

Maszyny cieplne i II zasada termodynamiki

- Maszyny cieplne, chłodnie i pompy tlenowe
- II zasada termodynamiki
- Cykl Carnot'a
- Entropia
- termodynamiczna definicja
- II zasada termodynamiki i entropia

Cykle termodynamiczne. Sprawność maszyn cieplnych

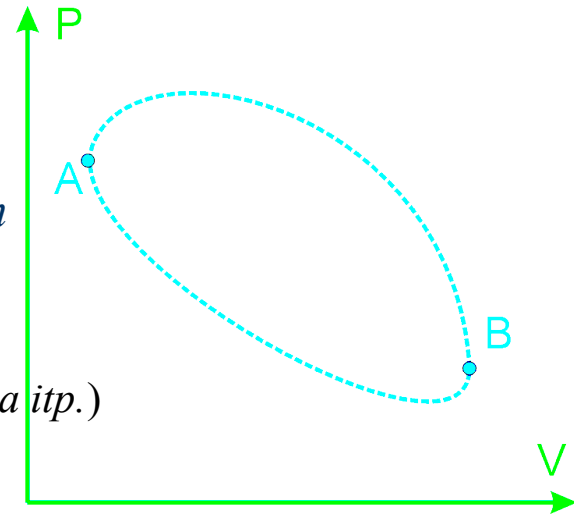
Maszyny cieplne

- ◆ zamiana ciepła na pracę (i odwrotnie) – np. silniki, chłodnice, turbiny
- ◆ pracują cyklicznie, tzn. pobierają(oddają) ciepło i wykonują(pobierają) pracę użyteczną cyklicznie
- ◆ Pytania : z jaką sprawnością maksymalną mogą pracować takie maszyny?
czy można całkowicie pobrane ciepło zamienić na pracę użyteczną?

Maszyny realizują cykl termodynamiczny

proces lub szereg procesów, które doprowadzają układ termodynamiczny z powrotem do warunków początkowych

- ◆ cykle odwracalne
(doskonała izolacja cieplna, brak tarcia i innych oporów ruchu, tzn. otoczenie też ma stan odwracalny, np. nie nagrzewa się od tarcia itp.)
- ◆ cykle nieodwracalne



Procesy odwracalne i nieodwracalne

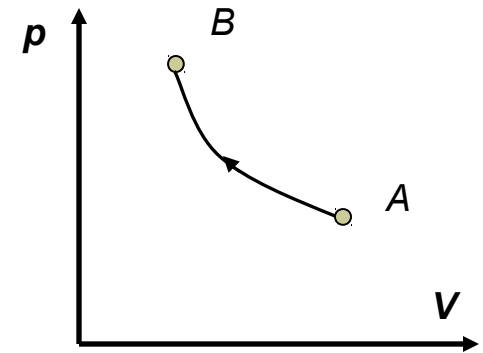
Procesy odwracalne

- ◆ *Proces jest odwracalny, jeśli za pomocą małej (różniczkowej) zmiany parametrów otoczenia można wywołać proces odwrotny*
- ◆ *Proces jest odwracalny, jeśli po przejściu przez niego najpierw w normalnym, a następnie w przeciwnym kierunku, zarówno układ jak i otoczenie zewnętrzne wracają do stanu wyjściowego*

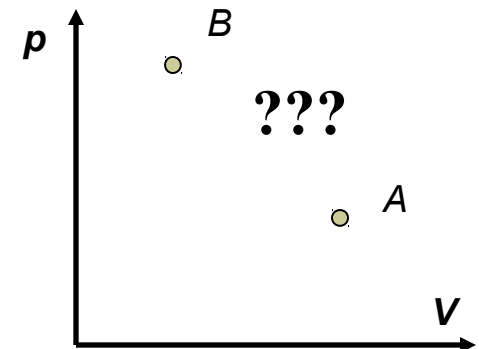
Procesy nieodwracalne

- ◆ *Proces nie spełniający warunków odwracalności*
np. kiedy procesowi towarzyszy „rozpraszanie” energii na skutek tarcia
np. kiedy proces przebiega bardzo gwałtownie
np. procesy jednokierunkowe (które nie mogą zachodzić odwrotnie)

Przykład :



Każdy ze stanów pośrednich jest stanem pełnej równowagi układu z otoczeniem

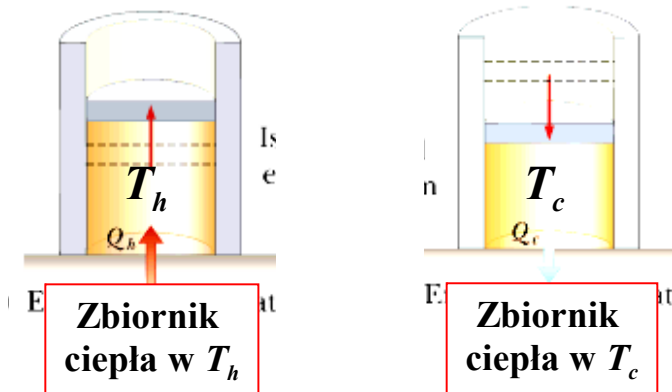


nie można określić stanów równowagi pomiędzy przejściem od A do B

Procesy odwracalne

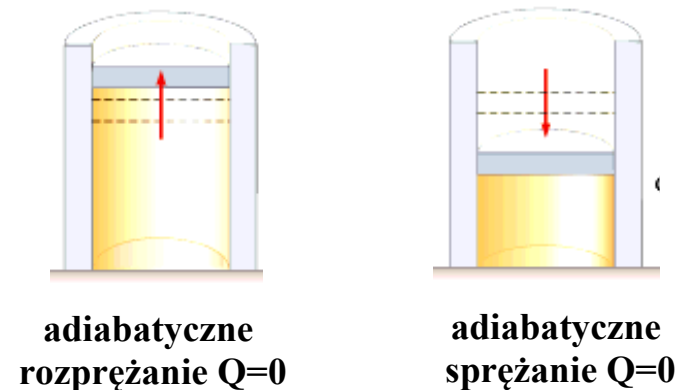
Proces izotermicznego sprężania/rozprężania ($T=\text{const}$)

- jest procesem odwracalnym jeśli przeprowadzany jest bardzo powoli
- staramy się aby układ był w stanie tylko lekko odbiegającym od stanu równowagi
- przepływ ciepła nie jest spowodowany przez różnicę temperatur



Proces adiabaticznego sprężania/rozprężania ($Q=\text{const}$)

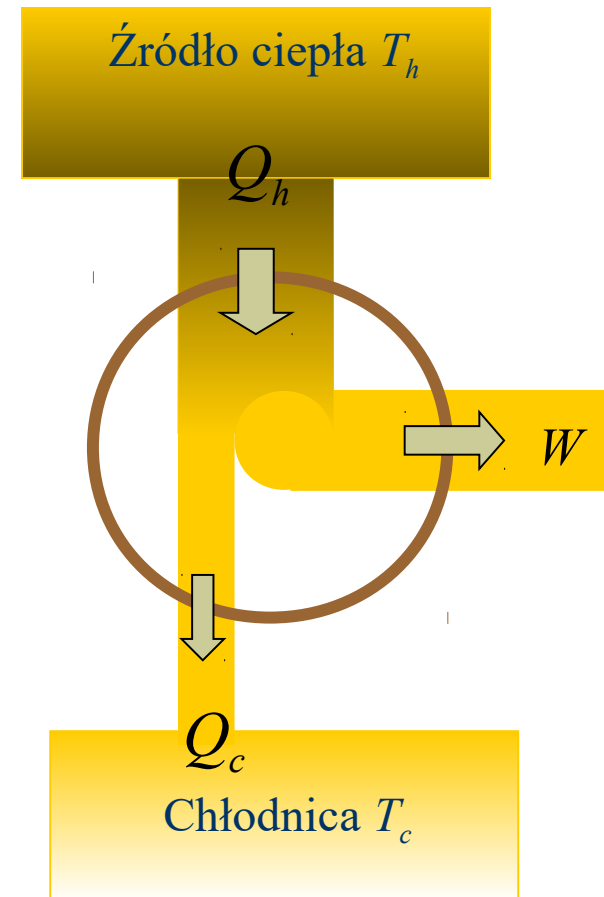
- jest procesem odwracalnym jeśli przeprowadzany jest bardzo powoli
- staramy się aby układ nie był w stanie daleko odbiegającym od stanu równowagi
- proces ten nie zamienia ciepła na pracę mechaniczną



Na bazie tych procesów można zbudować teoretycznie „doskonały” odwracalny cykl termodynamiczny - Cykl Carnot’a, ale o tym za chwilę.

Maszyny cieplne – zasada działania

- cel: zamiana ciepła na pracę (i odwrotnie)
- pracują cyklicznie
- pracę wykonuje **substancja robocza** (np. gaz, mieszanka paliwa i powietrza) która:
 - pochłania ciepło dostarczane ze źródła ciepła o wyższej temperaturze
 - część pochłoniętego ciepła przekształca w pracę
 - reszta pochłoniętego ciepła przekazywana jest do chłodnicy o niższej temperaturze (aby zachowana była cykliczność procesu – powrót do stanu początkowego)



Sprawność maszyn cieplnych

Obowiązuje I zasada termodynamiki, więc pracę wykonaną bilansuje ciepło dostarczone i odebrane:

$$W = Q_h + Q_c = |Q_h| - |Q_c|$$

(w całym cyklu $\Delta U=0$!!! oraz $Q_c < 0$)

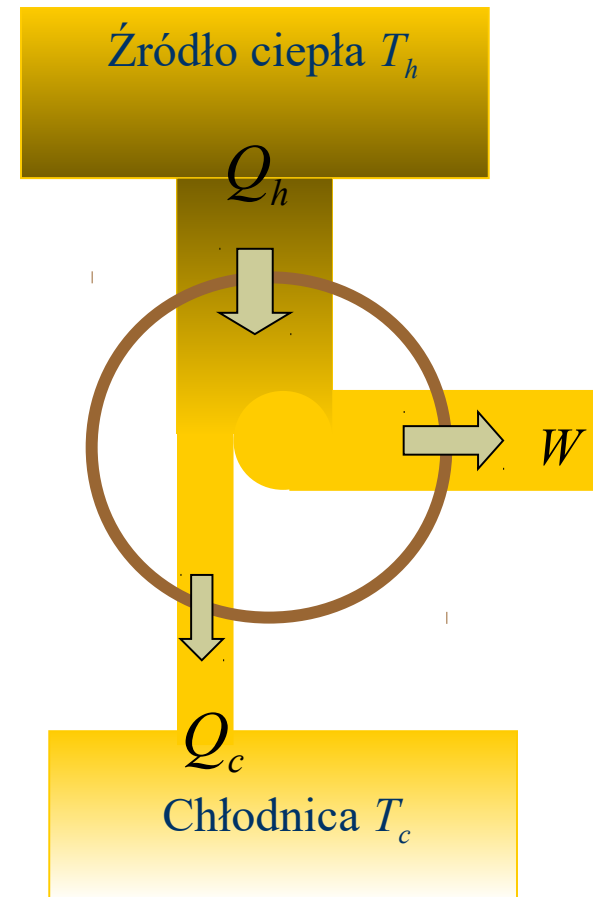
Definicja sprawności maszyny cieplnej:

- ile ciepła dostarczonego może być zamienione na pracę maszyny

praca wykonana przez maszynę

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

ciepło dostarczone



Sprawność maszyn cieplnych

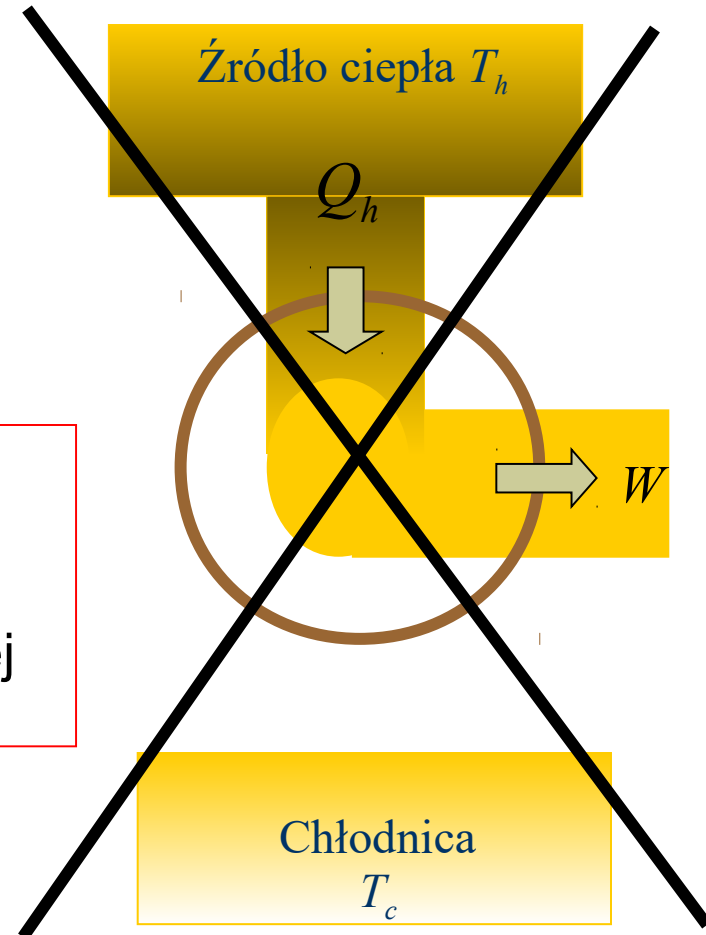
II zasada termodynamiki (Kelvin-Planck)

Niemożliwe jest wykonanie maszyny cieplnej która pracowałaby cyklicznie wykonując pracę dzięki tylko pobieraniu energii cieplnej

$$|Q_c| > 0 \quad , \quad Q_h > W$$

Niestety, ciepło nie może być całkowicie zamienione na pracę !

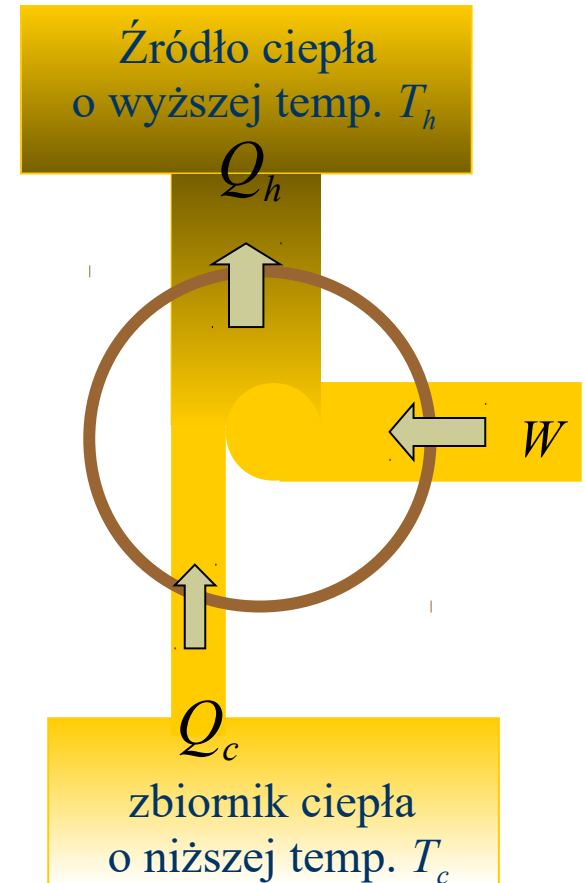
Niestety, sprawność 100% maszyny cieplnej nie może być osiągnięta !



Chłodnie i pompy ciepłne – zasada działania

- Pracują w cyklu odwrotnym do maszyn cieplnych
- **substancja robocza:**
 - pochłania ciepło ze źródła ciepła o niższej temperaturze
 - i przekazuje je do zasobnika ciepła o wyższej temperaturze

Ale potrzebna jest dodatkowa praca z zewnątrz aby ten transfer był możliwy



Sprawność chłodni/pomp ciepłych

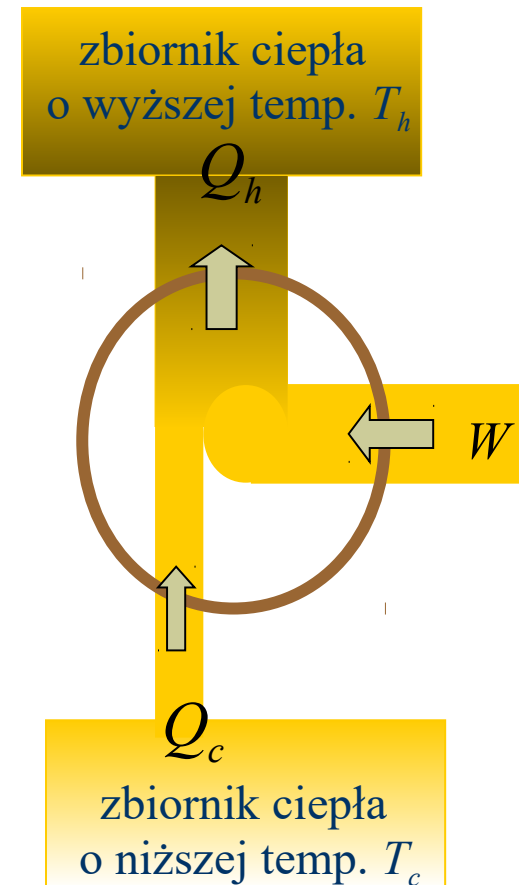
definicja sprawności cyklu:

- jaka część pracy odpowiada energii cieplnej oddanej do gorącego zbiornika ciepła
(*współczynnik wydajności dostarczania ciepła*)

$$\eta_h = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{|Q_h|}{|Q_h| - |Q_c|}$$

- jaka część pracy odpowiada energii cieplnej pobranej z zimnego zbiornika ciepła
(*sprawność energetyczna np. klimatyzatora*)

$$\eta_c = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{|Q_c|}{|Q_h| - |Q_c|}$$



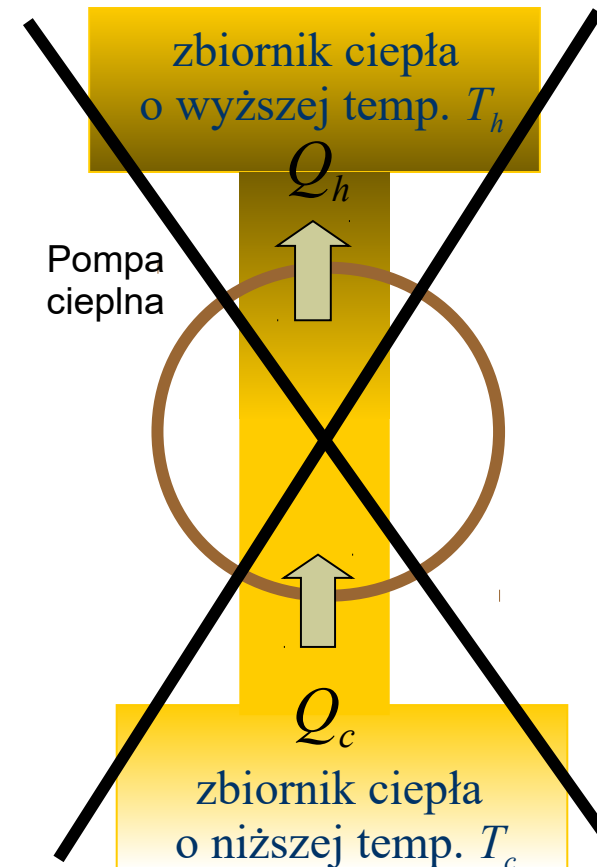
Sprawność chłodni/pompy ciepłej

II zasada termodynamiki (Clausius)

Niemożliwe jest zbudowanie pompy ciepłej, która pracowałaby cyklicznie i przenosiłaby energię cieplną ze zbiornika o niższej temperaturze do zbiornika o wyższej temperaturze bez dodatkowo wykonanej pracy

$$W > 0$$

Ciepło nigdy spontanicznie nie przepływa od ciała zimniejszego do cieplejszego



II zasada termodynamiki - podsumowanie

- jest faktem eksperymentalnym
- jest przejawem następujących nieodwracalnych procesów:
 1. *Kiedy dwa obiekty o różnej temperaturze są ze sobą w kontakcie cieplnym to przepływ ciepła odbywa się zawsze od obiektu cieplejszego do zimniejszego*
 2. *Praca mechaniczna może być przetworzona całkowicie na ciepło ale ciepło nie może być całkowicie przetworzone na mechaniczną pracę (nie możemy zamienić ciepła w pracę z 100% sprawnością)*
- mówi, że o energii musimy myśleć nie tylko w kategoriach jej ilości lecz również jakości

Energia ulega „degradacji” za każdym razem kiedy zostaje użyta:

np. ciepło z reaktora jądrowego \Rightarrow elektryczność \Rightarrow zasilanie urządzeń domowych

- *każdej z tych przemian dochodzi do strat energii której nie można odzyskać*

II zasada termodynamiki - podsumowanie

- określa kierunek spontanicznych **procesów nieodwracalnych**

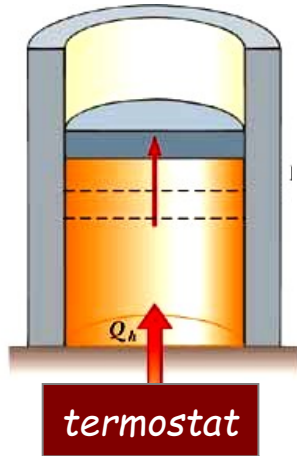
przykłady:

- *gaz spontanicznie rozpręża się od obszaru wysokiego ciśnienia do niskiego*
- *gazy i ciecze mają tendencje mieszania się same ze sobą – niż separowania*
- *sól kuchenna rozcieńcza się w wodzie, ale nigdy samoczynnie nie wytrąca się z roztworu*
- *łatwiej zrobić bałagan w swoim pokoju niż go posprzątać*

Jaką maksymalną sprawność można uzyskać zamieniając ciepło na pracę?

Cykl Carnot'a

D→A
sprężanie
adiabaticzne



A→B
rozprężanie
izotermiczne

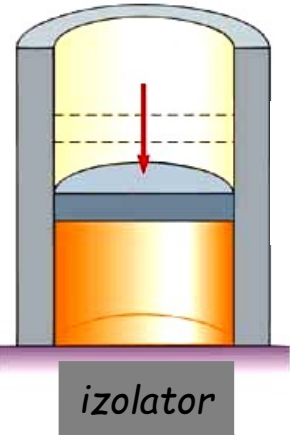
T_h

termostat

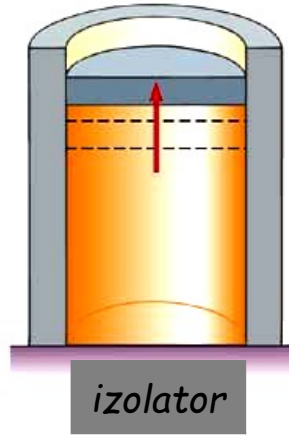


$Q=0$

$Q=0$

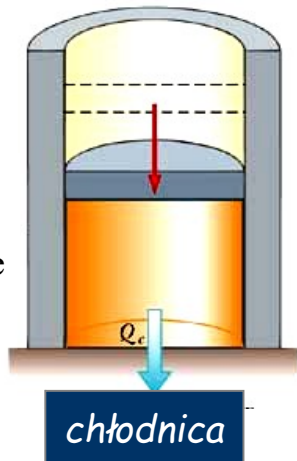


izolator



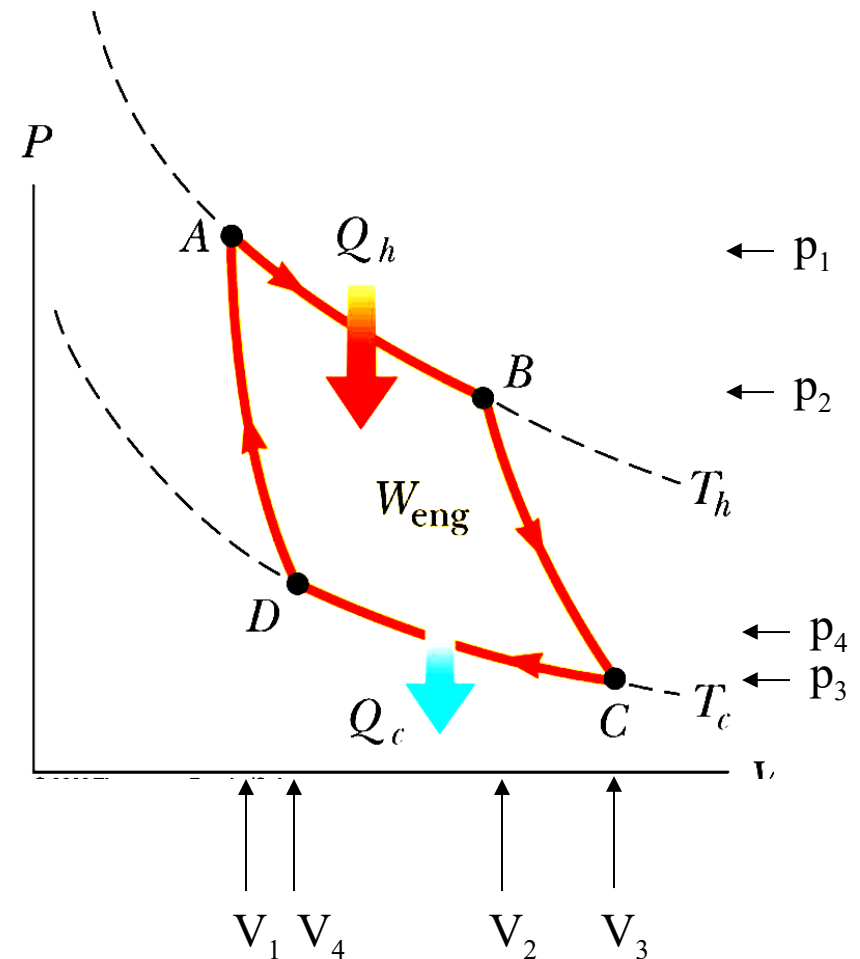
izolator

C→D
sprężanie
izotermiczne



T_c

chłodnica



Cykl Carnot'a

- $A \rightarrow B$ rozprężanie izotermiczne, $\Delta U = 0$

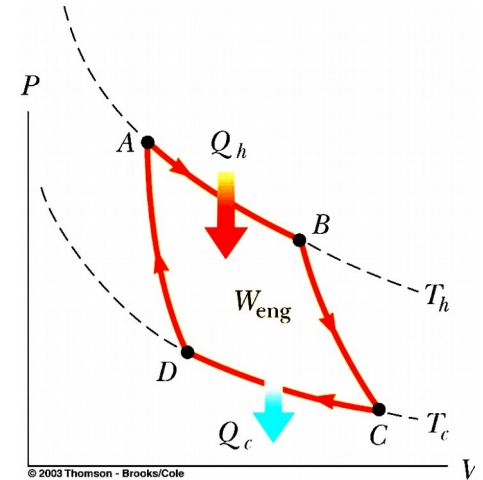
$$Q_h = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_h}{V} dV = nRT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$

- $B \rightarrow C$ rozprężanie adiabatyczne, $\Delta Q = 0$

- $C \rightarrow D$ sprężanie izotermiczne

$$Q_c = W_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_c}{V} dV = -nRT_c \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) < 0$$

- $D \rightarrow A$ sprężanie adiabatyczne, $\Delta Q = 0$



Cykl Carnot'a

- Sprawność cyklu

praca wykonana przez gaz

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c \ln(V_3 V_4^{-1})}{T_h \ln(V_2 V_1^{-1})}$$

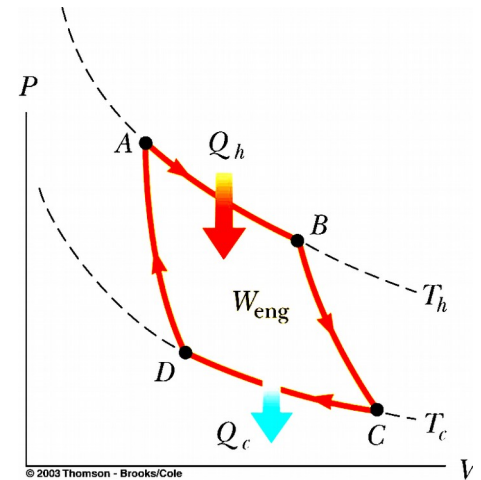
ciepło pobrane ze źródła ciepła

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

Okazuje się

“Żaden silnik cieplny nie jest tak efektywny jak silnik oparty na cyklu Carnot'a pracujący pomiędzy tymi samymi zbiornikami ciepła”

słowo “silnik” odnosi się do każdego silnika cieplnego – odwracalnego lub nieodwracalnego



Cykl Carnot'a

Wykazać, że sprawność silnika Carnota, w którym substancją roboczą jest gaz doskonały wynosi $(T_h - T_c)/T_h$

Z przemian izotermicznych

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$p_3 V_3 = p_4 V_4$$

Z przemian adiabatycznych

$$p_2 V_2^\chi = p_3 V_3^\chi$$

$$p_1 V_1^\chi = p_4 V_4^\chi$$

Mnożąc stronami te 4 równania otrzymujemy

$$V_1 V_2^\chi V_3 V_4^\chi = V_2 V_3^\chi V_4 V_1^\chi$$

$$(V_2 V_4)^{\chi-1} = (V_3 V_1)^{\chi-1}$$

$$(V_2/V_1) = (V_3/V_4)$$

Cykl Carnot'a

Sprawność silnika Carnota

praca wykonana przez gaz

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c \ln(V_3 V_4^{-1})}{T_h \ln(V_2 V_1^{-1})}$$

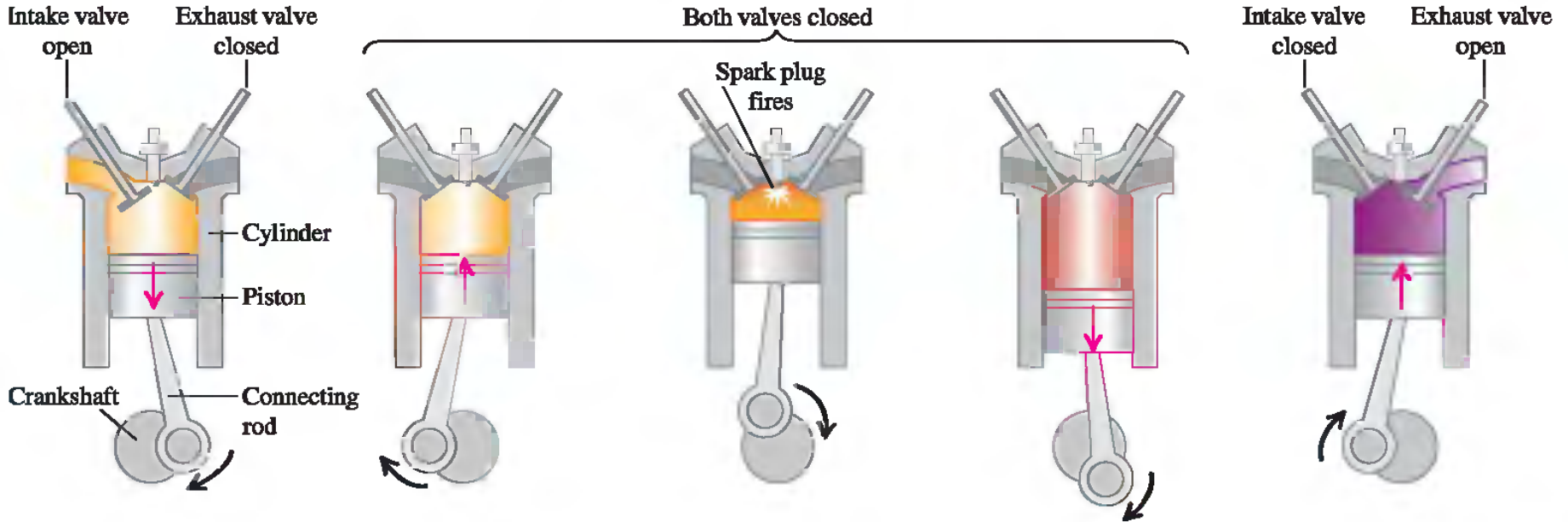
ciepło pobrane ze źródła ciepła

Wcześniej udowadniając, że $(V_2/V_1) = (V_3/V_4)$

otrzymujemy

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \implies \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

Cykl Otta (silnik benzynowy czterosuwowy)



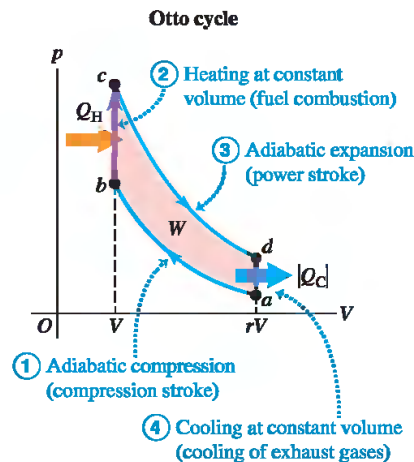
Intake stroke: Piston moves down, causing a partial vacuum in cylinder; gasoline-air mixture enters through intake valve.

Compression stroke: Intake valve closes; mixture is compressed -- piston moves up.

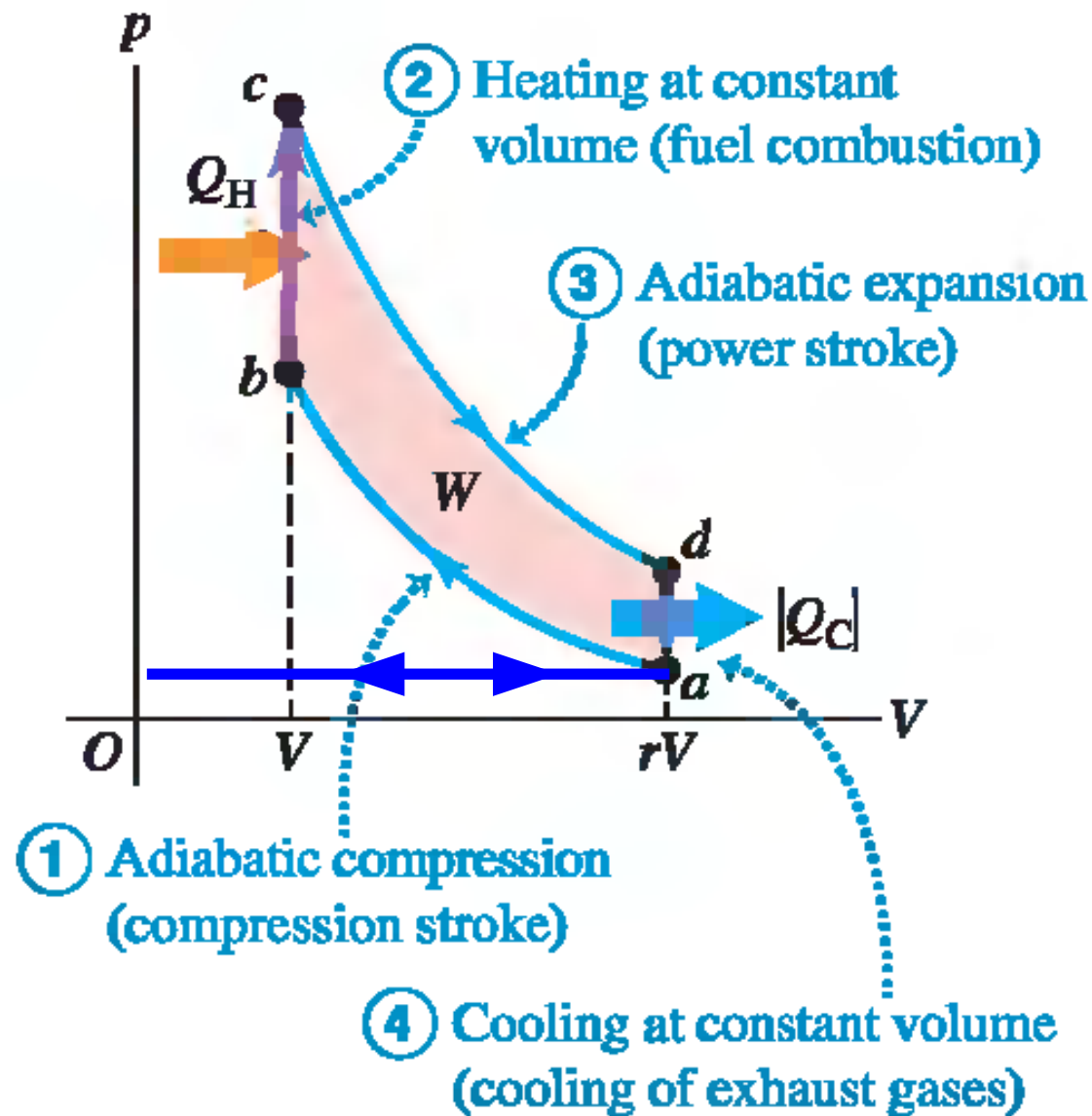
Ignition: Spark plug ignites mixture.

Power stroke: Hot burned mixture expands, pushing piston down.

Exhaust stroke: Exhaust valve opens; piston moves up, expelling exhaust and leaving cylinder ready for next intake stroke.



Otto cycle



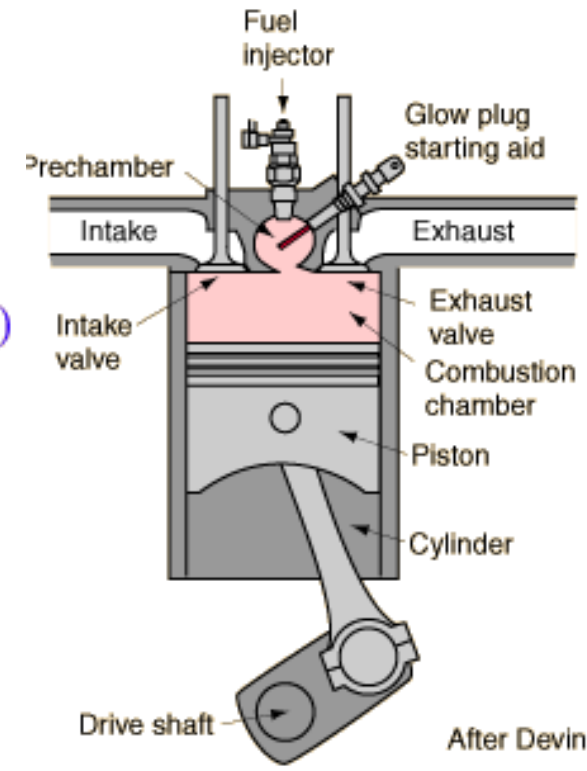
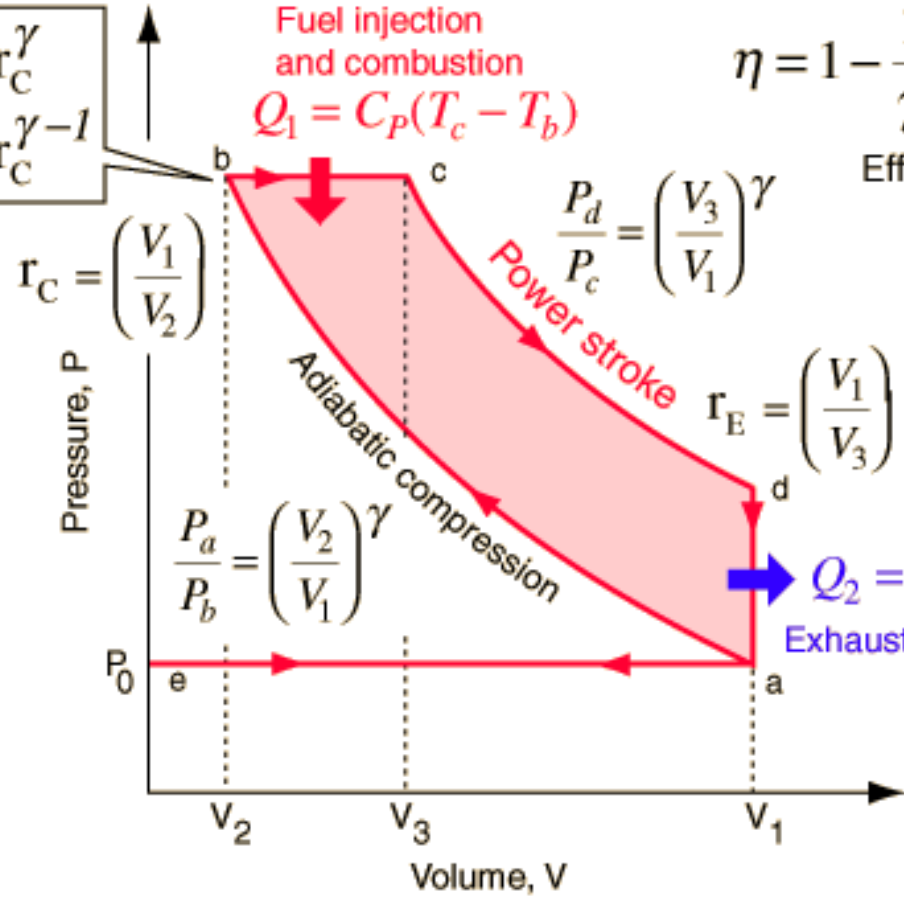
Cykl Diesla

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{r_E^{-\gamma} - r_C^{-\gamma}}{r_E^{-1} - r_C^{-1}}$$

Efficiency

$$P_b = P_a r_C^\gamma$$

$$T_b = T_a r_C^{\gamma-1}$$



Entropia

Entropia S jest wielkością termodynamiczną związaną z II zasadą termodynamiki, a szczególnie z zagadnieniem nieodwracalności procesów.

Entropia jest miarą nie-uporządkowania układu termodynamicznego. Im większy nieporządek tym większa entropia.

W procesach odwracalnych **zmiana entropii ΔS** układu dla dwóch dowolnych stanów a i b wyraża się wzorem

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

def.: „ciepło zredukowane”

Cykl Carnot'a i Entropia

Spróbujmy policzyć zmiany entropii w tym cyklu:

Tutaj wymiana ciepła odbywa się tylko w procesach izotermicznych

$$A \rightarrow B \quad \Delta S_{AB} = \frac{Q_h}{T_h}$$

$$C \rightarrow D \quad \Delta S_{CD} = \frac{Q_c}{T_c}$$

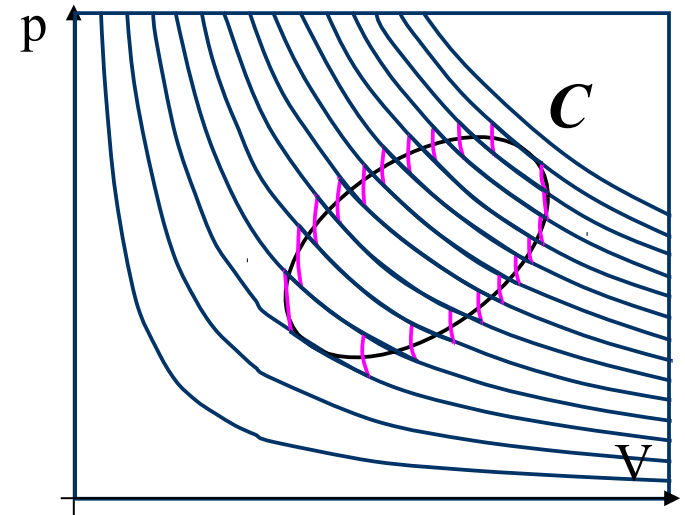
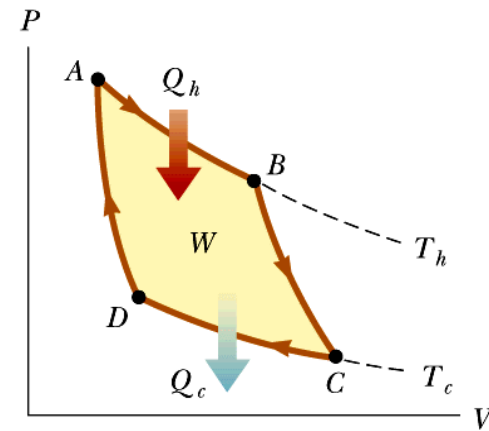
Całkowita zmiana entropii

$$\Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

Okazuje się, że każdy proces cykliczny **odwracalny** można „złożyć” z pewnej liczby cykli Carnot'a. Dlatego zmiana entropii dla takiego cyklu = 0

$$\Delta S = \oint_C dS = \oint_C \frac{dQ}{T} = 0$$

Zatem entropia jest funkcją stanu!

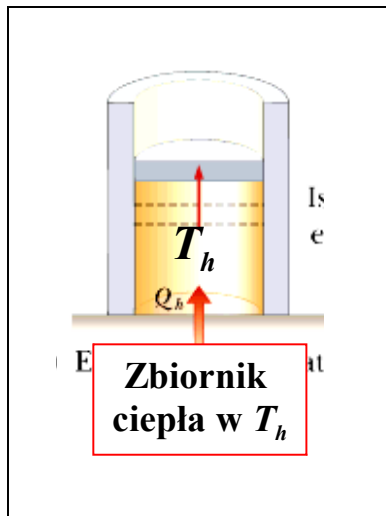


II zasada termodynamiki i Entropia

W układzie izolowanym entropia tego układu nigdy nie maleje

$$\Delta S = 0 \quad \text{w procesie odwracalnym}$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{w procesie nieodwracalnym}$$



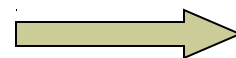
Układ który jest „zamknięty”

Np. gaz + zbiornik ciepła,
Proces izotermiczny (odwracalny)

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{|Q|}{T}$$

$$\Delta S_{\text{zbiornik}} = \frac{-|Q|}{T}$$

Uwaga! Entropia może się zmniejszać w części układu izolowanego, ale zawsze będzie istnieć wzrost entropii równy bądź większy w innej części układu. Całkowita zmiana entropii układu jako całości nie może się zmniejszać



$$\Delta S = 0$$

Entropia jako funkcja stanu dla gazu doskonałego

Dla dowolnego procesu I zasada termodynamiki mówi

$$dU = dQ - dW$$

$$nC_v dT = dQ - pdV$$

$$dQ = nC_v dT + pdV$$

Korzystając z równania stanu gazu
 $p = nRT/V$

$$\frac{dQ}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Sumując (całkując) strony i biorąc pod uwagę że proces przebiega od stanu początkowego i do stanu końcowego f

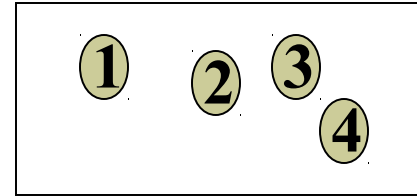
$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f nC_v \frac{dT}{T} + \int_i^f nR \frac{dV}{V}$$

dla procesu odwracalnego zmiana entropii zależy tylko od zmian temperatury i zmian objętości

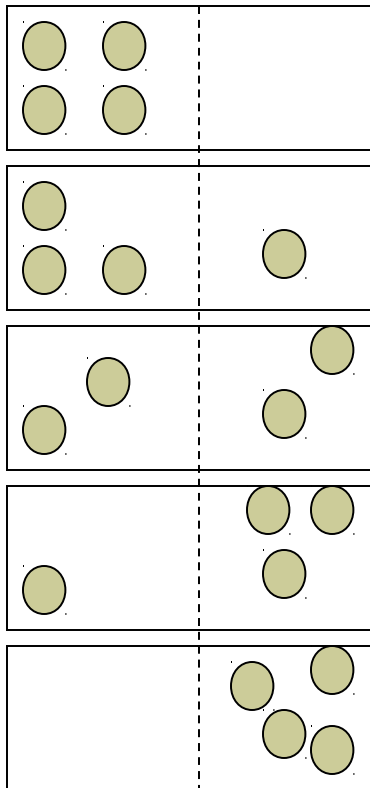
$$\Delta S = S_f - S_i = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Statystyczna definicja Entropii

Entropia jest **miarą chaotyczności** układu
Aby to wyjaśnić posłużmy się przykładem.
Sposoby rozłożenia tych cząstek:



MAKROSTANY



Ilość MIKROSTANÓW
realizujących makrostan

$$1 = \binom{4}{4} = \frac{4!}{4!0!}$$

$$4 = \binom{4}{3} = \frac{4!}{3!1!}$$

$$6 = \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!2!}$$

$$4 = \binom{4}{1} = \frac{4!}{1!3!}$$

$$1 = \binom{4}{0} = \frac{4!}{0!4!}$$

Prawdopodobieństwo
konfiguracji

$$1/16$$

$$4/16$$

$$6/16$$

$$4/16$$

$$1/16$$

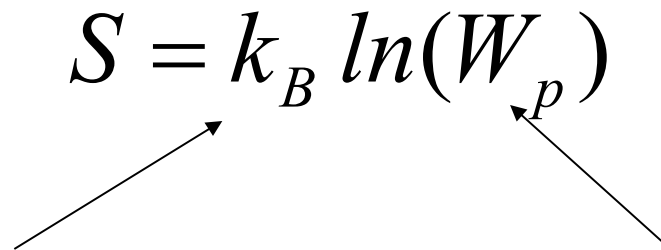
suma = 16

Statystyczna definicja Entropii

Wg. hipotezy Boltzmana wszystkie **mikrostan**y są jednakowo prawdopodobne

Najbardziej prawdopodobny jest ten **makrostan** który realizowany jest przez największą liczbę mikrostanów

Między entropią a prawdopodobieństwem termodynamicznym zachodzi zależność

$$S = k_B \ln(W_p)$$


Stała Boltzmana = $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

Liczba realizacji danego mikrostanu
(„prawdopodobieństwo termodynamiczne“)