen lämnas som en övning.

I termer av termodynamisk temperatur, avs 1.8.1, får β det optimala värdet,

$$\beta_{\text{rev}} \;=\; \frac{Q_{\text{kall,rev}}}{W_{\text{in,rev}}} \;=\; \frac{Q_{\text{kall,rev}}}{Q_{\text{varm,rev}} - Q_{\text{kall,rev}}} \;=\; \frac{T_{\text{låg}}}{T_{\text{hög}} - T_{\text{låg}}}\,. \tag{22}$$

Värmepumpar För en värmepump motsvaras 'vad man vill ha' av det värme, Q_{varm}, som förs till det varma värmemagasinet medan 'vad det kostar' är det arbete, W_{in}, som utförs på systemet så det relevanta prestationstalet är *värmefaktorn*, γ, definerad av,

$$\gamma \;=\; \frac{\text{tillfört värme}}{\text{erfordrat arbete}} \;=\; \frac{Q_{\text{varm}}}{W_{\text{in}}}\,. \tag{23}$$

Det följer från den andra huvudsatsen att

> Ingen värmepump som drivs mellan två givna temperaturer, eller värmemagasin, kan vara effektivare, d v s ha ett högre värde på γ, än en reversibel värmemotor som drivs reverserat mellan samma temperaturer eller värmemagasin.

Den reversibla värmemotorn tillförs arbete och åstadkommer värmeöverföring.

Bevis Betrakta en godtycklig värmepump som arbetar mellan två givna temperaturer eller värmemagasin. Beviset baseras på den ena eller den andra formuleringen av den andra huvudsatsen. Formuleringen följande Kelvin och Planck användes för att bevisa $\beta \leq \beta_{\text{rev}}$ ovan så Clausius formulering används för att bevisa $\gamma \leq \gamma_{\text{rev}}$ här. Således låter vi värmepumpen drivas av en reversibel motor som arbetar mellan samma två värmemagasin som kylprocessen, d v s $W_{\text{in}} = W_{\text{motor}} = W$. Se figur 10 tillhörande denna lunta.

Det sammansatta systemet, bestående av värmepumpen tillsammans med värmemotorn, utför inget arbete, varken positivt eller negativt, så Clausis formulering av den andra huvdsatsen kräver att netto–överföringen av värme sker från det varma till det kalla magasinet,

$$Q_{\text{motor,in}} - Q_{\text{varm}} = Q_{\text{motor,ut}} - Q_{\text{kall}} \geq 0.$$

Eftersom det är värmefaktorn, ekv (23), som vi är intresserade av fokuserar vi på den första olikheten. Enligt definitionen,

$$Q_{\text{varm}} = \gamma W_{\text{in}} = \gamma W,$$

medan för den reversibla motorn,

$$-Q_{\text{motor,in}} = \gamma_{\text{rev}} \times (-W_{\text{motor}}) \quad \rightarrow \quad Q_{\text{motor,in}} = \gamma_{\text{rev}} W.$$

Nu,

$$\begin{aligned} \text{HS2 enl. Clausius} \quad &\rightarrow \quad Q_{\text{motor,in}} - Q_{\text{varm}} \geq 0 \\ &\rightarrow \quad \gamma_{\text{rev}} W - \gamma W \geq 0 \\ &\rightarrow \quad \gamma \leq \gamma_{\text{rev}} \,. \end{aligned}$$

V.S.B.

Beviset baserat på Plancks formulering av den andra huvudsatsen lämnas som en övning.

I termer av termodynamisk temperatur, avs 1.8.1,

$$\gamma_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{varm,rev}}}{W_{\text{in,rev}}} = \frac{Q_{\text{varm,rev}}}{Q_{\text{varm,rev}} - Q_{\text{kall,rev}}} = \frac{T_{\text{hög}}}{T_{\text{hög}} - T_{\text{låg}}} \,. \tag{24}$$

1.8 HS0, HS2 och temperatur

Den s k nollte huvudsatsen är en grund för en axiomatisk, makroskopisk och generell definition av temperatur.

Först defineras *termisk jämvikt* enligt;

> Två kroppar, eller system, som är i termisk kontakt, och som båda två befinner sig i jämvikt, sägs vara i termisk jämvikt med varandra.

Det förekommer ingen värmeöverföring mellan de två kropparna och man kan säga att de har samma temperatur.

Nollte huvudsatsen (HS0);

> Om två kroppar, eller system, var för sig är i termisk jämvikt med ett tredje system då måste de också vara i termisk jämvikt med varandra.

Det tredje systemet kan vara någon sorts termometer och man kan påstå att de första två har samma temperatur, den temperatur som kan läsas av från termometern.

1.8.1 Termodynamisk temperatur

Det följer från Carnots s k följdsats till den andra huvudsatsen att alla reversibla värmemotorer har samma verkningsgrad som kan därmed enbart bero på de två värmemagasin som de arbetar emellan;

$$\eta_{\text{rev},1} \;=\; \eta_{\text{rev},2} \qquad \rightarrow \qquad \eta_{\text{rev}} \;=\; f\left(T_{\text{hög}}\,, T_{\text{låg}}\right).$$

Med hjälp av energibudgeten, ekv (20), kan vi skriva i mer generell notation,

$$\frac{Q_1}{Q_2} \;=\; f_{\text{a}}\left(T_1\,, T_2\right),$$

där $f_{\text{a}} = 1 - f$. Dimensionsanalys kräver,

$$\frac{Q_1}{Q_2} \;=\; f_{\text{b}}\left(\frac{T_1}{T_2}\right),$$

medan möjligheten att bygga en reversibel motor av två reversibla motorer med ett mellanliggande värmemagasin kräver,

$$\frac{Q_1}{Q_3} \;=\; \frac{Q_1}{Q_2}\cdot\frac{Q_2}{Q_3} \qquad \rightarrow \qquad f_{\text{b}}\left(\frac{T_1}{T_3}\right) \;=\; f_{\text{b}}\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\cdot f_{\text{b}}\left(\frac{T_2}{T_3}\right).$$

Nu väljer vi den enklaste möjligheten och definerar termodynamisk temperatur enligt,

$$\frac{T_1}{T_2} \;=\; \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{25}$$

Kom ihåg att motorn måste vara reversibel och notera att definitionen i ekv (25) förutsätter att all värmeöverföring till och från motorn sker isotermt. Man kan säga att den termodynamiska standard–termometern är en reversibel värmemotor med isoterm värmeöveföring.

Det följer nu från definitionen av termodynamisk temperatur att det finns en absolut nollpunkt;

$$Q_{\text{ut}} \;>\; 0 \quad \rightarrow \quad T_{\text{låg}} \;>\; 0 \qquad \text{d v s} \qquad Q \;\neq\; 0 \quad \rightarrow \quad T \;>\; 0.$$

Nollpunkten i Kelvinskalan sammanfaller med den absoluta nollpunkten medan vatten fryser vid 273,15 K vid atmosfärstryck, 101,33 kPa.

M h a Carnots kretsprocess, avs 3.3, kan man visa att den idealgas- temperaturskalan, d v s den temperatur som kan mätas med en idealgastermometer, sammanfaller med den termodynamiska temperaturskalan. Idealgas-temperaturskalan visar också på existensen av en absolut nollpunkt.

1.9 Entropi

Entropi ger ett kvantitativt mått på mycket av det som den andra huvudsatsen handlar om, och i synnerhet ett mått på förekomsten av icke-reversibla processer. Definitionen av entropi grundas på Clausius sats eller olikhet.

Clausius sats För en helt godtycklig kretsprocess i ett godtyckligt system,

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}} \;\leq\; 0\,, \tag{26}$$

där δQ är värme som förs till en del av systemets rand där temperaturen är T_{rand}. För en reversibel kretsprocess blir ekv (26),

$$\oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}} \;=\; 0\,. \tag{27}$$

bevis Clausius sats är extremt generell. Vi betraktar ett godtyckligt system som genomgår en godtycklig kretsprocess. Vid ett läge i kretsprocessen tar systemt in värme $\delta Q = \delta Q_{\text{syst.}}$, vid en del av sin rand där temperaturen är T_{rand}, och utför arbete $\delta W = \delta W_{\text{syst.}}$. Se figur 11 tillhörande denna lunta eller figur 6.1 i kursboken. (Obs! Både $\delta Q > 0$ och $\delta Q \leq 0$ är möjliga och både $\delta W > 0$ och $\delta W \leq 0$ är möjliga.)

Beviset baseras på den andra huvudsatsen som den har formulerats av Kelvin och Planck, sida 15. Vi inför en reversibel motor som drivs mellan det aktuella systemet och ett annat system vid den konstanta temperaturen T_0, t ex dess omgivning eller ett värmemagasin. Den reversibla motorn 'tar in' värme $\delta Q_{\text{motor,in}}$ från det andra systemet, 'utför' arbete δW_{motor} med en maximal verkningsgrad, och 'lämnar ifrån sig' värme $\delta Q_{\text{motor,ut}} = \delta Q_{\text{syst.}}$ till det aktuella systemet. Se figur 11 tillhörande denna lunta eller figur 6.1 i kursboken. Eftersom motorn är reversibel,

$$\frac{\delta Q_{\text{motor,ut}}}{\delta Q_{\text{motor,in}}} \;=\; \frac{T_{\text{rand}}}{T_0} \qquad \text{där} \quad \delta Q_{\text{motor,ut}} \;=\; \delta Q_{\text{syst.}}\,,$$

så den utför arbete,

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{motor}} \;&=\; \delta Q_{\text{motor,in}} \;-\; \delta Q_{\text{motor,ut}} \\ &=\; \left(\frac{T_0}{T_{\text{rand}}} - 1\right) \delta Q_{\text{motor,ut}} \;=\; \left(\frac{T_0}{T_{\text{rand}}} - 1\right) \delta Q_{\text{syst.}}\,. \end{aligned}$$

Beroende på tecknet på $\delta Q = \delta Q_{\text{syst.}}$ och förhållandet mellan T_{rand} och T_0 är både $\delta W_{\text{motor}} > 0$ och $\delta W_{\text{motor}} \leq 0$ möjliga.

Nu ges det totala arbete som utförs av det aktuella systemet tillsammans med den reversibla värmemotorn under en hel cykel av kretsprocessen av,

$$W_{\text{total}} \;=\; \oint \Big\{ \delta W_{\text{syst.}} + \delta W_{\text{motor}} \Big\}.$$

Plancks formulering av den andra huvudsatsen kräver $W_{\text{total}} \leq 0$ eftersom allt värme som det sammansatta systemet, bestående av det aktuella systemet tillsammans med värmemotorn, får från systemet vid T_0 omvandlas till arbete, W_{total}. Eftersom energi, E, är en tillståndsfunktion, enligt den första huvudsatsen, och $\mathrm{d}E = \delta Q - \delta W$ kan vi skriva,

$$\begin{aligned} \oint \delta W_{\text{syst.}} \;&=\; \oint \Big\{ \delta Q_{\text{syst.}} - \mathrm{d}E \Big\} \\ &=\; \oint \delta Q_{\text{syst.}} \;-\; 0 \;\;=\; \oint \delta Q. \end{aligned}$$

Det arbete som utförs per cykel kan nu skrivas,

$$W_{\text{total}} \;=\; \oint \left\{ \delta Q_{\text{syst.}} \,+\, \left(\frac{T_0}{T_{\text{rand}}} - 1 \right) \delta Q_{\text{syst.}} \right\}$$

$$=\quad \oint \frac{T_0}{T_{\text{rand}}}\, \delta Q_{\text{syst.}} \quad = \quad T_0 \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}}\,.$$

Eftersom $T_0 > 0$, enligt definitionen av termodynamisk temperatur, följer Clausis olikhet nu från den andra huvudsatsen,

$$W_{\text{total}} \,\leq\, 0 \quad \rightarrow \qquad \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}} \,\leq\, 0.$$

D v s vi har bevisat ekv (26).

Om kretsprocessen är reversibel kan den genomlöpas bakåt. Clausius olikhet ger då,

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{bak.}}}{T_{\text{rand}}} \,\leq\, 0.$$

Värmeöverföringen blir dock reverserad, $\delta Q_{\text{bak.}} = -\delta Q$ så,

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}} \;=\; -\oint \frac{\delta Q_{\text{bak.}}}{T_{\text{rand}}} \,\geq\, 0.$$

Den enda möjligheten att satisfiera denna ekvation och Clausius olikhet samtidigt är,

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}} \;=\; 0,$$

d v s ekv (27). Denna gäller enbart reversibla kretsprocesser.

Definition Följande Clausius sats ovan defineras *entropi*, S, enligt,

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{\delta Q_{\text{int.rev}}}{T}\,, \tag{28}$$

där 'int.rev' står för 'internt reversibel', avs 1.1, s 5. Med hjälp av Clausius sats, genom ekv (27), visar man att definitionen är entydig med följden att entropi är en tillståndsfunktion.

Definitionen av entropi är entydig Entropi defineras i ekv (28) vilket är helt ekvivalent med,

$$\Delta S \;=\; \int_{\text{A}} \frac{\delta Q}{T}\,,$$

där A är en internt reversibel process som för systemet från tillstånd 1 till tillstånd 2. (Tillstånden 1 och 2 är därmed jämviktstillstånd.) För att definitionen av entropi ska vara entydig måste,

$$(\Delta S)_{\text{A}} \;=\; (\Delta S)_{\text{B}}\,,$$

där B är en annan internt reversibel process som också för systemet från tillstånd 1 till tillstånd 2. Detta visas med hjälp av Clausius sats skriven för en reversibel kretsprocess, ekv (27).

Vi inleder själva beviset med att införa benämningen A′ för den internt reversibla process som för systemet från tillstånd 2 till tillstånd 1 längs samma väg som process A, d v s process A′ är process A bakåt. Notera att,

$$\delta Q_{\mathrm{A}'} \;=\; -\,\delta Q_{\mathrm{A}} \qquad \rightarrow \qquad \int_{\mathrm{A}'} \frac{\delta Q}{T} \;=\; -\int_{\mathrm{A}} \frac{\delta Q}{T}\,.$$

Den sammansatta processen A′ med B är sluten och reversibel. Clausius sats genom ekv (27) ger,

$$0 \;=\; \oint_{\mathrm{A}'\cup\mathrm{B}} \frac{\delta Q}{T} \;=\; \int_{\mathrm{A}'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\mathrm{B}} \frac{\delta Q}{T} \;=\; -\int_{\mathrm{A}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\mathrm{B}} \frac{\delta Q}{T},$$

så,

$$\int_{\mathrm{A}} \frac{\delta Q}{T} \;=\; \int_{\mathrm{B}} \frac{\delta Q}{T} \qquad \rightarrow \quad (\Delta S)_{\mathrm{A}} = (\Delta S)_{\mathrm{B}}\,.$$

Nu har vi visat att entropin är entydigt definerad.

Entropi är en tillståndsfunktion: Eftersom ändringen i entropi är oberoende av vilken internt reversibel väg som tas mellan tillstånden är entropi en tillståndsfunktion. Detta innebär bl a att vi kan skriva,

$$(\Delta S)_{12} \;=\; (\Delta S)_{\mathrm{A}} \;=\; (\Delta S)_{\mathrm{B}}\,.$$

Beräkningar av entropiändringar behöver därmed inte baseras på den aktuella processen. Man antar ofta implicit att mellan varje par av tillstånd existerar åtminstone en väg eller process som är internt reversibel.

Entropiändringar i slutna system Vi betraktar en godtycklig process, A, i ett godtyckligt system. Entropiändringen under process A ges av,

$$(\Delta S)_{\mathrm{A}} \;=\; (\Delta S)_{12} \;=\; (\Delta S)_{\mathrm{R}} \;=\; \int_{\mathrm{R}} \frac{\delta Q}{T}\,,$$

där R är en internt reversibel process som också för systemet från tillstånd 1 till tillstånd 2. Låt R′ vara den internt reversibla process som för systemet från tillstånd 2 till tillstånd 1 längs samma väg som process R. Den sammansatta processen bestående av R′ med den aktuella processen, A, är en sluten kretsprocess och Clausius olikhet, ekv (26), ger,

$$\oint_{\mathrm{A}\cup\mathrm{R}'} \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{rand}}} \;=\; \int_{\mathrm{A}} \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{rand}}} + \int_{\mathrm{R}'} \frac{\delta Q}{T} \;\leq\; 0.$$

Nu inför vi den extensiva storheten, σ_{A}, genom,

$$-\,\sigma_{\mathrm{A}} \;=\; \oint_{\mathrm{A}\cup\mathrm{R}'} \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{rand}}} \;=\; \int_{\mathrm{A}} \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{rand}}} - \int_{\mathrm{R}} \frac{\delta Q}{T} \;\leq\; 0,$$

så att,

$$\sigma_{\rm A} \;\geq\; 0.$$

I termer av $\sigma_{\rm A}$ kan vi skriva entropiändringen i formen,

$$\Delta S \;=\; \int_{\rm R} \frac{\delta Q}{T} \;\;=\;\; \int_{\rm A} \frac{\delta Q}{T_{\rm rand}} \;+\; \sigma_{\rm A},$$

där VL, ΔS, är oberoende av processen medan HL beror starkt på den aktuella processen A. Om process A är själv reversibel får vi 'likhet' i Clausius olikhet, d v s ekv (27) i stället för ekv (26), så att,

$$\sigma_{\rm rev} \;=\; 0.$$

Därmed säger vi att $\sigma_{\rm A}$ är produktionen av entropi ($\sigma_{\rm A} \geq 0$) på grund av icke-reversibla delprocesser ($\sigma_{\rm rev} = 0$) under process A.

Under oändligt korta processer är ändringen i entropi,

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{\delta Q}{T} \;+\; \delta\sigma\,, \tag{29}$$

där,

$$\delta\sigma \;\geq\; 0 \qquad \text{medan} \qquad \delta\sigma_{\rm rev} \;=\; 0\,. \tag{30}$$

Ändringen i entropi får bidrag från, 1, överföring i samband med värmeöverföring, och, 2, produktion i inre irreversibiliteter, $\delta\sigma$.

Under en adiabatisk process, $\delta Q = 0$, och ändringen i entropi blir,

$$(\Delta S)_{\rm ad} \;=\; 0 \;+\; \sigma_{\rm A} \;\geq\; 0,$$

d v s entropin kan omöjligen minska. Detta gäller, t ex, under alla processer i isolerade system.

Under en reversibel adiabatisk process,

$$(\Delta S)_{\rm rev,ad} \;=\; 0 \;+\; \sigma_{\rm rev} \;=\; 0,$$

d v s entropin är konstant under reversibla adiabatiska processer. Sådana processer brukar kallas just isentropa.

Universum är ett (triviellt) isolerat system, och (helt) reversibla processer förekommer inte, så $\mathrm{d}S_{\rm univ.} > 0$ under alla processer. Det kan ge lite mer insikt om vi tittar på $\mathrm{d}S_{\rm univ.}$ under en viss process i ett visst system;

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S_{\rm univ.} \;&=\; \mathrm{d}S_{\rm (syst)} \;+\; \mathrm{d}S_{\rm omg.} \\
&=\; \frac{\delta Q_{\rm (syst)}}{T_{\rm rand}} + \sigma_{\rm (syst)} \;+\; \frac{\delta Q_{\rm omg.}}{T_{\rm rand}} + \sigma_{\rm omg.} \\
&=\; \frac{\delta Q_{\rm (syst)}}{T_{\rm rand}} + \sigma_{\rm (syst)} \;+\; \frac{-\delta Q_{\rm (syst)}}{T_{\rm rand}} + \sigma_{\rm omg.} \\
&=\; \delta\sigma_{\rm (syst)} \;+\; \delta\sigma_{\rm omg.} \;=\; \delta\sigma_{\rm univ.} \;\geq\; 0\,.
\end{aligned} \tag{31}$$

Likhet i detta uttryck är generellt sett otänkbart eftersom det skulle förutsätta att processen är (helt) reversibel. Se sida 5.

Ekv (31), $\mathrm{d}S_{\text{univ.}} > 0$, brukar sägas leda till 'tidens pil', d v s att tiden bara går åt ett håll, vilket stämmer bra med allmän mänsklig erfarenhet och är inbyggt i formuleringarna av den andra huvudsatsen i avs 1.6.

Inom statistisk fysik kopplas entropi till begrepp som ordning, kaos och information.

1.9.1 Entropibudgeten i öppna system

Härledningen av entropibudgeten för stationär strömning genom ett öppet system bygger direkt och ganska enkelt på härledningen av energibudgeten i avs 1.5.

Vi tillämpar ekv (29) på samma mängd fluid mellan två tidspunkter, t och $t + \delta t$. Vid tiden t består detta slutna system av fluiden i kontrollvolymen plus fluiden i en längd $\delta x_{\text{in}} = \mathrm{v}_{\text{in}}\delta t$ av inloppsröret. Vid tiden $t + \delta t$ finns fluiden, det slutna systemet, i kontrollvolymen samt i en längd $\delta x_{\text{ut}} = \mathrm{v}_{\text{ut}}\delta t$ av utloppsröret. Se figur 3 tillhörande denna lunta eller figurer 4.1 och 4.3 i kursboken.

Under tidsintervallet δt strömmar fluid med massa δm_{in} in i kontrollvolymen så den entropi som strömmar in är,

$$\delta S_{\text{in}} \;=\; s_{\text{in}}\,\delta m_{\text{in}}\,.$$

Fluid med massa δm_{ut} strömmar ut ur kontrollvolymen och den entropi som strömmar ut är,

$$\delta S_{\text{ut}} \;=\; s_{\text{ut}}\,\delta m_{\text{ut}}\,.$$

Entropibudgeten, ekv (29), för det slutna systemet är,

$$\mathrm{d}S_{\text{slutet}} \;=\; \frac{\delta Q}{T_{\text{rand}}} \;+\; \delta\sigma,$$

där,

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S_{\text{slutet}} &= \Big(S_{\text{CV}}(t+\delta t) \;+\; \delta S_{\text{ut}}\Big) \;-\; \Big(S_{\text{CV}}(t) \;+\; \delta S_{\text{in}}\Big)\\
\delta Q &= \dot{Q}\,\delta t\\
\text{och}\qquad \delta\sigma &= \dot{\sigma}\,\delta t,
\end{aligned}$$

där $\dot{\sigma}$ är entropiproduktions-hastigheten i kontrollvolymen. Sammanlagt,

$$S_{\text{CV}}(t+\delta t) \;-\; S_{\text{CV}}(t) \;=\; s_{\text{in}}\,\delta m_{\text{in}} \;-\; s_{\text{ut}}\,\delta m_{\text{ut}} \;+\; \frac{\dot{Q}\,\delta t}{T_{\text{rand}}} \;+\; \dot{\sigma}\,\delta t,$$

I gränsen $\delta t \to 0$ fås nu,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,S_{\text{CV}} \;=\; s_{\text{in}}\dot{m}_{\text{in}} \;-\; s_{\text{ut}}\dot{m}_{\text{ut}} \;+\; \frac{\dot{Q}}{T_{\text{rand}}} \;+\; \dot{\sigma}\,.$$

Under stationära förhållanden, d v s när m_{CV} och S_{CV} är konstanta, kan vi skriva $\dot{m} = \dot{m}_{\text{in}} = \dot{m}_{\text{ut}}$ och $\dot{Q} = \dot{m}q$. Ekvationen ovan för $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,S_{\text{CV}}$ blir,

$$\dot{m}\,\Delta s \;=\; \dot{m}\,(s_{\text{ut}} - s_{\text{in}}) \;=\; \frac{\dot{Q}}{T_{\text{rand}}} \;+\; \dot{\sigma}\,, \tag{32}$$

eller

$$\Delta s \;=\; \frac{q}{T_{\text{rand}}} \;+\; \frac{\dot{\sigma}}{\dot{m}}\,,$$

Entropiproduktions-hastigheten, $\dot{\sigma}$, erhåller positiva bidrag från 'friktion', d v s viskösa skjuvkrafter i strömningen.

1.10 HS1 med HS2 för ett p-V–system

Införandet av begreppet entropi leder till att HS1 kan skrivas i termer av enbart tillståndsfunktioner. För en oändligt kort process ger den första huvudsatsen, genom ekv(3),

$$\mathrm{d}U \;=\; \delta Q \;-\; \delta W,$$

där δQ är värme fört till systemet och δW är arbete utfört av systemet. Under en internt reversibel process i ett p-V–system ges det utförda arbetet av, ekv(5),

$$\delta W_{\text{int.rev}} \;=\; p\,\mathrm{d}V_{\text{int.rev}}\,,$$

medan definitionen av entropi, ekv(28), ger det tillförda värmet i formen,

$$\delta Q_{\text{int.rev}} \;=\; T\,\mathrm{d}S_{\text{int.rev}}\,.$$

Det matematiska uttrycket för överfört värme får nu samma struktur som det matematiska uttrycket för utfört arbete. Om man säger att temperatur är den 'kraft' som driver värmeöverföring kan man säger att entropi är det 'rum' i vilket denna krafts angreppspunkt rör sig.

De tre ekvationerna ovan medför att energibudgeten för en internt reversibel process i ett p-V–system kan skrivas i termer av enbart tillståndsfunktioner,

$$\mathrm{d}U_{\text{int.rev}} \;=\; T\mathrm{d}S_{\text{int.rev}} \;-\; p\,\mathrm{d}V_{\text{int.rev}}\,.$$

Ändringarna i tillståndsfunktionerna U, S och V är dock oberoende av processen så,

$$\mathrm{d}U \;=\; T\mathrm{d}S \;-\; p\,\mathrm{d}V\,,$$

gäller generellt, även under processer som inte är reversibla. I termer av specifika storheter,

$$\mathrm{d}u \;=\; T\mathrm{d}s \;-\; p\,\mathrm{d}v\,. \tag{33}$$

För entalpin, ekv (10), fås,

$$\mathrm{d}h \;=\; T\mathrm{d}s \;+\; v\,\mathrm{d}p\,. \tag{34}$$

Jämförd med ekv (3) och (12) har den första huvudsatsen uttryckts i termer av enbart tillståndsfunktioner.

1.11 Exergi

Detta avsnitt presenterar några begrepp som är betydelsefulla för analysen av energiomvandling och andra industriella processer. Analysen betonar utnyttjandet och förbrukningen av resurser.

I detta avsnitt tar vi hänsyn till det faktum att den förmåga som ett system, som energikälla sedd, har att uträtta arbete, ev genom att driva en värmemotor, är beroende av dess omgivning, i synnerhet omgivningens temperatur, T_0, och tryck, p_0.

Se 'Energi och exergi' för fullständiga härledningar. Texten som återges i detta avsnitt är kopierad direkt från 'Termo T konc' så att avsnitts– och ekvationsnumreringarna förblir identiska.

1.11.1 Energikvalitet

Mekanisk energi, t ex makroskopisk rörelseenergi, sägs ha högre kvalitet är termisk energi, d v s 'värme', eftersom mekanisk energi kan i princip omvandlas till arbete till 100% medan omvandlingen av termisk energi till arbete är begränsad av $\eta_{\text{optimal}} < 1.00$, enligt avs 1.7. Man kan gå vidare och definera en kvalitetsfaktor som är 1.00 för mekanisk energi medan kvalitetsfaktorn är begränsad till $\eta_{\text{optimal}} = \eta_{\text{rev}} = 1.00 - T_0/T$ för termisk energi från ett värmemagasin med temperatur $T > T_0$. Det blir dock mer generellt att införa begreppet exergi.

1.11.2 Exergi i slutna system

Exergi är förmåga att utföra arbete. Eller mer noga uttryckt;

> Ett slutet systems exergi i en given omgivning är den teoretiskt sett maximala mängd arbete som kan utföras när systemet växelverkar med sin omgivning tills de två systemen är i jämvikt med varandra.

Exergin i ett slutet system är därmed,

$$A \;=\; (E \,-\, U_0) \,+\, p_0\,(V \,-\, V_0) \,-\, T_0\,(S \,-\, S_0)\,, \tag{35}$$

där E, V, och S är systemets (totala) energi, volym och entropi. U_0, V_0 och S_0 är de värden som systemets inre energi, volym och entropi skulle ha i det s k döda tillståndet i vilket systemet har samma temperatur, T_0, och tryck, p_0, som omgivningen.

Med utgångspunkt i uttrycket för exergi, A, i ekv (35) leder energibudgeten, ekv (1) för ΔE, och entropibudgeten, ekv (29) för $\Delta S = \int \mathrm{d}S$, till *exergibudgeten*,

$$\Delta A \;=\; \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q \;-\; W \;+\; p_0 \Delta V \;-\; T_0 \sigma. \tag{36}$$

Den sista termen, $T_0\sigma$, är destruktionen av exergi i icke-reversibla delprocesser.

1.11.3 Exergi i öppna system

Exergiflödet i strömrörsströmning in i, eller ut ur, ett öppet system ges av $\dot{m}a_{\rm f}$ där $a_{\rm f}$ är den specifika flödes– eller strömningsexergin som kan skrivas,

$$a_{\rm f} \;=\; h \,-\, h_0 \,+\, \tfrac{1}{2}{\rm v}^2 \,+\, g(z-z_0) \,-\, T_0\,(s \,-\, s_0)\,, \tag{37}$$

där h_0 och s_0 är de värden som entalpin och entropin skulle ha i det s k döda tillståndet i vilket temperaturen och trycket är lika med omgivningens temperatur, T_0, och tryck, p_0.

Med utgångspunkt i uttrycket för strömningsexergi, $a_{\rm f}$, i ekv (37) leder energibudgeten, ekv (14) för $\Delta(h + \frac{1}{2}{\rm v}^2 + gz)$, och entropibudgeten, ekv (32) för Δs, till *exergibudgeten*,

$$\Delta a_{\rm f} \;=\; \left(1 - \frac{T_0}{T_{\rm rand}}\right) q \,-\, w_{\rm axel} \,-\, \frac{T_0\dot{\sigma}}{\dot{m}}\,. \tag{38}$$

Den sista termen, $T_0\dot{\sigma}/\dot{m}$, är den specifika destruktionen av exergi i icke-reversibla delprocesser.

1.12 Avslutande sammanfattning av HS2

Avslutningsvis kan vi sammanfatta den Andra Huvudsatsens många olika utsägningar, lite löst:

Värme överförs aldrig från kallt till varmt utan en arbetsinsats.

Inte ens i teori finns det en värmemotor med verkningsgrad 1,00.

En reversibel värmemotor skulle ha den högsta möjliga verkningsgraden.

Entropi ökar hela tiden.

Exergi, d v s förmåga att utföra arbete, förbrukas.

Hade vi ägnat oss mer åt den molekylära synpunkten hade vi kunnat lägga till:

Värme sprider sig $\quad\rightarrow\quad$ värmedöden.

Oordningen bara ökar.

1.13 Matematisk teori

Detta avsnitt är på gränsen till överkurs.

1.13.1 Termodynamiska potentialer

För p-V–system definerar man fyra s k termodynamiska potentialer; inre energi, u, entalpi, h, Helmholtz funktion, ψ eller f, och Gibbs funktion, g. Alla fyra har fysikalisk dimension energi.

Inre energi har sin grund i den första huvudsatsen genom vilken den satsifierar,

$$\mathrm{d}u \;=\; T\mathrm{d}s \;-\; p\,\mathrm{d}v,$$

d v s ekv (33). Se avs 1.2 och 1.10.

Entalpi defineras genom,

$$h \;=\; u \;+\; pv,$$

d v s ekv (10), och är den energistorhet som är lämplig för analys av strömning genom öppna system. Se avs 1.4 och 1.5. Genom den första huvudsatsen satisfierar entalpi,

$$\mathrm{d}h \;=\; T\mathrm{d}s \;+\; v\,\mathrm{d}p,$$

d v s ekv (34). Ändringen i entalpi under en isobar process är därmed lika med det överförda värmet.

Entalpi, h, tas fram genom att lägga produkten pv till inre energi, u. Helt analogt kan man dra ifrån produkten Ts och på så sätt skapa Helmholtz funktion,

$$\psi \;=\; u \;-\; Ts.$$

Den första huvudsatsen, genom ekv (33), ger för Helmholtz funktion,

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\psi \;&=\; \mathrm{d}(u - Ts) \;=\; \mathrm{d}u \;-\; \mathrm{d}(Ts) \;=\; T\mathrm{d}s \;-\; p\,\mathrm{d}v \;-\; T\mathrm{d}s \;-\; s\,\mathrm{d}T \\ &=\; -s\,\mathrm{d}T \;-\; p\mathrm{d}v. \end{aligned} \tag{39}$$

Notera att denna ekvation är lika 'snygg' som ekv (33) och (34).

Slutligen kan man löpa linan ut och både lägga till pv och dra ifrån Ts:

$$\begin{aligned} g \;&=\; u \;-\; Ts \;+\; pv \\ &=\; h \;-\; Ts \;=\; \psi \;+\; pv, \end{aligned}$$

kallas Gibbs funktion. Genom den första huvudsatsen satisfierar den,

$$\mathrm{d}g \;=\; -s\,\mathrm{d}T \;+\; v\,\mathrm{d}p.$$

Även denna ekvation är lika 'snygg' som ekv (33) och (34). Produkten pv ska *läggas till* medan Ts *dras ifrån.*

Helmholtz och Gibbs funktioner spelar viktiga roller inom teoretisk fysik och fysikalisk kemi men inom kurs 5C1201 används de enbart för att ta fram Maxwells relationer.

1.13.2 Maxwells relationer

För den inre enrgin ger den första huvudsatsen, tillsammans med den andra huvudsatsen, ekvation (33), $\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v$, som indikerar att det är lämpligt att uttrycka inre energi som en funktion av entropi och volym, d v s $u(s, v)$. Flervariabelsanalys, ekv 94, ger i så fall,

$$\mathrm{d}u \;=\; \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \mathrm{d}s \;+\; \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \mathrm{d}v.$$

Jämförelse av denna ekvation med ekvation (33), $\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v$, ger,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \;=\; T \qquad \text{och} \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \;=\; -p.$$

Flervariabelsanalys ger nu,

$$\left(\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v\right)_s \;=\; \left(\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s\right)_v \qquad \rightarrow \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \;=\; -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v,$$

den första av fyra s k Maxwellrelationer för ett p-V–system. De övriga tre följer från entalpi, h, Helmholtz funktion, ψ, och Gibbs funktion, g.

För entalpi,

$$\mathrm{d}h \;=\; T\mathrm{d}s \;+\; v\mathrm{d}p \qquad \text{och} \qquad \mathrm{d}h \;=\; \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \mathrm{d}s \;+\; \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \mathrm{d}p,$$

ger

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \;=\; T \qquad \text{och} \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \;=\; v,$$

så att,

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p\right)_s \;=\; \left(\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s\right)_p \qquad \rightarrow \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \;=\; \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p.$$

För Helmholtz funktion,

$$\mathrm{d}\psi \;=\; -s\,\mathrm{d}T \;-\; p\,\mathrm{d}v \qquad \text{och} \qquad \mathrm{d}\psi \;=\; \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v,$$

ger

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v \;=\; -s \qquad \text{och} \qquad \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T \;=\; -p,$$

så att,

$$\left(\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v\right)_T \;=\; \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T\right)_v \qquad \rightarrow \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \;=\; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \qquad (40)$$

För Gibbs funktion,

$$\mathrm{d}g \;=\; -s\,\mathrm{d}T \;+\; v\,\mathrm{d}p \qquad \text{och} \qquad \mathrm{d}g \;=\; \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p,$$

ger

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \;=\; -s \qquad \text{och} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \;=\; v,$$

så att,

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p\right)_T \;=\; \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T\right)_p \qquad \rightarrow \qquad -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \;=\; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \tag{41}$$

Vi kommer att ha stor nytta av Maxwells relationer i nästa avsnitt.

1.13.3 Några generella samband

Nu har vi den teoretiska grund som behövs för att härleda några viktiga generella samband för enkla p-V–system. Dessa används bl a för att framställa tabeller för, t ex, u, h, och s, från uppmätta värden för p, v, och T.

inre energi — som en funktion av temperatur och volym, $u(T, v)$.

Analysen i avs 1.4 av värmeöverföring vid konstant volym i ett p-V–system indikerar att det är lämpligt att uttrycka inre energi som en funktion av temperatur och volym, d v s $u(T, v)$. Flervariabelsanalys, ekv 94, ger då,

$$\mathrm{d}u \;=\; \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v \;=\; c_v \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v,$$

med hjälp av ekv (9) för c_v.

Den andra partiella derivatan skrivs i termer av enbart p, v, och T med hjälp av dels den första huvudsatsen, genom ekv (33), dels den tredje Maxwellrelationen, ekv (40);

$$\begin{aligned} \mathrm{d}u \;&=\; T\mathrm{d}s \;-\; p\,\mathrm{d}v \\ \rightarrow \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \;&=\; T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \;-\; p\left(\frac{\partial v}{\partial v}\right)_T \\ &=\; T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \;-\; p \cdot 1. \end{aligned}$$

Ändringen i inre energi ges därmed av,

$$\mathrm{d}u \;=\; c_v\,\mathrm{d}T \;+\; \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right\}\mathrm{d}v, \tag{42}$$

som gäller helt generellt i ett p-V-system. Se ekv (63) och avs 1.13.4 nedan för den enklare form som detta uttryck tar i en ideal gas.

entropi — som en funktion av temperatur och volym, $s(T, v)$.

Den första huvudsatsen, genom ekv (33), ger,

$$\mathrm{d}u \;=\; T\mathrm{d}s \;-\; p\,\mathrm{d}v \qquad \rightarrow \qquad \mathrm{d}s \;=\; \frac{1}{T}\,\mathrm{d}u \;+\; \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v,$$

som tillsammans med ekv (42) ger,

$$\mathrm{d}s \;=\; \frac{c_v}{T}\,\mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}v. \tag{43}$$

Se ekv (75) för den form som detta uttryck tar i en ideal gas.

entalpi — som en funktion av temperatur och tryck, $h(T, p)$.

Analysen i avs 1.4 av värmeöverföring vid konstant tryck i ett p-V–system indikerar att det är lämpligt att uttrycka entalpi som en funktion av temperatur och tryck, d v s $h(T, p)$. Flervariabelsanalys, ekv 94, ger då,

$$\mathrm{d}h \;=\; \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \;=\; c_p \mathrm{d}T \;+\; \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p,$$

med hjälp av ekv (11) för c_p.

Den andra partiella derivatan skrivs i termer av enbart p, v, och T med hjälp av dels den första huvudsatsen, genom ekv (34), dels den fjärde Maxwellrelationen, ekv (41);

$$\begin{aligned} \mathrm{d}h \;&=\; T\mathrm{d}s \;+\; v\,\mathrm{d}p \\ \rightarrow \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \;&=\; T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \;+\; v\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T \\ &=\; -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \;+\; v \cdot 1. \end{aligned}$$

Ändringen i entalpi ges därmed av,

$$\mathrm{d}h \;=\; c_p\,\mathrm{d}T \;+\; \left\{ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\} \mathrm{d}p. \tag{44}$$

som gäller helt generellt i ett p-V-system. Se ekv (64) och avs 1.13.4 nedan för den enklare form som detta uttryck tar i en ideal gas.

entropi — som en funktion av temperatur och tryck, $s(T, p)$.

Den första huvudsatsen, genom ekv (34), ger,

$$\mathrm{d}h \;=\; T\mathrm{d}s \;+\; v\,\mathrm{d}p \qquad \rightarrow \qquad \mathrm{d}s \;=\; \frac{1}{T}\,\mathrm{d}h \;-\; \frac{v}{T}\,\mathrm{d}p,$$

som tillsammans med ekv (44) ger,

$$\mathrm{d}s \;=\; \frac{c_p}{T}\,\mathrm{d}T \;-\; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p. \tag{45}$$

Se ekv (76) för den form som detta uttryck tar i en ideal gas.

specifika värmekapaciteter — två generella relationer

Genom att subtrahera ekv (43) från ekv (45) erhålls,

$$(c_p - c_v)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} \;=\; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \;+\; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}v.$$

Nu kan man välja antingen att ta fram,

$$(c_p - c_v)\,\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_v \;=\; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \;+\; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot 0,$$

eller,

$$(c_p - c_v)\,\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p \;=\; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 0 \;+\; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .$$

Hursomhelst,

$$c_p \;-\; c_v \;=\; T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v . \tag{46}$$

Denna ekvation brukar skrivas om m h a ekv (97) i formen,

$$c_p \;-\; c_v \;=\; -\,T\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \;=\; \frac{Tv\beta^2}{\kappa},$$

där,

$$\beta \;=\; \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

är den isobara volymutvidgningskoefficienten, d v s den relativa ändringen i volym på grund av en isobar ändring i temperatur, och

$$\kappa \;=\; -\,\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

är den isoterma kompressibiliteten, d v s den relativa ändringen i volym på grund av en isoterm ändring i tryck.

När den ideala gaslagen, $pv = RT$ (62), uppfylls kan man beräkna de partiella derivatorna i högra ledet i ekv (46) och ta fram $c_p - c_v = R$, ekv (65), som gäller enbart för en ideal gas.

Kvoten $c_p/c_v = k$ spelar en viktig roll i beräkningar på ideala gaser. För att ta fram ett generellt uttryck för c_p/c_v använder man definitionen av entropi, $\delta q_{\text{int.rev.}} = T\mathrm{d}s$ (28), snarare än de generella sambanden i detta avsnitt.

$$c_v\,\mathrm{d}T_v \;=\; \delta q_v \;=\; T\mathrm{d}s_v \qquad \rightarrow \qquad c_v \;=\; T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v ,$$

tillsammans med,

$$c_p\,\mathrm{d}T_p \;=\; \delta q_p \;=\; T\mathrm{d}s_p \qquad \rightarrow \qquad c_p \;=\; T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p ,$$

ger,

$$\frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v ,$$

med hjälp av ekv (96). Inga av dessa partiella derivator förekommer inom Maxwells relationer så vi använder ekv (97);

$$\frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s .$$

En enkel kedjeregel för derivator ger nu,

$$\frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s . \tag{47}$$

Som en övning kan man uttrycka den första derivatan med hjälp av den ideala gaslagen, ekv (62), och den andra med hjälp av ekv (78) och komma fram till $c_p/c_v = k$.

1.13.4 Den ideala gaslagen och Joules lag

Den ideala gaslagen och Joules lag är helt ekvivalenta. D v s om en gas uppfyller den ideala gaslagen kommer den också att uppfylla Joules lag, och tvärtom om den uppfyller Joules lag kommer den att uppfylla den ideala gaslagen. Beviset har därmed två delar.

Del 1 en gas som uppfyller den ideala gaslagen uppfyller också Joules lag.

Om gasen uppfyller den ideala gaslagen, $pv = RT$, ekv (62), kan de partiella derivatorna i uttrycken för du och dh i ekv (42) och (44) ovan tas fram. Uttrycken för du och dh reduceras därmed till ekv (63) och (64).

För du,

$$\begin{aligned} pv = RT \quad &\rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v v = R \cdot 1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \\ &\rightarrow \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T\frac{R}{v} - p = \frac{RT - pv}{v} = 0 \\ &\rightarrow \quad \mathrm{d}u = c_v\,\mathrm{d}T + 0 \cdot \mathrm{d}v = c_v\,\mathrm{d}T. \end{aligned}$$

Motsvarande detaljer för dh lämnas som en övning.

Del 2 en gas som uppfyller Joules lag uppfyller också den ideala gaslagen.

Joules lag, avs 2.2.2, ger $\mathrm{d}u = c_v\,\mathrm{d}T$, ekv (63), som tillsammans med det generella uttrycket i ekv (42) ovan ger,

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}$$

$$\rightarrow \qquad \left(\frac{\partial}{\partial T}\ln p\right)_v \;=\; \left(\frac{\partial}{\partial T}\ln T\right)_v$$

$$\rightarrow \qquad \ln p \;=\; \ln T \;+\; f_1(v)$$

$$\rightarrow \qquad p \;=\; T f_2(v),$$

där $f_1 = \ln f_2$ är en godtycklig funktion, 'integrationskonstanten'. På samma sätt ger ekv (64) med ekv (44),

$$v \;-\; T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \;=\; 0 \quad \rightarrow \quad v \;=\; T f_4(p).$$

Tillsammans,

$$T \;=\; \frac{p}{f_2(v)} \;=\; \frac{v}{f_4(p)} \qquad \rightarrow \qquad p f_4(p) \;=\; v f_2(v)$$

$$\rightarrow \qquad f_4(p) \;=\; \frac{R}{p} \qquad \text{och} \qquad f_2(v) \;=\; \frac{R}{v}$$

$$\rightarrow \qquad pv \;=\; RT,$$

där R är en konstant vars värde inte bestäms inom denna del av teorin.

2 Materie

2.1 Fast material, vätska, och gas

Ett rent ämne kan finnas i flera olika faser; gas, vätska, samt en eller flera faser med fast form. Dessa olika möjliga faser anges av p-v-T–ytan i fasdiagrammet. Vid temperaturer högre än den kritiska temperaturen kan man inte längre skilja gasfasen och vätskefasen åt. En betraktelse av projiceringen av p-v-T–ytan på p-v–planet, eller diagrammet, visar att *den kritiska punkten* ges av;

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{med} \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \tag{48}$$

Ytterst få vanliga ämnen har kritiska tryck och temperaturer som ligger nära atmosfärstryck och vanliga inomhus– och utomhus-temperaturer.

Flera delar av p-v-T–ytan anger att två olika faser kan existera samtidigt. På en eller flera linjer i p-v-T–ytan kan t o m tre olika faser existera samtidigt. Relationen mellan antalet samexisterande faser och den geomtriska dimensionen hos den relevanta delen av p-v-T–ytan ges av *fasregeln.*

Övergång mellan olika faser, s k fasomvandling, brukar kräva överföring av värme, s k omvandlingsentalpi, $q = h_{\text{fasomv}}$.

När fasdiagrammet ritas som vanligt, med p, v och T på varsin axel, hamnar jämviktstillstånden på en yta, ett geometriskt objekt med två dimensioner. I princip skulle figuren kunna ritas i flera dimensioner, med axlar motsvarande flera tillståndsfunktioner såsom inre energi och entropi, men jämviktstillstånden skulle fortfarande hamna på en två-dimensionell yta. Detta innebär att om t ex p och v är kända är T, u och s då bestämda, åtminstone i princip. En mängd av ett rent ämne har alltså enbart två frihetsgradar. Den utgör därmed ett *enkelt* system.

En mängd av ett rent ämne kan dessutom utföra p-V–arbete genom expansion och kompression. Den utgör därmed ett enkelt p-V–system.

2.1.1 Värmekapaciteter

När värmeöverföring leder till en ändring i temperatur är det praktiskt att använda en beräkningsformel med formen $Q = C\,\Delta T$ där C är en (empirisk) värmekapacitet. Om systemet har flera frihetsgradar måste dock värmeöverförings-processen preciseras noggrannare vilket kan leda till användandet av flera värmekapaciteter. För ett enkelt system med dess två frihetsgradar, t ex, behövs generellt två värmekapaciteter.

För ett enkelt p-V–system m m defineras den specifika *värmekapaciteten* vid konstant volym genom,

$$\delta q_v = c_v \mathrm{d}T_v\,, \tag{49}$$

och den specifika *värmekapaciteten* vid konstant tryck genom,

$$\delta q_p = c_p \mathrm{d}T_p\,. \tag{50}$$

För vätskor och fast material, $c_p \approx c_v$ (54), eftersom vätskor och fast material är nära nog inkompressibla, åtminstone jämfört med gaser.

2.1.2 Inkompressibel materie

Masstätheten, $\varrho = 1/v$, hos vätskor och fast material som genomgår måttliga processer är nästan konstant, $\mathrm{d}v \approx 0$. Det är ofta praktiskt att använda den approximativa beräkningsmodellen 'inkompressibel materie' i vilken,

$$\varrho \;=\; \text{konstant} \quad \longleftrightarrow \quad v \;=\; \frac{1}{\varrho} \;=\; \text{konstant} \quad \longleftrightarrow \quad \mathrm{d}v \;=\; 0.$$

När den specifika volymen, v, hålls konstant reduceras antalet frihetsgradar hos p-v–systemet från två till ett så vi kan skriva, t ex,

$$u(T, v) \;=\; u(T).$$

Vi behöver inte heller ange 'vägen' genom tillståndsrummet, d v s p-v-T–ytan, om det är tydligt att vi använder modellen inkompressibel materie. Vi kan, t ex, helt enkelt skriva $\mathrm{d}u$ i stället för $\mathrm{d}u_v$, eller,

$$\delta q \;=\; c_v \,\mathrm{d}T, \tag{51}$$

i stället för $\delta q_v = c_v \,\mathrm{d}T_v$, ekv (49).

Den första huvudsatsen, genom ekv (7), ger,

$$\mathrm{d}u_v \;=\; \delta q_v \;-\; p\mathrm{d}v_v \;=\; c_v \mathrm{d}T_v \;-\; p \cdot 0,$$

som vi kan skriva som,

$$\mathrm{d}u \;=\; c_v \,\mathrm{d}T. \tag{52}$$

Jämför ekv (52) med det generellt giltiga uttrycket för $\mathrm{d}u$ i ekv (42).

För entalpin, $h = u + pv$ (10), erhålls,

$$h \;=\; u(T) \;+\; v \cdot p(T).$$

Den specifika volymen, $v = 1/\varrho$, är konstant så,

$$\mathrm{d}h_v \;=\; \mathrm{d}u_v \;+\; v\,\mathrm{d}p_v \;=\; c_v \mathrm{d}T_v \;+\; v\,\mathrm{d}p_v\,,$$

och vi kan skriva,

$$\mathrm{d}h \;=\; c_v \,\mathrm{d}T \;+\; v\,\mathrm{d}p. \tag{53}$$

Jämför ekv (53) med det generellt giltiga uttrycket för $\mathrm{d}h$ i ekv (44).

Vätskor och fast material är nära nog inkompressibla, åtminstone jämfört med gaser. Derivatorna,

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad \text{och} \qquad \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\,,$$

som uttrycker relativa ändringar i specifik volym orsakade av ändringar i temperatur eller tryck, är små i någon relevant mening. Därmed är högerledet litet i den generella ekvationen (46) för skillnaden $c_p - c_v$ och vi kan skriva,

$$c_p \;\simeq\; c_v \qquad = \; c, \tag{54}$$

helt enkelt. Till exempel för vatten vid atmosfärstryck och vid temperaturer mellan 0 °C och 30 °C, satisfierar den relativa skillnaden mellan värmekapaciteterna,

$$0{,}6 \times 10^{-3} \;\leq\; \frac{c_p - c_v}{c_p} \;\leq\; 1{,}5 \times 10^{-2}.$$

Se avsnitt 11.5.2 i Moran & Shapiro (1998). Med tanke på att även gaser kan strömma inkompressibelt är det bra att behålla 'c_v' i de allmänna uttryckena, (51), (52) och (53).

2.1.3 Vatten

Vatten vid atmosfärstryck och vid temperaturer mellan 0 °C och 30 °C har masstäthet,

$$\varrho \;=\; 998{,}0 \pm 2{,}0 \text{ kg/m}^3, \tag{55}$$

och specifik värmekapacitet,

$$c_p \;=\; 4{,}20 \pm 0{,}02 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}. \tag{56}$$

Se avsnitt 2.1.2. Vid atmosfärstryck och 100 °C är masstätheten $\varrho = 958{,}0\,\text{kg/m}^3$ och värmekapaciteten $c_p = 4{,}22\,\text{kJ/(kg} \cdot \text{K)}$.

2.2 Ideala gaser

För en mycket tunn gas (jfr avs 2.2.3) kan man visa teoretiskt att,

$$\frac{p\,\overline{v}}{T} \;=\; \frac{p\,V}{nT} \;=\; \overline{R}, \tag{57}$$

där $\overline{R}$ är en och samma konstant för alla olika ämnen,

$$\overline{R} \;=\; 8{,}314\,\text{kJ/(kmol} \cdot \text{K)}. \tag{58}$$

Därmed kallas $\overline{R}$ den allmänna gaskonstanten. Experimentellt visar det sig att ekv (57) uppfylls av gaser vid låga tryck, $p < 0{,}05\,p_{\text{krit}}$, samt vid höga temperaturer, $T > 15\,T_{\text{krit}}$, och även för $2\,T_{\text{krit}} < T < 3\,T_{\text{krit}}$. Gränsangivelserna är ungefärliga, och beror förstås på den önskade noggrannheten, men gränserna, uttryckta i termer av kritiskt tryck och kritisk temperatur, är i stort sett de samma för alla olika ämnen.

Idealgasmodellen bygger på två grundstenar, den ideala gaslagen och Joules lag. Med hjälp av generella teoretiska samband, avs 1.13.3, och Maxwells relationer, avs 1.13.2, kan man visa att en gas som uppfyller den ideala gaslagen också uppfyller Joules lag och, tvärtom, en gas som uppfyller Joules lag uppfyller också den ideala gaslagen. Beviset ges i avs 1.13.4.

2.2.1 Den ideala gaslagen

Följande ekv (57) ovan satisfierar en ideal gas tillståndsekvationen,

$$p\overline{v} \;=\; \overline{R}\,T. \tag{59}$$

I extensiva storheter blir denna ekvation,

$$p\overline{v} \;=\; p\,\frac{V}{n} \;=\; \overline{R}\,T \qquad \rightarrow \qquad pV \;=\; n\overline{R}\,T$$

$$\rightarrow \quad pV \;=\; \frac{m}{M}\,\overline{R}\,T \;=\; m\,\frac{\overline{R}}{M}\,T \;=\; mRT, \tag{60}$$

där,

$$M \;=\; \frac{m}{n},$$

är gasens, d v s ämnets, molmassa (g/mol eller kg/kmol) och,

$$R \;=\; \frac{\overline{R}}{M}, \tag{61}$$

är den specifika gaskonstanten för det aktuella ämnet, eller t o m för en gasblandning som, t ex, luft (avs 2.2.4).

Uttryckt i specifik volym, $v = 1/\varrho$, blir ekv (60),

$$pV \;=\; mRT \quad \rightarrow \quad p\,\frac{V}{m} \;=\; RT \quad \text{d v s} \qquad pv \;=\; RT, \tag{62}$$

och uttryckt i masstäthet, ϱ, blir den,

$$pV \;=\; mRT \quad \rightarrow \quad p \;=\; \frac{m}{V}\,RT \quad \text{d v s} \qquad p \;=\; \varrho RT.$$

Den första formen, $pv = RT$, används oftast inom termodynamik medan den andra, $p = \varrho RT$, används oftast inom strömningslära.

Observera att ekvationer (60), (61) och (62) har bytt ordning jämfört med 'Termo T konc'.

Den ideala gaslagen, ekv (59), (62) och (60), innefattar tidigare kända lagar, som t ex Boyles lag, och kallas ibland, något missvisande, den allmänna gaslagen eller t o m den allmänna tillståndslagen.

2.2.2 Joules lag

En mängd av en ren gas är ett enkelt p-V–system och har två frihetsgrader så generellt kommer det att krävas kända värden hos två storheter för att bestämma värdet hos den inre energin, u, i ett visst tillstånd. Joule visade dock i ett experiment i Manchester under mitten av 1800-talet att;

> Den inre energin i en ideal gas beror enbart på gasens temperatur.

Detta kallas nu Joules lag och kan härledas teoretiskt för en tunn gas — se avs 2.2.3.

Matematiskt uttryckt innebär Joules lag att u är enbart en enkel funktion av T, d v s $u = u(T)$ ersätter $u = u(T, x)$ där x är någon annan tillståndsfunktion, vilken som helst. För partiella derivator innebär detta att,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_T = 0,$$

och att,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_y = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T},$$

där y är ytterligare en godtycklig tillståndsfunktion. Därmed kan vi använda den enklare notationen som ges av den sista högra leden, $\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}$.

Nu ges ändringar i inre energi i en ideal gas av,

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_x \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_T \mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\,\mathrm{d}T + 0.$$

(jfr ekv (94)) så ekv (8) och (9) kan skrivas,

$$\mathrm{d}u = c_v\,\mathrm{d}T \qquad \text{och} \qquad c_v = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}. \tag{63}$$

Joules lag innebär att c_v beror enbart på T i en ideal gas. Jämför ekv (63) med det generellt giltiga uttrycket för du i ekv (42).

Joules lag tillsammans med den ideala gaslagen, ekv (62), innebär att entalpi, h, definerad i ekv (10), beror enbart på T i en ideal gas;

$$h = u + pv = u(T) + RT.$$

Nu, på samma sätt som Joules lag ledde fram till ekv (63), kan ekv (11) skrivas,

$$\mathrm{d}h = c_p\,\mathrm{d}T \qquad \text{och} \qquad c_p = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T}. \tag{64}$$

Joules lag innebär att c_p beror enbart på T i en ideal gas. Jämför ekv (64) med det generellt giltiga uttrycket för dh i ekv (44).

T-derivatan av ekv (10), som definerar entalpin, ger nu,

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(u + pv) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(u + RT) = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} + R \quad \rightarrow \qquad c_p = c_v + R, \tag{65}$$

med hjälp av den ideala gaslagen, ekv (62), och Joules lag genom ekv (63) och (64). Jämför ekv (65) med det generellt giltiga uttrycket för $c_p - c_v$ i ekv (46).

Genom att införa kvoten,

$$k = \frac{c_p}{c_v}, \tag{66}$$

kan ekv (65) användas för att skriva de specifika värmekapaciteterna i formerna,

$$c_p - c_v = (k-1)c_v = R \quad \rightarrow \quad c_v = \frac{R}{k-1} \quad \rightarrow \quad c_p = kc_v = \frac{kR}{k-1}. \tag{67}$$

Dessa uttryck för c_v och c_p är särskilt användbara eftersom k ofta kan antas ta ett teoretiskt bestämt värde — se avs 2.2.3.

Ett illustrativt exempel

Betrakta en mängd gas i en cylinder med en fritt rörlig kolv. Den kan t ex vara luften i en cykelpump om vi täppar till utloppet och bortser från friktion och läckage vid kolven. Cylindern är inte nödvändigtvis värmeisolerad och för exemplets skull antar vi att gasen är från början i termisk jämvikt med sin omgivning.

Först komprimerar vi gasen m h a kolven så att dess volym minskar. Om gasen beter sig någorlunda som en ideal gas kommer dess tryck att stiga medan dess temperatur kan öka något. Om kompressionen sker tillräckligt långsamt kommer värmeöverföring att hela tiden jämna ut temperaturskillnader så att kompressionen kan sägas ske isotermt. Hursomhelst, så länge cylindern inte är termiskt isolerad, kommer gasmängden så småningom att befinna sig i ett tillstånd med förhöjt tryck och minskad volym, men med samma temperatur som omgivningen. Den är återigen i termiskt jämvikt med sin omgivning och dess temperatur är den samma som den var före kompressionen. Om gasen har uppfört sig som en ideal gas under kompressionen säger nu Joules lag att gasens slutliga inre energi är också den samma som den var innan kompressionen inleddes;

'Joules lag': $\Delta T = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta U = 0$ (i en ideal gas).

Energibudgeten, HS1, för kompressionsprocessen lyder nu,

$$\Delta U = Q - W = 0 \quad \rightarrow \quad Q = W.$$

Kompressionsarbete har utförts på gasmängden, så att $W < 0$, och denna tillförsel av energi balanseras exakt av en bortförsel genom värmeöverföring från gasen till omgivningen; $Q = W$ och $Q < 0$.

Nu kan vi släppa handtaget på cykelpumpen och låta trycket i gasmängden jämnar ut sig med trycket i omgivningen. Denna plötsligt frisläppta process är ett klassiskt exempel på en icke-reversibel process. Ändå, när gasmängden väl är återigen i termisk jämvikt med sin omgivning, kan vi vända på resonemanget ovan;

$$(\Delta T)' = 0 \quad \rightarrow \quad 0 = (\Delta U)' = Q' - W' \quad \rightarrow \quad Q' = W',$$

där $(\ldots)'$ har använts för ändringar och mängder under den andra, expansions–, processen. Nu, $Q' = W' > 0$: bortförsel av energi genom utförande av arbete balanseras av en tillförsel av energi genom värmeöverföring.

Detta är ett exempel på att en ändlig mängd värme mycket väl kan överföras i en isoterm process om systemet samtidigt utför arbete. Många upplever att det strider mot deras intuition att värme kan överföras samtidigt som temperaturen hålls konstant.

2.2.3 Den molekylära bilden

Idealgasmodellen inom den molekylära synpunkten, d v s statistisk fysik, består av ett glest moln av oändligt många molekyler som växelverkar med varandra enbart genom kortvariga kollisioner. Molekylernas växelverkan, d v s kollisioner, liknar det, eller dem, som förekommer i ett tunt moln punktmassor eller biljardbollar. Den

fria medelväglängden mellan kollisionerna är lång men molekylernas hastigheter är höga. Kollisionsfrekvensen är därmed tillräckligt hög för att kollisionerna ska kunna upprätthålla en jämviktsfördelning bland de olika energimoderna hos molekylerna.

Inom denna molekylära teori ges trycket, p, av flödet av molekylernas rörelsemängd medan temperaturen, T, är ett mått på molekylernas rörelseenergi med mera. Tillsammans satisfierar de den ideala gaslagen, $p\overline{v} = \overline{R}T$, ekv (59).

Molekylernas energi 'satsifierar Joules lag', d v s energin beror enbart på temperaturen. Varje exciterad energimod, eller molekylär frihetsgrad, bidrar till $\overline{u}$ med $\frac{1}{2}\overline{R}T$, d v s den bidrar till u med $\frac{1}{2}RT$. Följande ekv (63) ges den specifika värmekapaciteten vid konstant volym av;

$$u \;=\; n\,\tfrac{1}{2}RT \qquad \rightarrow \qquad c_v \;=\; \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} \;=\; n\,\tfrac{1}{2}R,$$

där n är antalet molekylära frihetsgradar, d v s antalet exciterade molekylära energimoder eller tillstånd. Se tabellen nedan och kommentaren som följer den.

Entalpin och den specifika värmekapaciteten vid konstant tryck ges av;

$$u \;=\; n\,\tfrac{1}{2}RT \qquad \rightarrow \qquad h \;=\; u \,+\, RT \;=\; (n+2)\,\tfrac{1}{2}RT$$

$$\rightarrow \qquad c_p \;=\; \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T} \;=\; (n+2)\,\tfrac{1}{2}R,$$

följande ekv (64). Kvoten $k = c_p/c_v$ ges nu av,

$$k \;=\; \frac{c_p}{c_v} \;=\; \frac{(n+2)\,\frac{1}{2}R}{n\,\frac{1}{2}R} \;=\; \frac{n+2}{n}\,.$$

I större detalj:

enatomiga molekyler;	$n = 3,$	$k \;=\; \frac{3+2}{3} \;=\; 1{,}667.$
tvåatomiga molekyler;	$n = 3+2,$	$k \;=\; \frac{5+2}{5} \;=\; 1{,}400.$
fleratomiga molekyler;	$n = 3+3,$	$k \;=\; \frac{6+2}{6} \;=\; 1{,}333.$

Dessa uttryck förutsätter att enbart translations– och ev rotationsmoder bidrar till molekylarnas energi, och inte vibrationsmoder med mera, så värdena för k gäller främst vid relativt låga temperaturer.

Det generella uttrycket för c_p/c_v i ett godtyckligt p-V–system ges i ekv (47).

2.2.4 Luft —— som idealgas

Luft är en gasblandning som består till ca 80% av kväve, N_2, och till ca 20% av syre, O_2. De övriga komponenterna spelar en relativt liten roll för de värden som presenteras här. Det molviktade medelvärdet för molmassan är,

$$M \;=\; 28{,}97\,\mathrm{kg/kmol}. \tag{68}$$

Fyra signifikanta siffror i detta värde förutsätter att luften är helt torr. Den specifika gaskonstanten är,

$$R \;=\; \frac{\overline{R}}{M} \;=\; 287{,}0\,\mathrm{J/(kg\cdot K)}. \tag{69}$$

En gasblandning uppför sig oftast idealt under förhållanden då komponenterna var för sig uppför sig idealt. Eftersom luft består nästan enbart av tvåatomiga molekyler kan man anta att $k = c_p/c_v = 1.40$. Se avs 2.2.3. Nu erhålls,

$$\begin{aligned} c_v \;&=\; \frac{287{,}0\,\mathrm{J/(kg\cdot K)}}{0{,}4} \;=\; 717{,}5\,\mathrm{J/(kg\cdot K)} \qquad \text{och} \\ c_p \;&=\; 1{,}4\times 717{,}5\,\mathrm{J/(kg\cdot K)} \;=\; 1005\,\mathrm{J/(kg\cdot K)} \end{aligned} \tag{70}$$

från ekv (67).

2.2.5 Reversibla adiabatiska processer

Detta avsnitt avser enbart ideala gaser och förutsätter att c_v och c_p är konstanta.

När $\delta q = 0$, ger HS1 för en reversibel process i ett p-V–system, ekv (7),

$$\mathrm{d}u_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; 0 \;-\; p\,\mathrm{d}v_{\mathrm{rev,ad}}\,,$$

som tillsammans med Joules lag genom ekv (63) blir,

$$c_v\,\mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; -\,p\,\mathrm{d}v_{\mathrm{rev,ad}}\,.$$

Denna ekvation kan skrivas om först med hjälp av den ideala gaslagen, ekv (62),

$$c_v\,\mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; -\,\frac{RT}{v}\,\mathrm{d}v_{\mathrm{rev,ad}} \qquad \rightarrow \qquad c_v\,\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}}}{T} \;+\; R\,\frac{\mathrm{d}v_{\mathrm{rev,ad}}}{v} \;=\; 0\,,$$

och sedan med hjälp av uttrycket för c_v i ekv (67),

$$\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}}}{T} \;+\; (k-1)\,\frac{\mathrm{d}v_{\mathrm{rev,ad}}}{v} \;=\; 0\,.$$

När k är konstant kan denna ekvation integreras, med hjälp av $\mathrm{d}(\ln x) = (\mathrm{d}x)/x$;

$$\begin{aligned} 0 \;&=\; \mathrm{d}\left(\ln T\right)_{\mathrm{rev,ad}} \;+\; (k-1)\,\mathrm{d}\left(\ln v\right)_{\mathrm{rev,ad}} \\ &=\; \mathrm{d}\left(\ln T\right)_{\mathrm{rev,ad}} \;+\; \mathrm{d}\left(\ln\left(v^{k-1}\right)\right)_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; \mathrm{d}\left(\ln\left(Tv^{k-1}\right)\right)_{\mathrm{rev,ad}} \\ &\rightarrow \quad Tv^{k-1} \;=\; \text{konstant.} \end{aligned} \tag{71}$$

Denna ekvation gäller enbart under en internt reversibel och adiabatisk process i en ideal gas.

HS1 skriven för entalpin i ett p-V–system, ekv (12), ger, tillsammans med Joules lag genom ekv (64),

$$c_p\,\mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; \mathrm{d}h_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; 0 \;+\; v\,\mathrm{d}p_{\mathrm{rev,ad}}\,.$$

Denna ekvation kan skrivas om med hjälp av dels den ideala gaslagen, (62), dels uttrycket för c_p i ekv (67),

$$c_p \, \mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; v \, \mathrm{d}p_{\mathrm{rev,ad}} \qquad \rightarrow \qquad k \, \frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{rev,ad}}}{T} \;=\; (k-1) \, \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{rev,ad}}}{p} \, .$$

När k är konstant kan denna ekvation integreras;

$$\begin{aligned}
& k \, \mathrm{d} \left(\ln T \right)_{\mathrm{rev,ad}} \; - \; (k-1) \, \mathrm{d} \left(\ln p \right)_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; 0 \\
\rightarrow \quad & \mathrm{d} \left(\ln \left(T^k p^{-(k-1)} \right) \right)_{\mathrm{rev,ad}} \;=\; 0 \\
\rightarrow \quad & T^k p^{-(k-1)} \;=\; \text{konstant} \\
\rightarrow \quad & T^k \;\propto\; p^{k-1}. \qquad (72)
\end{aligned}$$

Denna ekvation gäller enbart under en internt reversibel och adiabatisk process i en ideal gas.

Vi kan eliminera T från ekvationer (71) och (72) genom att upphöja ekv (71) till potensen k och sedan utnyttja ekv (72) för att byta ut T^k mot p^{k-1};

$$\text{konstant} \;=\; \left(T v^{k-1} \right)^k \;=\; T^k v^{k(k-1)} \;\propto\; p^{k-1} v^{k(k-1)} \;=\; \left(p v^k \right)^{k-1} ,$$

d v s

$$\left(p v^k \right)^{k-1} \;\propto\; \text{konstant},$$

så

$$p v^k \;=\; \text{konstant}. \qquad (73)$$

Konstanterna, 'konstant', är olika i de olika ekvationerna. De är olika potenser av varandra. Ekv (73) gäller enbart under en internt reversibel och adiabatisk process i en ideal gas.

Följande ekv (6), är det arbete som utförs under en internt reversibel och adiabatisk process,

$$W_{12} \;=\; \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V,$$

där,

$$p V^k \;=\; p_1 V_1^k \;=\; p_2 V_2^k \quad \text{d v s konstant},$$

enligt ekv (73). Med hjälp av ekv (90) fås nu,

$$\begin{aligned}
W_{12} \;&=\; \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^k \, V^{-k} \, \mathrm{d}V \\
&=\; \frac{p_1 V_1^k}{k-1} \left(V_1^{-k+1} \; - \; V_2^{-k+1} \right) \\
&=\; \frac{1}{k-1} \left(p_1 V_1 \; - \; p_1 V_1^k V_2^{-k+1} \right) \\
&=\; \frac{1}{k-1} \left(p_1 V_1 \; - \; p_2 V_2 \right) , \qquad (74)
\end{aligned}$$

eftersom $p_2 V_2^k = p_1 V_1^k \quad \rightarrow \quad p_2 = p_1 V_1^k V_2^{-k}$.

Definitionen av entropi, ekv (28), innebär att adiabatiska och internt reversibla processer är isentropiska så ekv (71), (72) och (73) upprepas nedan i avs 2.2.7.

2.2.6 Ändringar i entropi

HS1 med HS2, ekv (33), ger ett generellt uttryck för ändringen i entropi;

$$\mathrm{d}u \;=\; T\,\mathrm{d}s \;-\; p\,\mathrm{d}v \quad \rightarrow \qquad \mathrm{d}s \;=\; \frac{1}{T}\,\mathrm{d}u \;+\; \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v.$$

För en ideal gas kan detta uttryck skrivas om i en form som är mer lämplig för beräkningar med hjälp av Joules lag, genom (63), och den ideala gaslagen, (62),

$$\mathrm{d}s \;=\; \frac{1}{T}\,c_v \mathrm{d}T \;+\; \frac{R}{v}\,\mathrm{d}v \;=\; c_v\,\frac{\mathrm{d}T}{T} \;+\; R\,\frac{\mathrm{d}v}{v}. \tag{75}$$

På samma sätt ger HS1 med HS2 för entalpin, (34), Joules lag genom (64), och den ideala gaslagen, (62),

$$\mathrm{d}s \;=\; \frac{1}{T}\,\mathrm{d}h \;-\; \frac{v}{T}\,\mathrm{d}p \;=\; c_p\,\frac{\mathrm{d}T}{T} \;-\; R\,\frac{\mathrm{d}p}{p}. \tag{76}$$

Ekv (75) tillsammans med (76) ger,

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}T}{T} \;&=\; \frac{1}{c_v}\,\mathrm{d}s \;-\; \frac{R}{c_v}\,\frac{\mathrm{d}v}{v} \;\;=\;\; \frac{1}{c_p}\,\mathrm{d}s \;+\; \frac{R}{c_p}\,\frac{\mathrm{d}p}{p} \\
\rightarrow \qquad & \frac{c_p - c_v}{c_p\,c_v}\,\mathrm{d}s \;=\; \frac{R}{c_v}\,\frac{\mathrm{d}v}{v} \;+\; \frac{R}{c_p}\,\frac{\mathrm{d}p}{p} \\
\rightarrow \qquad & \mathrm{d}s \;=\; c_v\,\frac{\mathrm{d}p}{p} \;+\; c_p\,\frac{\mathrm{d}v}{v},
\end{aligned} \tag{77}$$

med hjälp av $c_p - c_v = R$, ekv (65).

Om c_v och c_p är konstanta kan ekv (75), (76) och (77) integreras till olika logaritmiska uttryck för ändliga ändringar i entropin i en ideal gas;

$$\text{ekv (75)} \quad \rightarrow \qquad \Delta S \;=\; c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \;+\; R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right),$$

$$\text{ekv (76)} \quad \rightarrow \qquad \Delta S \;=\; c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \;-\; R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right),$$

$$\text{och} \quad \text{ekv (77)} \quad \rightarrow \qquad \Delta S \;=\; c_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \;+\; c_p \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right).$$

(Obs! Det finns ett teckenfel i den 3:e utgåvan av kursboken.)

2.2.7 Isentropiska processer

Detta avsnitt avser enbart ideala gaser och förutsätter att c_v och c_p är konstanta.

För ideala gaser ger ekv (77), med $\mathrm{d}s = 0$,

$$c_v \frac{\mathrm{d}p_s}{p} + c_p \frac{\mathrm{d}v_s}{v} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}p_s}{p} + k \frac{\mathrm{d}v_s}{v} = 0 \,.$$

När k är konstant kan denna ekvation integreras, med hjälp av $\mathrm{d}(\ln x) = (\mathrm{d}x)/x$;

$$\begin{aligned} 0 &= \mathrm{d}\left(\ln p\right)_s + k\,\mathrm{d}\left(\ln v\right)_s \\ &= \mathrm{d}\left(\ln p\right)_s + \mathrm{d}\left(\ln\left(v^k\right)\right)_s = \mathrm{d}\left(\ln\left(pv^k\right)\right)_s \\ &\rightarrow \quad pv^k = \text{konstant} \qquad \text{när} \quad s = \text{konstant}. \end{aligned} \tag{78}$$

Med hjälp av den ideala gaslagen, ekv (62), erhålls nu,

$$\begin{aligned} pv^k = \text{konstant} \quad \text{och} \quad pv &= RT \\ \rightarrow \qquad \frac{RT}{v} v^k &= \text{konstant} \\ \text{d v s} \qquad Tv^{k-1} &= \text{en annan konstant}. \end{aligned}$$

Alternativt, om vi eliminerar v,

$$\begin{aligned} pv^k = \text{konstant} \quad \text{och} \quad pv &= RT \\ \rightarrow \qquad p\left(\frac{RT}{p}\right)^k &= \text{konstant} \\ \rightarrow \qquad T^k &= \text{en annan konstant} \times p^{k-1} \\ \text{d v s} \qquad T^k &\propto p^{k-1}. \end{aligned}$$

De två sist härledda ekvationerna ges i en enda rad i 'Termo T konc';

$$Tv^{k-1} = \text{konstant} \qquad \text{och} \qquad T^k \propto p^{k-1}, \qquad \text{när} \quad s = \text{konstant}. \tag{79}$$

Definitionen av entropi, ekv (28), innebär att isentropiska processer är adiabatiska och internt reversibla så ekv (78) och (79) är identiska med ekv (71), (72) och (73) i avs 2.2.5. Se ekv (74) för det arbete som utförs under en isentropisk process.

2.3 'Verkliga' gaser

Detta avsnitt är på gränsen till överkurs.

Tillståndet i en gas ges av den ideala gaslagen, ekv (59), inom det giltighetsområde som anges i inledningen till avs 2.2. Se också den molekylära bilden i avs 2.2.3. I

tätare gaser påverkas molekylerna av växelverkan med andra molekyler i betydligt större utsträckning och tillståndet i gasen ges av betydligt mer invecklade matematiska samband. Det mest generella och systematiska angreppssättet baseras på den s k viriala utvecklingen.

Ett relativt enkelt exempel på en gaslag, eller modell, med ett användningsområde som är större än den ideala gränsen, är van der Waals gaslag,

$$\left(p + \frac{\overline{a}}{\overline{v}^2}\right)\left(\overline{v} - \overline{b}\right) \;=\; \overline{R}\,T, \tag{80}$$

eller,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \;=\; RT. \tag{81}$$

I motsats till den allmänna gaskonstanten, $\overline{R}$, kommer parametrarna $\overline{a}$ och $\overline{b}$ att bero på vilken gas som modelleras. Notera att notationen $\overline{a}$ och $\overline{b}$ inte är standard.

Van der Waals gaslag kan kalibreras vid den kritiska punkten och ger då en relativt grov överensstämmelse med en reltativt stor del av p-V-T–ytan. Alternativet är en noggrannare kalibrering i en mer begränsad del av p-V-T–ytan, t ex ett övergångsområde till den ideala gränsen.

Van der Waals gaslag reduceras till den ideala gaslagen i gränsen, $v \gg b$ och $pv^2 \gg a$, motsvarande $p \gg a/b^2$ och $RT \gg a/b$, d v s relativt tunna gaser vid relativt höga temparaturer och tryck. Parametern b motsvarar den volym som molekylerna upptar p g a det repulsiva växelverkan, med kort räckvidd, mellan molekylerna. Parametern a är inte lika lätt att tolka men är kopplad till det attraktiva växelverkan med lång räckvidd.

3 Analys av kretsprocesser, m m

Termodynamik, avs 1, tillsammans med teorin för ideala gaser, avs 2.2, används för att konstruera enkla modeller för förbränningsmotorer, kylprocesser, värmepumpar, m m. Det s k arbetsmediet i dessa modeller är en ideal gas som oftast har samma specifik gaskonstant och samma specifika värmekapaciteter som luft. Detta arbetsmedium genomlöper ett antal reversibla delprocesser som tillsammans bildar en krets. Delprocesserna hör ofta till den lista över enkla processer som ges på sida 5 vid slutet av avs 1.1.

Kretsprocesser som modellerar kylprocesser och värmepumpar genomlöpes åt andra hållet än dem som modellerar motorer, d v s moturs i stället för medurs i p-V- och T-S-diagrammen. Kylprocesser och värmepumpar utnyttjar ofta fasomvandling för att åstadkomma höga värmeöverföringshastigheter.

Beroende på vilken kretsprocess som ska analyseras kan det ibland vara fördelaktigt att skriva om uttrycket för verkningsgraden, ekv (17), m h a HS1, ekv (16);

$$\eta \;=\; \frac{W_{\text{ut,netto}}}{Q_{\text{in}}} \;=\; \frac{Q_{\text{in}} \,-\, Q_{\text{ut}}}{Q_{\text{in}}} \;=\; 1 \,-\, \frac{Q_{\text{ut}}}{Q_{\text{in}}}\,. \tag{82}$$

Att analysera en kretsprocess är något man lär sig utföra, inte något man lär sig utantill. *Just do it!* Det första steget är att rita en figur.

3.1 p-V-diagrammet

I p-V-diagrammet, med dess vågrätta V-axel och lodrätta p-axel, representeras isobara processer av vågrätta raka linjer och isokora processer av lodrätta raka linjer. Isoterma processer och isentropiska processer är inte fullt lika enkla.

Enligt den ideala gaslagen, ekv (60), är pV konstant under isoterma processer i en ideal gas. Dessa processer representeras därmed av hyperboler i p-V-diagrammet.

Under en isentropisk process i en ideal gas är pV^k konstant, ekv (78), när $k = c_p/c_v$ är konstant. Dessa processer representeras av kurvor i p-V-diagrammet som inte är helt olika dem som representerar isoterma processer. Eftersom $k > 1$ är isentroper 'brantare', d v s de är mer singulära då $V \to 0$ och de avtar snabbare då $V \to \infty$.

3.2 T-S-diagrammet

I T-S-diagrammet, med dess vågrätta S-axel och lodrätta T-axel, representeras isoterma processer av vågrätta raka linjer och isentropa processer av lodrätta raka linjer. Isobara processer och isokora processer kräver lite mer analys.

Under en isokor process i en ideal gas leder ekv (75), eller ekv (28) med ekv (49), till

$$\mathrm{d}S_v \;=\; mc_v\,\frac{\mathrm{d}T_v}{T} \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}T_v \;=\; T\,\frac{\mathrm{d}S_v}{mc_v}. \tag{83}$$

Under en isobar process i en ideal gas leder ekv (76), eller ekv (28) med ekv (50), till

$$\mathrm{d}S_p \;=\; mc_p\,\frac{\mathrm{d}T_p}{T} \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}T_p \;=\; T\,\frac{\mathrm{d}S_p}{mc_p}. \tag{84}$$

Under båda isokora och isobara processer i en ideal gas med konstanta värmekapaciteter växer T exponentiellt med S, $T \sim \exp(S/mc)$. Eftersom $c_p > c_v$ är isokorer brantare än isobarer.

3.3 Carnotkretsen

Carnots kretsprocess består av två reversibla isoterma processer och två isentropa processer, vilket innebär att all värmeöverföring sker isotermt, antingen vid $T = T_{\max}$ eller vid $T = T_{\min}$. Som värmemotor har kretsprocessen verkningsgraden,

$$\eta_{\text{Carnot}} \;=\; 1 \;-\; \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \;=\; \eta_{\text{optimal}}\,. \tag{85}$$

Jämför ekv (19). Eftersom all värmeöverföring sker just isotermt är Carnots kretsprocess den kretsprocess som motsvarar en reversibel generell värmemotor som i avs 1.7.

När arbetsmediet är en ideal gas är temperaturerna i ekv (85) uppmätta på idealgastemperaturskalan. Överensstämmelsen mellan ekv (85) och ekv (19) visar att idealgastemperaturskalan överensstämmer med den fundamentala termodynamiska temperaturskalan, avs 1.8.1.

Carnots kretsprocess är en bra modell för många kylprocesser och värmepumpar men dessa processer utnyttjar oftast fasomvandling för att åstadkomma höga värmeöverföringshastigheter vilket gör analysen något tyngre.

3.4 Stirling- och Ericssonkretserna

Som många andra ingenjörer under 1800-talet försökte svensken John Ericsson och de skotska brödrarna Stirling konstruera verkliga motorer med optimala verkningsgrader. I kontrast till Carnotcykeln, i vilken all värmeöverföring sker isotermt, utnyttjades en s k *regenerator* i vilken en del av det bortförda värmet lagrades för att sedan återföras som en del av det värme som tillfördes under en annan del av cykeln. John Ericssons varmluftsmaskin blev en succé i Storbrittannien och Amerika men han är nog mer känd idag för sina banbrytande konstruktioner inom skeppsteknik. Stirlingmotorn däremot är fortfarande aktuell, t ex i undervattensbåtar.

Stirling-kretsprocessen består av två reversibla isoterma processer och två reversibla isokora processer. Dess verkningsgrad ligger under den generellt optimala men den sammansatta reversibla motorn, arbetscylindern med fullkomlig regenerator, uppnår den generellt optimala verkningsgraden, ekv (19).

Ericsson-kretsprocessen består av två reversibla isoterma processer och två reversibla isobara processer. Dess verkningsgrad ligger under den generellt optimala men den sammansatta reversibla motorn, arbetscylindern med fullkomlig regenerator, uppnår den generellt optimala verkningsgraden, ekv (19).

3.5 Otto- och Dieselkretserna

Vanliga kolvmotorer, såsom bensinmotorer och Dieselmotorer i personbilar, lastbilar m m, är s k fyrtaktsmotorer i vilka arbetsmediet, mest luft, (1) sugs in i cylindern, (2)

komprimeras av kolven, värms upp genom förbränning, (3) utför arbete mot kolven, och (4) drivs slutligen ut ur cylindern av kolven. Dessa kolvmotorer modelleras av slutna system som genomgår kompression (2) och utför arbete (3), men som tar en genväg förbi utdrivning (4) och insugning (1). Väsentliga skillnader mellan de olika motorer finns i modelleringen av upvärmningen.

Den *ideal air-standard Otto cycle* modellerar kolvmotorer i vilka en gasblandning bestående av luft och förångat bränsle, bensin, antänds med en gnista. Själva förbränningen i dessa motorer sker relativt snabbt då en flamfront breder ut sig från gnistan in i den oförbrända och turbulenta gasblandningen. Den brännbara gasblandningen självantänder dock om trycket höjs för mycket under kompressionsslaget.

Ottomodellen är en reversibel kretsprocess som består av adiabatisk kompression, snabb uppvärmning vid konstant volym, ett adiabatiskt arbetsslag, samt isokor återgång till början av kompressionen. Dess verkningsgrad är,

$$\eta_{\text{Otto}} \;=\; 1 \;-\; \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}}\right)^{k-1} \;=\; 1 \;-\; r^{-(k-1)}\,, \tag{86}$$

och beror enbart på kvoten $r = V_{\max}/V_{\min}$ som kallas kompressionsförhållandet.

Den *ideal air-standard Diesel cycle* är en reversibel kretsprocess som består av adiabatisk kompression, tillförsel av värme vid konstant tryck, ett adiabatiskt arbetsslag, samt isokor återgång till början av kompressionen.

Diesel kretsprocessen modellerar kolvmotorer i vilka bränslet sprutas in i cylindern i vätskefas. Denna vätskestråle, eller 'sprej', bryts ned av strömningsmekaniska instabiliteter och bildar droppar. Dessa bränsledroppar förångas och en del av bränsleångan hinner blandas med en del av luften i cylindern innan förbränning kommer igång. Förbränning initieras genom självantändning i den förblandade gasen efter relativt kraftig kompression och fortsätter sedan under ett omfång olika partiellt förblandade förhållanden. Den tyska ingenjören Diesel lär ha fått idén till denna motor då han följde föreläsningar inom termodynamik vid Bayerns Tekniska Högskola i München. Dieselmotorn kan köras på ett större omfång bränslen än Ottomotorer, t ex träpulver, och vid betydligt högre maximala tryck.

Notera att de fyra delprocesserna i en standard modell inte motsvarar de fyra takterna i en vanlig kolvmotor.

Bilaga: Matematik

För beräkningar av p-V–arbete, entropiändringar med mera krävs fyra enkla integraler;

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)\,\mathrm{d}x \;=\; 0 \qquad \text{när} \quad x_2 = x_1 \tag{87}$$

och f är någorlunda 'snäll';

$$\int_{x_1}^{x_2} f\,\mathrm{d}x \;=\; f\cdot(x_2 - x_1), \tag{88}$$

när f är oberoende av x;

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x}\,\mathrm{d}x \;=\; \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right), \tag{89}$$

och,

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x^n}\,\mathrm{d}x \;=\; \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{x_1^{n-1}} \;-\; \frac{1}{x_2^{n-1}}\right), \tag{90}$$

när $n \neq 1$.

Exakta differentialer, d v s oändligt små ändringar som t ex $\mathrm{d}f$ och $\mathrm{d}x$, presenteras i ekv (7.15) och Sats 7.6a i *Analytiska metoder II* av Eike Petermann. De satisfierar vanliga räkneregler för derivator;

$$\mathrm{d}(f+g) \;=\; \mathrm{d}f + \mathrm{d}g \tag{91}$$

$$\mathrm{d}(fg) \;=\; g\,\mathrm{d}f + f\,\mathrm{d}g \tag{92}$$

$$d\,(f(x)) \;=\; \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x \tag{93}$$

Den sista, ekv (93), är ett specialfall av ekv (94) nedan.

Partiella derivator presenteras i *Analytiska metoder II*. Inom termodynamik är inga variabler självskrivna som oberoende, som t ex x, eller beroende, som t ex f. Därmed krävs en mer noggrann notation för partiella derivator och denna notation presenteras i Exempel 5.5 i *Analytiska metoder II*.

Den grundläggande ekvationen för ett enkelt system, med dess två frihetsgradar, är,

$$\mathrm{d}x \;=\; \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y \;+\; \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z. \tag{94}$$

För förändringar med konstant z, $\mathrm{d}z = 0$ och ekv (94) blir,

$$\mathrm{d}x_z \;=\; \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y_z\,. \tag{95}$$

Lägg märke till notationen för 'konstant z', $\mathrm{d}x_z$, respektive $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$. Se vidare ekv (98) nedan.

Genom att använda ekv (94) två gånger om erhålls,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1\,, \tag{96}$$

och,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1\,. \tag{97}$$

Ekvationen (96) är som väntat för 'snälla' funktioner. Notera den fina cykliska strukturen hos ekv (97) och förundras över minustecknet. Fysikalisk dimensionsanalys gör den cykliska strukturen nästintill självklar. Geometriska funderingar över en yta, typ p-v-T–ytan, kan göra minustecknet lättare att förstå.

Vi antar att alla funktioner $x(y,z)$ är tillräckligt 'snälla' för att,

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right)_z = \left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\right)_y\,, \tag{98}$$

ska gälla.

Bilaga: Litteraturlista

Denna lista innehåller några särskilt bra böcker, några relevanta böcker på svenska och några tidigare använda kursböcker.

Equilibrium Thermodynamics, C.J. Adkins, Cambridge Univ. Press, 1983.

F d kursbok. Boken är gediget skriven, och har en lagom omfattning, men den upplevs av många som för 'mastig' för självstudier.

Miljöfysik, Mats Areskoug, Studentlitteratur, 1999.

På svenska! Boken presenterar miljöfysik, snarare än klassisk termodynamik, men kapitlen om energilära, energikvalitet, och värmepumpar utgör utmärkt bredvidläsning.

Energilära, Olof Beckman, Bengt Kjöllerström, och Tage Sundström, Liber, 1991.

På svenska! Boken presenterar energiteknik, snarare än gasdynamik, men utgör utmärkt bredvidläsning.

Energi och exergi, Tony Burden, Institutionen för mekanik, KTH, 2003.

Kursmaterial inom termodynamik för 5C1201 för T2.

Introduction to Thermodynamics and Heat Transfer, Y.A. Çengel, McGraw-Hill, 1997.

Denna bok har, ur kursens synpunkt, samma innehåll som Moran & Shapiro (1998), t o m nästintill identisk avsnittsnumrering, och den är betydligt roligare skriven, men den finns tyvärr inte i en S.I.–version.

Thermodynamics: an Engineering Approach, Y.A. Çengel & M.A. Boles, McGraw-Hill, 1994.

Ur kursens synpunkt är denna bok ordagrant identisk med Çengel(1997), och den finns inte heller i en S.I.–version.

Engines, Energy, and Entropy: a Thermodynamics Primer, J.B. Fenn, Freeman, 1982.

Denna utomordentligt bra bok finns inte längre i tryck, och inte heller hos KTHB, men den finns hos andra svenska bibliotek och är väl värd besväret ett fjärrlån innebär.

Grundläggande fysik om gaser och vätskor, Gilbert Jönsson, Studentlitteratur, 1998.

På svenska! Boken utgör utmärkt bredvidläsning och innehåller även lite strömningslära.

Incompressible and inviscid flow, Arne Karlsson, Institutionen för mekanik, KTH, 1997.

Kursmaterial för 5C1201 för T2.

Mechanics of Fluids, B. Massey & J. Ward-Smith, Stanley Thornes (Publ.) Ltd, 1998.

Kursbok för strömningsdelen av 5C1201 för T2. Avs 1.4 och 11.2 är relevanta för termodynamik.

Fundamentals of Engineering Thermodynamics, M.J. Moran & H.N. Shapiro, Wiley, 1998.

Kursbok för både 5C1201 för T2 och 3C1411 för K1. Observera! Det finns ett teckenfel i ekv 6.26 i den 3:e utgåvan. Jämför ekv 75.

An Introduction to Thermo-Fluid Engineering: The Engine and the Atmosphere, Z. Warhaft, Cambridge Univ. Press, 1997.

Denna bok är mycket väl skriven och introducerar, fast inte helt täcker, hela kursen 5C1201 för T, både strömningslära och termodynamik.

Basic Engineering Thermodynamics, P.B. Whalley, Oxford Univ. Press, 1992.

F d kursbok. Denna bok är lättläst, och har en lagom omfattning, men den upplevs av många innehålla dels för många glapp i presentationer och förklaringar dels för många 'tryckfel'.