

Elementer af endelig-tids termodynamik

Af Bjarne Andresen og Finn Mølgaard Poulsen

1. Klassisk reversibel termodynamik

Det oprindelige hovedformål med systematisk at studere, hvorledes varme omdannes til andre energiformer, termodynamikkens arbejdsydelse. For en ideal tabsfri proces fandt Carnot den velkendte grænse

$$W_{max} = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)Q, \quad (1)$$

hvor Q er den ved den høje temperatur tilførte varmemængde, og T_H og T_L de absolutte temperaturer på det varme og det kolde varmereservoir. Den reversible termodynamik bliver ofte anvendt til at vurdere effektiviteten af forskellige fungerende varme/kølemaskiner. Således defineres for varmemotorer, der omdanner varme til mekanisk arbejde, en nyttevirkning η ved

$$\eta = \frac{\text{nyttigt arbejde}}{\text{tilført energi}} = \frac{W}{Q} \quad (2)$$

og for kølemaskiner (specielt kompressorer), en ydelseskoefficient β ved

$$\beta = \frac{\text{fjernet varme}}{\text{tilført arbejde}}. \quad (3)$$

Et af hovedresultaterne i reversibel termodynamik (2. hovedsætning) siger, at nyttevirkingen og ydelseskoefficienten er maksimale, når maskinen kører reversibelt, altså

$$\eta_{max} = \eta_{rev} \quad \text{og} \quad \beta_{max} = \beta_{rev}. \quad (4)$$

Da en varmemaskines maksimale nyttevirkning afhænger af de benyttede varmereservoirers temperaturer, jvf. lign. (1), benyttes ofte i stedet effektiviteten

$$\epsilon = \eta/\eta_{max} \quad (5)$$

som mål for en fungerende maskines godhed, idet ϵ har den øvre grænse 1 for alle systemer; η er varmemaskinens faktiske nyttevirkning bestemt ud fra definitionen (2). Typisk ligger værdierne for ϵ i intervallet 1-40%, hvilket lader antyde, at den reversible referenceproces er et for optimistisk mål for en given maskines godhed.

2. Endelig-tids termodynamik

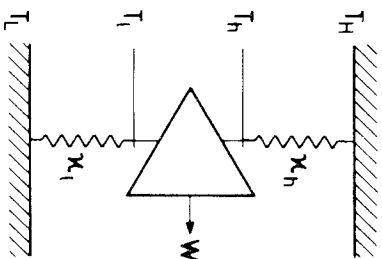
Problemet med den reversible referenceproces er, at den tager uendelig lang tid for at være eksakt reversibel. For en motor, der drives reversibelt, betyder det, at effekten er nul, idet der produceres et endeligt arbejde i løbet af uendelig lang tid. Alene det faktum, at virkelige processer forløber over et endeligt tidsrum, betyder, at de er irreversible, dvs. processerne kan ikke vendes uden forbrug af energi. Den endelige proces tid medfører, at der nødvendigvis må optræde potentialforskelle i systemet, hvilket giver energitab. F.eks. betyder hastighedsforskelle mellem bevægede overflader et uundgåeligt friktionstab. Den endelige proces tid betyder også, p.g.a. alle materials endelige varmeledningsevne, at der skal være en endelig temperaturforskel for, at varme kan ledes fra et system til et andet. En ny størrelse, tiden (varigheden), må tilføres termodynamikken.

Endelig-tids termodynamik kan defineres som læren om, hvordan varme omdannes til andre energiformer, når det kræves, at processen er afsluttet inden for en bestemt endelig tid.

Denne tilsynsladende lille udvidelse af definitionen på termodynamik har ret omfattende konsekvenser. Dels kræves en del mere empirisk information for at foretage beregninger: friktionskoefficienter, varmeledningsevner, relaxationstider, varmekapaciteter m.v., dels vil de forskellige ydelsesmål såsom arbejde, effekt, virkningsgrad, økonomi, osv. ikke længere være optimale under de samme betingelser. For at forebygge eventuelle misforståelser, må det straks understreges, at endelig-tids termodynamik, ligesom klassisk reversibel termodynamik, er en abstraktion, som ved hjælp af relativt simple udregninger giver en nøjagtig beskrivelse af en model, der indeholder de væ-

sentligste elementer af det virkelige system, man har i tankerne. Det drejer sig altså ikke om at simulere et virkeligt system med størst mulig detaljering — det har ingeniører gjort i mange år med stort held — men om at uddrage det fysiske indhold af en proces og abstrahere til generelle sammenhænge. Ved at indføre processiden er endelig-tids termodynamiks modeller blot en del mere realistiske end reversibel termodynamiks modeller. De eksempler, der beskrives, afspejler netop denne tankegang; de er de simpleste modeller, der kan illustrere endelig-tids effekter, og gør ikke krav på at beskrive alle aspekter af en virkelig proces.

Lad os starte med at se på et simpelt eksempel [1], der inkluderer den endelige procesid. Betragt, som vist i *figur 1*, en



Figur 1. Endoreversibel varmemaskine, hvor de eneste irreversibiliteter er varmekonduktanserne κ_h og κ_l til reservoirerne med temperaturerne T_H og T_L .

varmemotor, der kan kobles til to varmereservoirs med temperaturer T_H hhv. T_L , hvor $T_H > T_L$, gennem varmekonduktanserne κ_h og κ_l . Den endelige procesid og væggenes endelige varmeledningsevne betyder, at temperaturen af arbejdsgassen ved varmeoptagelse er mindre end reservoirtemperaturen og omvendt ved varmeafgivelse. Antag at

- i) arbejdsgassen følger en reversibel Carnot kredsp proces med de uspecificerede isoterme temperaturer T_h og T_l , hvor $T_H > T_h > T_l > T_L$;

- ii) varmestrømmen mellem varmereservoirerne og arbejdsgassen beskrives ved Fouriers varmeledningslov

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}(t) = -\kappa (T(t) - T_R), \tag{6}$$

hvor κ er varmekonduktansen mellem varmereservoir og arbejdsgas; $\kappa = \kappa_h$ ved kobling til T_H -reservoir, $\kappa = \kappa_l$ når T_L -reservoir er indkoblet, og $\kappa = 0$ for adiabatene;

- iii) varigheden af adiabatene udgør en konstant brøkdel, $(\gamma - 1)e \in [0, 1]$ af isotermernes samlede varighed.

Denne model er i mange henseender analog til Carnot processen i reversibel termodynamik, og vi vil vende tilbage til den i senere afsnit, bl.a. fordi den er en praktisk "byggeklods" i endelig-tids termodynamik.

Under ovennævnte antagelser bliver motorens middeleffekt over en cyklus

$$\dot{W} = \frac{\kappa_h (T_H - T_h) t_h - \kappa_l (T_l - T_L) t_l}{(t_h + t_l) \gamma}, \tag{7}$$

hvor t_h (t_l) er varigheden af højeste (laveste) isoterm.

Vi ønsker f.eks. at motoren skal give maksimal effekt, derfor skal W maksimeres m.h.t. T_h , T_l , t_h , t_l . Disse variable er imidlertid ikke uafhængige af hinanden, thi kravet om, at arbejdsgassen følger en reversibel Carnotproces, betyder, at motorens indre entropiændring er nul for et gennemløb af kredsp processen. Kravet til entropibevarelse fastlægger en af de variable som funktion af de tre andre. Desuden vil Fouriers varmeledningslov, ligning (6), sammenkæde hver af isotermernes varighed med den tilsvarende indre temperatur, f.eks. $Q_h = \kappa (T_H - T_h) \cdot t_h$. Tilbage er én parameter at variere. Efter optimeringen kan nyttevirkingen for motoren beregnes. Noget overraskende finder man [1] følgende simple resultat,

$$\eta_W = 1 - \sqrt{\frac{T_L}{T_H}}, \tag{8}$$

der hverken afhænger af materialstørrelserne κ_h og κ_l (irreversibiliteten), af perioden eller af størrelsen γ . Faktisk er ligning (8) gyldig for enhver endoreversibel motor, dvs. hvor alle tab findes ved kobling til omgivelserne. η_W er altså lige så universel som den reversible Carnot effektivitet

$$\eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}. \quad (9)$$

η_W har oven i købet samme kaskadeegenskab som η_C , at sættes to endoreversible motorer i forlængelse af hinanden, vil den samlede maskine stadig opføre sig som en endoreversibel motor [2].

Lad os for at sammenligne η_W og η_C udregne dem for et kulfyret kraftværk, en af de mest gennemoptimerede varmemotorer i stordrift. Typisk er $T_H = 840$ K og $T_L = 290$ K, hvilket giver $\eta_C = 65\%$ og $\eta_W = 41\%$. Den målte nyttevirkning ligger ofte på omkring 35%, så det er nærliggende at antage, at kraftværker nærmere drives for at maksimere den producerede effekt end nyttevirkningen.

3. Arbejdspotential i endelig-tids termodynamik

Ovenfor blev nyttevirkningen for en proces, der forløber inden for en endelig tid, udregnet ved simpel optimering. De velkendte termodynamiske potentialer kan ligeledes udvides til at inkludere irreversibiliteter. Det maksimale nyttige arbejde, der kan udvindes ved en proces, der fører fra en tilstand 1 til en anden tilstand 2, er lig faldet i det for processen relevante termodynamiske potential \mathcal{P} . Hvis processen fra 1 til 2 f.eks. foregår ved konstant tryk, kan det ueksakte differential $dW = PdV$ gøres eksakt ved at addere nul-leddet VdP ,

$$dW = PdV + VdP = d(PV) = -d\mathcal{P} \quad (10)$$

således at arbejdspotentialet er $\mathcal{P} = -PV$. På samme vis kan man konstruere et potential for den tilførte varme ved en isobar proces,

$$\begin{aligned} dQ &= TdS = dU + PdV \\ &= dU + PdV + VdP = d(U + PV) = -d\mathcal{Q}, \end{aligned} \quad (11)$$

hvor vi har benyttet os af energibevarelse, $dU = TdS - PdV$. Som ved udregningen af nyttevirkningen i afsnit 2, betyder den endelige proces tid, at det nyttige arbejde er mindre end ændringen i det relevante termodynamiske potential,

$$W < -\Delta\mathcal{P} \quad (12)$$

Vi vil nu som eksempel finde en termodynamisk potentialfunktion for ekspansionen af en gas under følgende betingelser: Betrag [3] en cylinder med stempel, der indslutter en ideal arbejds gas, og antag, at varmetransporten fra et ydre varmereservoir kan beskrives ved Fouriers varmeledningsslov, ligning (6) med konstant varmekonduktans, samt at volumenet forøges eksponentielt. (Dette er et arbitrært valg.) Det tidsafhængige arbejdspotential \mathcal{P} kan nu findes ved følgende almene procedure: Det differentielle arbejde er givet ved

$$dW = PdV = \frac{nRT}{V} dV, \quad (13)$$

som ikke er eksakt og derfor ikke umiddelbart kan integreres. Som for det tidsafhængige tilfælde gøres differentialet eksakt ved at addere et passende bevægelsesintegral. Første hovedsætning for arbejds gas sen,

$$n c_v \frac{dT}{dt} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{dt} = \kappa (T_R - T) \quad (14)$$

sammen med antagelsen om eksponentiel volumenuddvidelse,

$$\frac{dV}{dt} = aV \quad (15)$$

giver bevægelsesintegralet

$$n c_v V dT + [nRT + \frac{\kappa}{a} (T - T_R)] dV = 0. \quad (16)$$

Multipliseres med en vilkårlig funktion i T og V , $f(T, V)$ og ad deres det til differentialet dW , fås

$$dW = f(T, V) n_c V dT +$$

$$[(nRT + \frac{\kappa}{a}(T - T_R)) f(T, V) + \frac{nRT}{V}] dV. \quad (17)$$

$f(T, V)$ bestemmes, så dW bliver eksakt. Blandt flere muligheder kan $f(T, V)$ vælges som

$$f(V) = -\frac{1}{1 + \kappa/anR} \frac{1}{V}, \quad (18)$$

hvorved arbejdspotentialet bliver

$$\mathcal{F}(T, V) = -\frac{n_c}{1 + \kappa/anR} T - \frac{nRT_R}{1 + anR/\kappa} \ln \frac{V}{V_0}. \quad (19)$$

Andre valg af $f(T, V)$ ændrer kun $\mathcal{F}(T, V)$ med en additiv konstant. Det maksimale nyttige arbejde fra en isoterm ekspansion fra V_1 til V_2 kan herefter udregnes som

$$W_{1 \rightarrow 2} = \Delta \mathcal{F} = \frac{nRT_R}{1 + anR/\kappa} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (20)$$

hvilket er klart mindre end det reversible arbejde, altså uden betingelserne ligning (6) og (15),

$$W_{1 \rightarrow 2, \text{ rev}} = nRT_R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (21)$$

Bemærk at det reversible resultat nås i grænsen $a \rightarrow 0$ eller $\kappa \rightarrow \infty$. Det er dog langt fra altid tilfældet; vi har allerede set, at f.eks. nyttevirkningen i ligning (8) er uafhængig af irreversibiliteten. Arbejdet fra en adiabatisk udvidelse kan også udledes af $\mathcal{F}(T, V)$ i ligning (19) ved at sætte $\kappa = 0$.

Sådanne udvidelser af arbejdspotentialet til at inkludere simple irreversibiliteter kan give f.eks. fingerpreg om hvilke irreversibiliteter, der er mest dominerende i en konkret proces. F.eks. kan der opnås en vurdering af investering i et smøremiddel med særligt gunstige friktions- og termiske egenskaber overfor investering i andre materialer med bedre varmeledningsegenskaber eller investering i en anden volumen funktion $V(t)$. Ulemperne

ved den traditionelle, næsten harmoniske volumenændring, der findes i de allerfleste termodynamiske kredsprocesser, er udregnet i ref. 4 ud fra et andet princip.

Styrken ved arbejdspotentialkonstruktionen ligger i, at man kan finde en øvre grænse for det nyttige arbejde, som kan leveres af en given proces, uden at kende processens præcise tidsudvikling. I anvendelsesøjemed er det selvfølgelig af interesse også at vide, hvordan stemplet i en varmemaskine skal bevæges for at give det maksimale arbejde, der findes ved anvendelse af potentialformalismen. Det matematiske værktøj hertil er optimal kontrolteori, eller variationsregning med differentialligninger som bibetingelser.

4. Optimering af fri proces

Målet her er at finde en afløser for den velkendte Carnot cyklus, der består af to isoterner og to adiabater, således, at den endoreversible motor (figur 1) opnår sin optimale ydelse, som blev udregnet i afsnit 2. Vi søger uden forhåndsantagelser om kredsprocessens stempebevægelse, reservoirtilkobling, materialvalg m.m., den kredspocess, der f.eks. leverer mest nyttigt arbejde i perioden τ . Varmemaskinen er defineret ved følgende antagelser [5]:

i) der forefindes temperaturreservoirer med temperatur T_R i intervallet

$$T_L \leq T_R \leq T_H; \quad (22)$$

ii) arbejdsgassen er ideal med konstant varmekapacitet, og $P(t)$, $V(t)$ og $T(t)$ er veldefinerede størrelser.

iii) når arbejdsgassen er i kontakt med et temperaturreservoir, er varmemstrømmen givet ved,

$$\dot{Q}(t) = -\kappa(T(t) - T_R(t)); \quad (6)$$

iv) varmekonduktansen κ ligger i intervallet

$$0 \leq \kappa \leq \kappa_0; \quad (23)$$

v) motorens omløbstid er valgt på forhånd og kaldes τ ;

vi) der er ingen friktionstab p.g.a. gnidning mellem bevægelige dele.

Under disse antagelser ønskes varmemaskinens middelfekt over en cyklus maksimeret.

Det drejer sig i dette eksempel ikke blot om at finde en maksimal værdi, som vi er vant til v.h.a. differentialregning, men om at finde et helt funktionsforløb. Hertil benyttes optimal kontrol teori. Da denne beregningsmåde stort set er ukendt blandt fysikere og kemikere, har vi valgt at præsentere hovedtrækkene i det følgende, men læser der kun er interesseret i optimerings resultat, kan springe stykket med petit over uden tab af kontinuitet.

Da maskinens omløbetid er fast, er maksimering af dens middelfekt ækvivalent med maksimering af det arbejde, den leverer i perioden τ ,

$$W = \int_0^{\tau} P(t) \dot{V}(t) dt. \tag{24}$$

Som matematiske betingelser kræves det, at første og anden hovedsætning er opfyldt for arbejdsgassen. Dog vil antagelse ii) samt kravet om en cyklisk proces medføre, at arbejdsgassens entropiændring er nul uanset proces-typen, dvs. anden hovedsætning er automatisk opfyldt. Første hovedsætning giver bibetingelsen

$$\dot{Q}(t) = C_p T(t) + P(t) \dot{V} \tag{25}$$

eller, ved brug af antagelseerne i) - iii) og lidt omformning,

$$C_p \dot{T}(t) = -C_p(\gamma - 1) T(t) \dot{V}(t)/V(t) - k(t) [T(t) - T_R(t)], \tag{26}$$

hvor γ er Poissons forhold $\gamma = C_p/C_v$. Endelig skal det af tekniske grunde kræves, at den relative volumen hastighed $c(t) \equiv (\gamma - 1) \dot{V}(t)/V(t)$ er begrænset til intervallet

$$-c_m \leq c(t) \leq c_M \tag{27}$$

hvor c_m og c_M betyder henholdsvis minimum- og maksimumsværdien af den relative hastighed c .

Det endelige optimeringsproblem bliver hermed at finde $k(t)$, $c(t)$ og $T_R(t)$ inden for intervallerne (22), (23) og (27), som giver løsninger $T^*(t)$ og $V^*(t)$ til differentialligningen (26) med betingelseerne $T^*(0) = T^*(\tau)$

1) I det følgende angives optimale løsninger (kontrollfunktioner og trajektorier) ved *, og vektorfunktioner ved understregede typer.

og $V^*(0) = V^*(\tau)$, samt gør integralet (24) maksimalt.

Et sådant problem kaldes et optimalt kontrolproblem [6]. Løsningsfunktionerne $k^*(t)$, $c^*(t)$ samt $T_R^*(t)$ kaldes de optimale kontrollfunktioner, og $T^*(t)$ og $V^*(t)$ de tilhørende optimale trajektorier. I en lidt mere generel formulering kan det optimale kontrolproblem ovenfor omskrives til:

Der søges et sæt af funktioner $\underline{u}^*(t) = (u_1^*(t), u_2^*(t), \dots, u_m^*(t))$, kaldt kontrollfunktionerne, der opfylder følgende betingelser

$$i) \quad m_i \leq u_i^*(t) \leq M_i; \quad t \in [t_0, t_f]; \quad i = 1, \dots, m \tag{28}$$

$$\underline{u}^*(t_0) = \underline{u}^*(t_f);$$

ii) giver løsninger $\underline{x}^*(t) = (x_1^*(t), \dots, x_n^*(t))$ til differentialligningssystemet

$$\dot{\underline{x}}(t) = \underline{F}(\underline{x}(t), \underline{u}(t)), \tag{29}$$

der opfylder

$$\underline{x}^*(t_0) = \underline{x}^*(t_f);$$

iii) gør ydelsesindekset

$$\mathcal{J}(\underline{x}(t), \underline{u}(t)) = \int_{t_0}^{t_f} L(\underline{x}(t), \underline{u}(t)) dt \tag{30}$$

maksimalt.

Endvidere indføres en Hamiltonfunktion ved

$$H(\underline{x}(t), \underline{u}(t), \underline{p}(t)) = L(\underline{x}(t), \underline{u}(t)) + \underline{p}(t) \cdot \underline{F}(\underline{x}(t), \underline{u}(t)), \tag{31}$$

hvor $\underline{p}(t)$ er Lagrangemultiplikatorer, der er de til $\underline{x}(t)$ generaliserede impulser.

Værktøjet til løsning af det optimale kontrolproblem er *Pontryagin's maksimumsprincip*, jvf. [6], der er en nødvendig betingelse for en løsning. Det udsiger, at hvis $\underline{u}^*(t)$ er et sæt af optimale kontrollfunktioner, og $\underline{x}^*(t)$ er det tilhørende sæt af optimale trajektorier, der opfylder betingelsen $\underline{x}^*(t_0) = \underline{x}^*(t_f)$, så er Hamiltons kanoniske ligninger

$$\dot{\underline{x}}^*(t) = \frac{\partial H}{\partial \underline{p}} [\underline{x}^*(t), \underline{u}^*(t), \underline{p}^*(t)] \tag{32}$$

$$\dot{\underline{p}}^*(t) = - \frac{\partial H}{\partial \underline{x}} [\underline{x}^*(t), \underline{u}^*(t), \underline{p}^*(t)] \tag{33}$$

opfyldte og

$$H(\underline{x}^*(t), \underline{u}^*(t), \underline{p}^*(t)) \geq H(\underline{x}^*(t), \underline{u}(t), \underline{p}^*(t)) \tag{34}$$

for ethvert andet (dvs. ikke-optimal) sæt af kontrolfunktioner $\underline{u}(t)$, der opfylder betingelserne i lign. (28). Hvis tiden ikke indgår eksplicit i Hamiltonfunktionen, er

$$H(\underline{x}^*(t), \underline{u}^*(t), \underline{p}^*(t)) = \text{konst.} \quad (35)$$

Anvendes Pontryagins maksimumsprincip på den i ligning (22) – (27), opstillede model, bliver ligning (34) til

$$\begin{aligned} \Delta H &= H(\underline{x}^*(t), \underline{u}^*(t), \underline{p}^*(t)) - H(\underline{x}^*(t), \underline{u}(t), \underline{p}^*(t)) \\ &= [(1 - p_1^*(t)) T^*(t) + p_2^*(t)] [c^*(t) - c(t)] \\ &\quad + p_1^*(t) [k^*(t) (T_R^*(t) - T(t)) - k(t) (T_R(t) - T(t))] \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (36)$$

for alle kontrolfunktioner $k(t)$, $c(t)$ og $T_R(t)$, der opfylder ulighederne (22), (23), (27). Selve løsningsproceduren består i først at finde de optimale kontrolfunktioner ved successivt at indsatte grænserne i uligheden (36) og derefter finde de optimale trajektorier og de hertil hørende generaliserede impulser ved løsning af Hamiltons kanoniske ligninger (32), (33).

Eksempel. Da uligheden (36) skal være opfyldt for alle kontrolfunktioner, der blot opfylder begrænsningerne (22), (23), (27), skal uligheden specielt være opfyldt i det tilfælde, hvor $k(t) = k^*(t)$ og $T_R(t) = T_R^*(t)$. Indsættes disse udtryk for $k(t)$ og $T_R(t)$ i (36), fås uligheden

$$\Delta H = [(1 - p_1^*(t)) T^*(t) + p_2^*(t)] [c^*(t) - c(t)] \geq 0. \quad (37)$$

Da denne skal være opfyldt for alle funktioner $c(t)$ inden for grænserne (27), må det gælde, at

$$c^*(t) = \begin{cases} c_M & \text{hvis} > 0 \\ c_m & \text{hvis } (1 - p_1^*(t)) T^*(t) + p_2^*(t) < 0 \\ \text{ubestemt} & \text{hvis} = 0 \end{cases} \quad (38)$$

På lignende måde fastlægges $k^*(t)$ og $T_R^*(t)$,

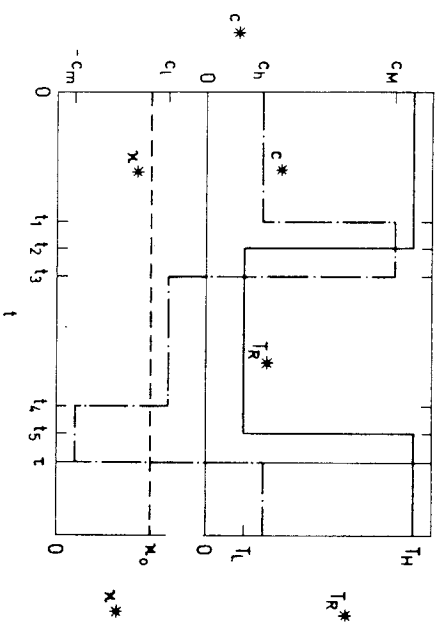
$$k^*(t) = \begin{cases} k_0 & \text{hvis} > 0 \\ 0 & \text{hvis } p_1^*(t) (T_R(t) - T^*(t)) < 0 \\ \text{ubestemt} & \text{hvis} = 0 \end{cases} \quad (39)$$

$$T_R^*(t) = \begin{cases} T_H & \text{hvis} > 0 \\ T_L & \text{hvis } p_1^*(t) < 0 \\ \text{ubestemt} & \text{hvis} = 0 \end{cases} \quad (40)$$

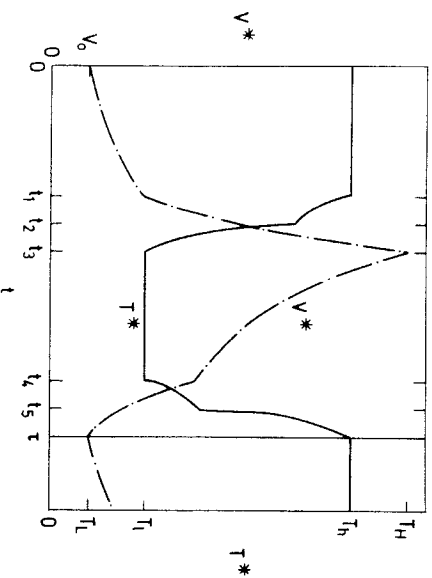
Der er altså kun brug for to varmereservoarer, det varmest og det koldeste mulige, og to konduktanser hertil, den maksimale og nul. Indsættes disse værdier i Hamiltons kanoniske ligninger, opnås et antal delløsninger (grene) svarende til antallet af kombinationer af værdierne for $k^*(t)$, $c^*(t)$ og $T_R^*(t)$.

Delløsningerne skal stykkes sammen til en løsning på hele tidsintervallet $[0, \tau]$. Ved sammensykningen skal der tages hensyn til, at funktionerne $T(t)$, $V(t)$, $p_1(t)$, $p_2(t)$ samt Hamiltonfunktionen skal være kontinuerlige i tidsintervallet $[0, \tau]$ samt periodiske med perioden τ . Når alle de mulige legale sammensætninger af delløsningerne er bestemt, udregnes værdien af ydelsesindexet, ligning (30) for hver af disse sammensætninger. Den optimale sammensætning er så den, der gør ydelsesindexet størst.

Den samlede løsning i det konkrete tilfælde, dvs. den optimale cyklus, er vist i *figurerne 2 og 3*. Figur 2 indeholder kontrolfunktionerne, altså de størrelser, der kan varieres udefra; det er reservoirtemperaturen $T_R^*(t)$, varmekonduktansen hertil $k^*(t)$ og den relative volumen hastighed $c^*(t)$. Tilstandsfunktionerne, som beskriver arbejds-gassens tilstand, og altså ikke vilkårligt lader sig bestemme udefra, men er afledte fra kontrolfunktionerne, er volumenet $V^*(t)$ og temperaturen $T^*(t)$; de er vist i figur 3. Der er flere bemærkelsesværdige resultater, dels at der kun er brug for to varmereservoarer, det varmest og det koldest mulige, dels at den optimale varmeladningsevne $k^*(t)$ er maksimal under hele kredsprocessen, dvs. der indgår ingen adiabat, og varmereservoirene skal således aldrig isoleres fra arbejds-gassen. Vi ser også af figur 2, at den relative volumen hastighed $c^*(t)$ derimod ikke kun skal antage sine ekstreme værdier. Sammenligner vi nemlig med temperaturfunktionen i figur 3, ser vi, at der er to isotermer i kredsprocessen, og for at varmeoverførslen kan nå at følge med, må den relative volumen hastighed ikke



Figur 2. De optimale kontrolfunktioner over en periode τ for en helt fri optimering af et cylinder-stempel system. $c^*(t) = V/V$ er den relative volumenuddvidelse og $\kappa^*(t)$ varmekonduktansen til reservoirret med temperaturen $T_R^*(t)$.



Figur 3. De optimale trajektorier for et cylinder-stempel system. $V^*(t)$ og $T^*(t)$ er henholdsvis arbejdsgassens volumen og temperatur.

være for stor. Den interessanteste funktion er måske $V^*(t)$, hvor det ses, at alle volumenaendringer skal ske eksponentielt, og at funktionen er *ikke-differentiable* i enkelte punkter. Forskellen fra den sædvanlige, næsten sinusformede stempelbevægelse er slående.

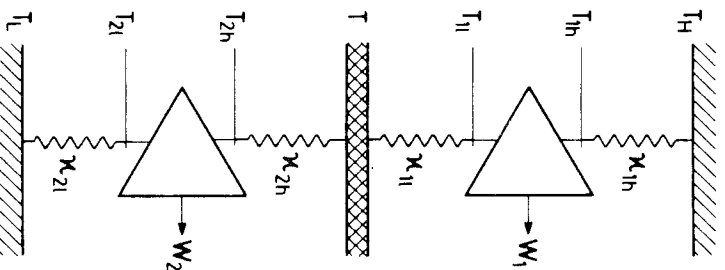
Vi har brugt en del plads på at forklare brugen af optimal kontrol teori til løsning af endelig-tids termodynamiske problemstillinger, fordi denne metode giver de mest udømmende oplysninger om hele systemets opførsel undervejs i processen. Denne fuldstændige løsning koster selvfølgelig også et betydeligt beregningsarbejde, og det vil i de fleste tilfælde være tilstrækkeligt at finde grænser for ydelsen, f.eks. ud fra potentialerne i afsnit 3. De optimale løsninger må iøvrigt ikke forveksles med ingeniørens velkendte simuleringer, der tilstræber matematisk at beskrive et bestemt system så præcist som overhovedet muligt. Vore modeller prætenderer ikke nær en sådan præcision, men er formuleret i stor generalitet for at beskrive, eller rettere sætte grænser for, en hel klasse af virkelige systemer.

Vi slutter med en kortfattet beskrivelse af to noget mere komplicerede konfigurationer.

5. Optimal kaskade af endoreversible varmemaskiner

Vi sætter to endoreversible varmemaskiner i forlængelse af hinanden som vist i figur 4, således at de ydre varmereservoirers temperaturer T_H og T_L holdes konstante, mens det mellemliggende reservoirs temperatur T frit kan variere [2]. Som i det foregående afsnit søger vi den fuldstændigt frie maksimering af den samlede arbejds effekt fra de to maskiner. Vi skal altså finde de optimale delløsninger for hver maskine og kombinere dem, hvorunder såvel den mellemliggende temperatur T som faseforskellen t_0 mellem de to maskiners cykler er frie.

Det overraskende resultat er, at den maksimale totaleffekt er helt uafhængig af T og t_0 . De enkelte maskiners effekt og de optimale tidsfunktioner afhænger selvfølgelig af T og t_0 , men altså ikke summen. Det betyder, at termodynamikken ikke kan afgøre, om en bestemt motor- eller køleopgave bedst udføres med et, to eller flere trin, eller i givet fald hvorledes temperaturfaldet skal fordeles mellem de enkelte trin, så længe den totale varme-

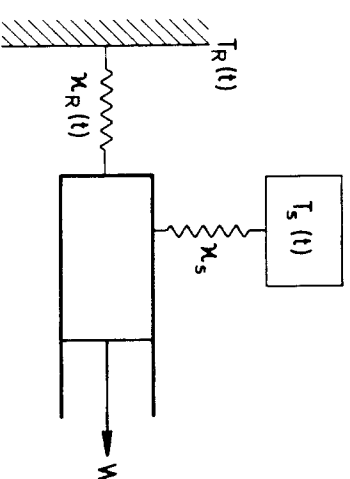


Figur 4. Kaskade af to endoreversible varmemaskiner.

modstand holdes konstant. Man kunne forestille sig, at tekniske begrænsninger på volumen, volumenforhold, tryk m.m. kunne løse spørgsmålet, men, da man samtidig får mængden af arbejds-gas i de to maskiner som nye parametre, er systemet stadig ubestemt. Der må altså ligge andre tekniske grunde bag den ud-bredte praksis at serieforbinde høj-, mellem- og lavtryksmaski-ner i kraftværker og store kompressorstationer.

6. Varmemotor med slavereservoir

Som en forbejdning af modellen i afsnit 4 kan varmemudveksling med cylindervæggen beskrives ved at tilføje et passivt slave-reservoir [7], som vist i figur 5. Slavereservoirt er koblet til ar-bejds-gassen gennem en fast varmekonduktans k_s , og reservoirt er isoleret fra omgivelserne, således at en ydre kontrol med re-

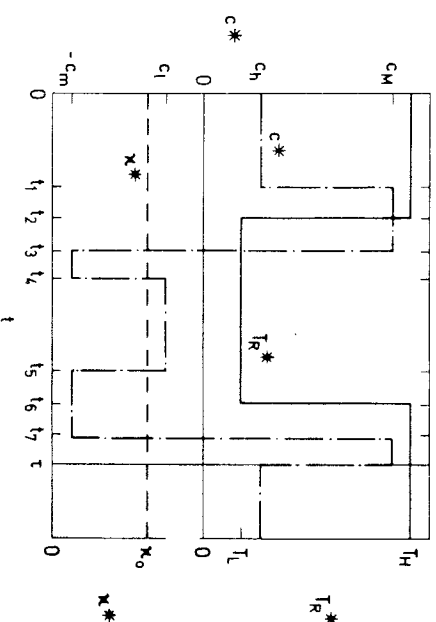


Figur 5. Cylinders-stempel system, som udover det drivende varmereservoir $T_R(t)$ er forbundet til et passivt slavereservoir $T_S(t)$ gennem den faste varmekonduktans k_s .

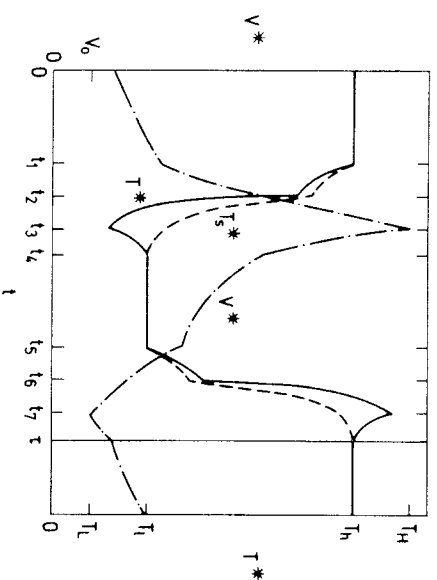
servoitemperaturen $T_S(t)$ er umulig. Slavereservoirt kan også beskrive tab hidhørende fra kobling af den termiske bevægelse i arbejdsprocessen til andre frihedsgrader. Ved stigende gastem-peratur vil flere gasmolekyler f.eks. eksiteres til højere vibra-tions- og rotationsstilstande, hvorved der optages varme. Ved efterfølgende fald i gastemperaturen vil varme atter frigives, men med en vis forsinkelse som afhænger af koblingen mellem frihedsgraderne. Med andre ord vil slavereservoirt faseforskyde varmetransporten fra/til arbejds-gassen. Den foregående simple-re model nås i begge grænser $k_s \rightarrow 0$ og $k_s \rightarrow \infty$, hvor slavereservoirt enten er helt frakoblet arbejds-gassen eller er en integreret del af denne. Ved tilføjelse af dette slavereservoir stiger komplek-siteten af det tilhørende optimale kontrolproblem drastisk. An-tallet af differentialligninger øges med en faktor to, og ligninger-ne, der er koblete, bliver stærkt ulineære. I dette tilfælde er det lykkedes at finde de forskellige typer af grene, der kan indgå i den optimale løsning. Da dette antal er betydeligt større end for den simple model, bliver antallet af måder, hvorpå grenene kan sammensættes til en løsning på hele perioden τ , så stort, at det endnu ikke er lykkedes at finde den optimale kombination af grenene.

I figur 6 og 7 er der vist et eksempel på en mulig cyklus. Den-ne ligner meget den optimale løsning i figur 2 og 3 bortset fra,

at temperaturerne T_h og T_l overskydes lidt for at få slavereser-voiret med i perioderne $[t_3, t_4]$ og $[t_7, \tau]$ som forberedelse til isotermerne.



Figur 6. De optimale kontrolfunktioner over en periode τ for cylinder-stempel systemet i figur 5. Betegnelser er som i figur 2.



Figur 7. De optimale trajektorier over en periode τ for cylinder-stempel systemet i figur 5. Slavereservoirets temperatur $T_s^*(t)$ er tegnet stiplet.

7. Fremtidsudsigter

I det foregående har vi refereret et skønsomt udvalg af, hvad der er udviklet i endelig-tids termodynamik siden dens start i 1975, med det håb at vise hvilken radikal virkning, begrænsningen til et endeligt tidsforløb har, og hvilke beregningsmetoder, endelig-tids termodynamik kan tilbyde i den forbindelse. Til interesserede læsere har vi tilføjet referencer [8-11] til andre lignende studier, hvoraf bl.a. betydningen af systemers endelige størrelse [8] og hvad der optimeres [9] fremgår; også økonomisk teori kan drage fordel af de termodynamiske grænser [10].

Endelig-tids termodynamik har fra sin start søgt at sætte realistiske grænser for systemers ydelser ved at samle dem i grupper, hvis væsentligste tab kunne beskrives teoretisk. Analysen ligner meget den traditionelle, reversible termodynamiks, men er selvfølgelig blevet betydelig rigere på grund af den tilføjede tidsdimension. Vi forventer, at endelig-tids termodynamik i stadig stigende grad vil blive brugt dels til sammenligning med faktiske maskiners og processers ydelser med henblik på lokalisering af mulige forbedringer, dels i projekteringsfasen til at afveje tab mod hinanden og få et overblik over prisen (i bred betydning) for at operere med en bestemt hastighed. Selvom alle modeller, der har været beskrevet i denne artikel, har drejet sig om varmemaskiner, er det en af termodynamikkens skønheder, at alle resultater, blot med ændringer i notationen, lige så vel kan anvendes på systemer i kemi, atomfysik, osv. Som de sidste to afsnit er udtryk for, ligger videreudviklingen af endelig-tids termodynamik givetvis indenfor sammensætningen af allerede optimerede enheder, således at hele systemer kan opbygges og analyseres. Oversættelse af de nye fremgangsmåder til biologi, populationsanalyse, økonomi m.m. er også indenfor rækkevidde.

Referencer

1. F. L. Curzon og B. Ahlborn, *Am. J. Phys.* **43**, 22 (1975).
2. M. H. Rubin og B. Andresen, *J. Appl. Phys.* **53**, 1 (1982).
3. P. Salamon, B. Andresen og R. S. Berry, *Phys. Rev. A* **15**, 2094 (1977).
4. M. Mozurkewich og R. S. Berry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78**, 1986 (1981); *J. Appl. Phys.* **53**, 34 (1982).

5. M. H. Rubin, *Phys. Rev. A* **19**, 1272, 1277 (1979).
6. Se feks. D. E. Kirk: *Optimal Control Theory: An Introduction* (Pren-tice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1970); L. S. Pontryagin et al.: *The Mathematical Theory of Optimal Processes* (John Wiley & Sons, New York, 1965).
7. F. M. Poulsen: *Optimal kontrolteori i endelig-tids termodynamik* (Speciale, Fysisk Laboratorium II, Københavns Universitet, 1981).
8. M. J. Ondrechen, B. Andresen, M. Mozurkewich og R. S. Berry, *Am. J. Phys.* **49**, 681 (1981).
9. P. Salamon og A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **74**, 3546 (1981).
10. R. S. Berry og B. Andresen, i W. C. Shieve og P. M. Allen (red): *Self-Organization and Dissipative Structure. Applications in the Physical and Social Sciences* (University of Texas Press, Austin, Texas, 1982, s. 323).
11. B. Andresen, R. S. Berry, A. Nitzan og P. Salamon, *Phys. Rev. A* **15**, 2086 (1977);
B. Andresen, P. Salamon og R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **66**, 1571 (1977);
M. J. Ondrechen, R. S. Berry og B. Andresen, *J. Chem. Phys.* **72**, 5118 (1980);
P. Salamon, B. Andresen, P. D. Gait og R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **73**, 1001 (1980);
M. J. Ondrechen, B. Andresen og R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **73**, 5838, (1980);
B. Andresen, M. H. Rubin og R. S. Berry, *J. Phys. Chem.* (under tryk-ning) "Availability for Finite-Time Processes. General Theory and a Model";
Y. B. Band, O. Kafri og P. Salamon, *J. Appl. Phys.* **53**, 8 (1982).