

Wykład 11

Procesy odwracalne i nieodwracalne

**Przyczyny nieodwracalności procesów;
tarcie, rozprężanie swobodne, transfer ciepła przy
skończonej różnicy temperatur, mieszanie dwóch
różnych substancji**

Nieodwracalność wewnętrzna i zewnętrzna

Obieg Carnota; silnik i chłodziarka Carnota

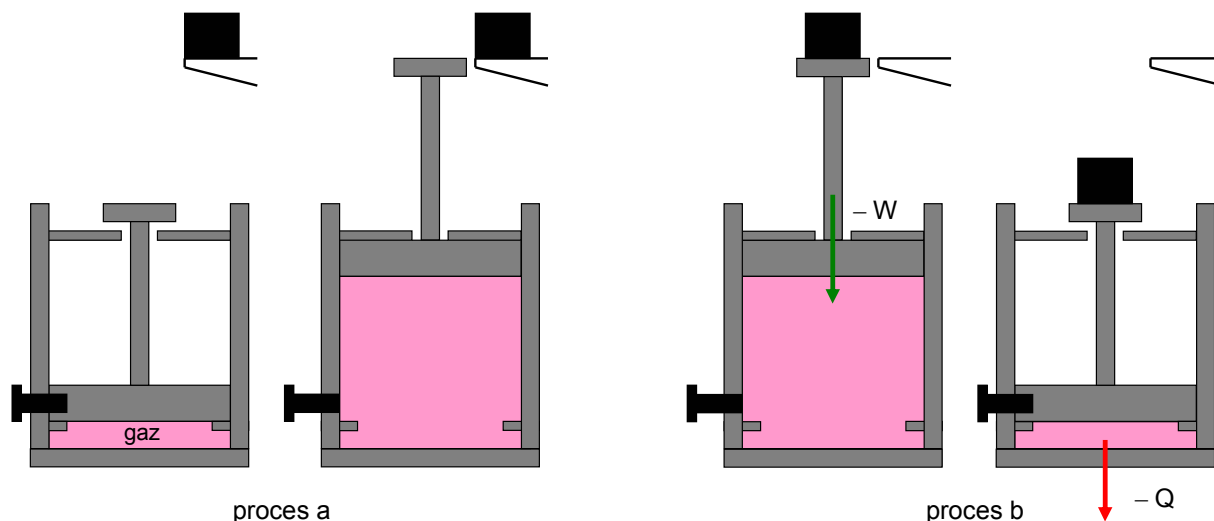
Obieg Carnota na diagramie fazowym P-v

Termodynamiczna skala temperatury

**Powiązanie termodynamicznej skali temperatury
ze skalą Celsjusza**

Procesy odwracalne i nieodwracalne

Przykład: proces nieodwracalny



proces a
 $\Delta U = Q - W = 0 - 0 = 0$

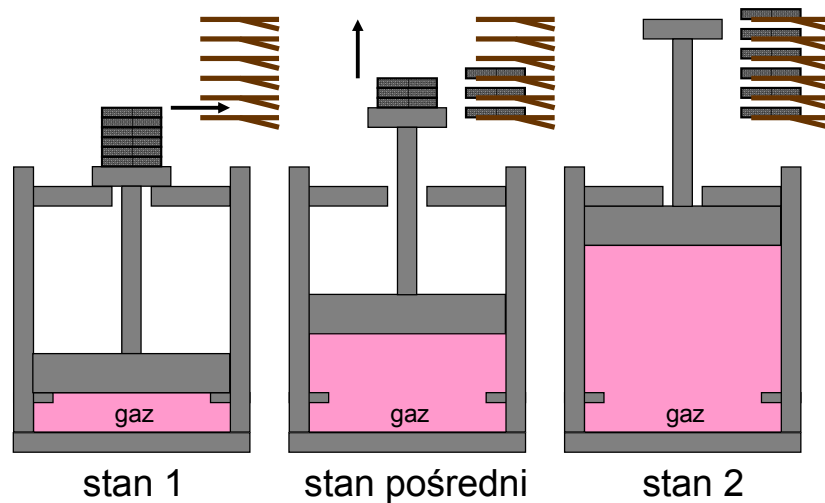
proces b
 $\Delta U = Q - W \approx 0$
 $Q \neq 0$
 $W \neq 0$

Proces a; rozprężanie swobodne gazu w cylindrze z tłokiem. Jeśli pominiemy ciśnienie atmosferyczne i ciężar tłoka, to przy rozprężaniu się gazu tłok nie wykonuje żadnej pracy. Jedynym sposobem na powrót do stanu początkowego jest sprężenie gazu, proces b. Proces ten wymaga wykonania pracy sprężenia gazu, W . Ponieważ temperatura gazu wzrośnie, gaz musi przekazać do otoczenia pewne ciepło, Q . Ostatecznie, chociaż układ powrócił do stanu pierwotnego (inną drogą, przechodząc przez inne stany), otoczenie znalazło się w innym stanie (porównaj położenie ciężarka).

Proces b nie jest procesem odwrotnym do a.

Proces a nie jest procesem odwracalnym.

Przykład: proces odwracalny



Proces a, $1 \rightarrow 2$: rozprężanie gazu w cylindrze z malejącym obciążeniem tłoka.

Proces b, $2 \rightarrow 1$: sprężanie gazu w cylindrze z rosnącym obciążeniem tłoka.

W każdym kroku praca wykonana przez tłok i ciepło wymienione z otoczeniem będą, w granicy nieskończenie małych ciężarków, takie same podczas procesu a i b. Zatem:

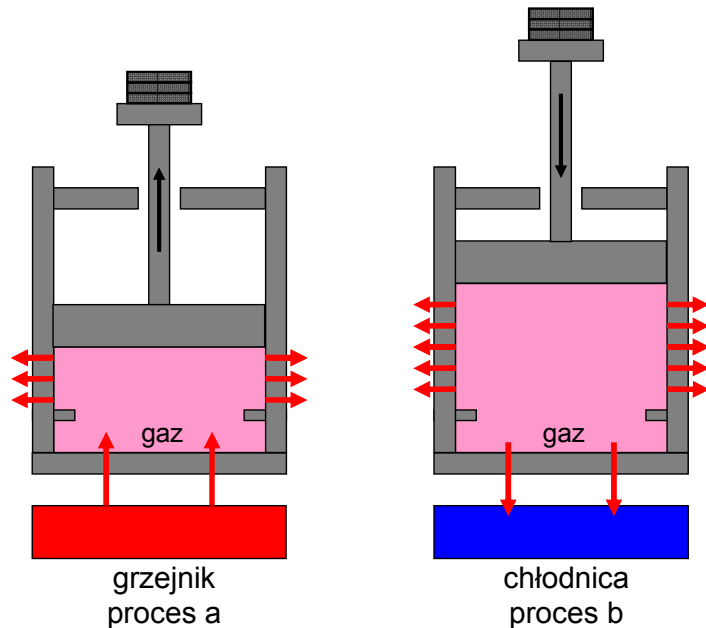
$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_i \delta Q_i = \int_1^2 \delta Q = {}_1Q_2 = -{}_2Q_1; \quad \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_i \delta W_i = \int_1^2 \delta W = {}_1W_2 = -{}_2W_1$$

W granicy nieskończenie małych ciężarków proces b będzie procesem odwrotnym do procesu a. Proces a będzie procesem odwracalnym.

Proces odwracalny to idealizacja. Proces odwracalny zachodziłby nieskończenie wolno, quasistatycznie, przechodząc przez nieskończenie wiele stanów i zachowując quasi-równowagę w układzie. Każdy realny proces, zachodzący ze skończoną prędkością, jest do pewnego stopnia nieodwracalny.

Proces quasi-równowagowy jest tożsamy z procesem odwracalnym.

Przyczyny nieodwracalności procesów; tarcie...



Niezależnie od tego, czy:

proces a, do układu dopływa ciepło, układ wykonuje pracę

czy:

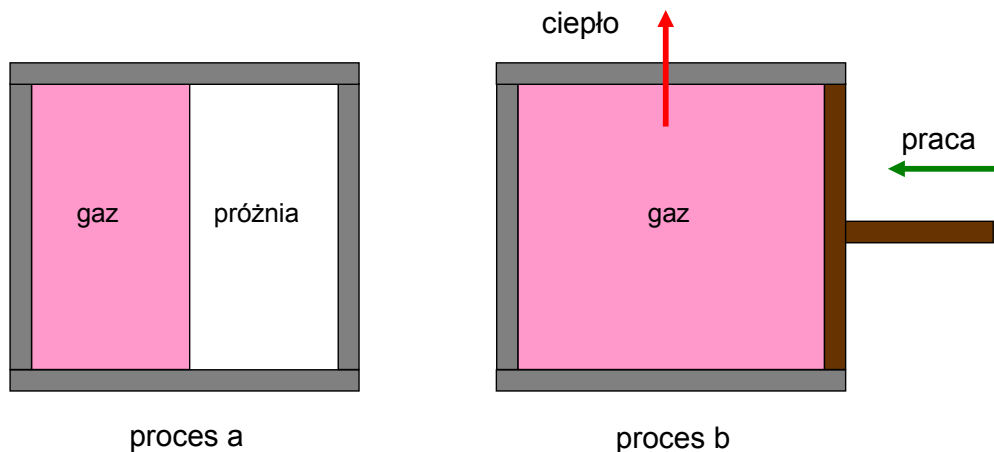
proces b, na układzie jest wykonywana praca, z układu jest odbierane ciepło

(proces b jest procesem odwrotnym do procesu a)

tarcie powoduje wypływ z układu dodatkowego ciepła kosztem wykonanej pracy. Dla procesu b kierunek wypływu dodatkowego ciepła generowanego przez tarcie nie zmienia się.

Nieodwracalność w otoczeniu.

...rozprężanie swobodne...

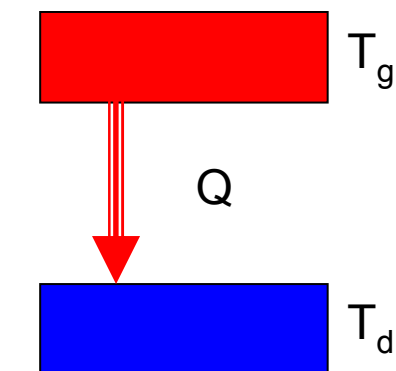


W procesie a nie ma wymiany ciepła ani pracy z otoczeniem.

W procesie b otoczenie musi wykonać pracę na gazie (sprężyć go) i odebrać ciepło (sprężanie podwyższy temperaturę gazu).

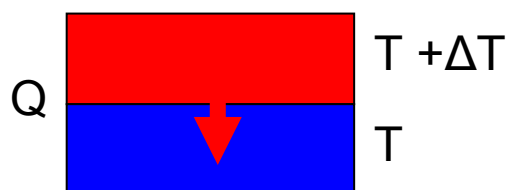
Nieodwracalność w otoczeniu, proces a jest nieodwracalny

...transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur...



Odwrócenie takiego procesu, z włączeniem otoczenia, wymaga zastosowania chłodziarki i silnika (do napędzania chłodziarki), których łączny efekt musiałby być równoważny chłodziarce idealnej.

Chłodziarka idealna nie istnieje, nie ma zatem procesu odwrotnego i transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur jest procesem nieodwracalnym.

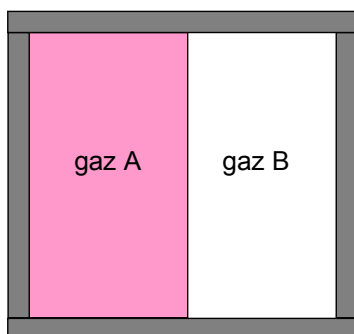


Czy istnieje odwracalny transfer ciepła? (Jeśli nie, to żadna przemiana z udziałem transferu ciepła nie może być odwracalna.)

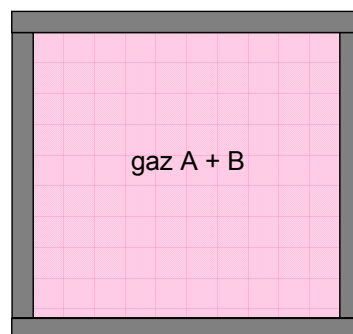
Odwracalny transfer ciepła jest granicznym procesem, dla którego $\Delta T \rightarrow 0$

Wszystkie rzeczywiste transfery ciepła (w skończonym czasie) są do pewnego stopnia nieodwracalne.

...mieszanie dwóch różnych substancji...



stan 1

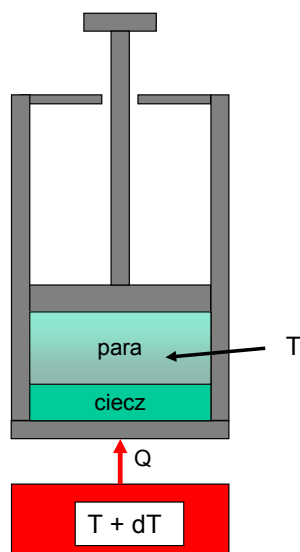


stan 2

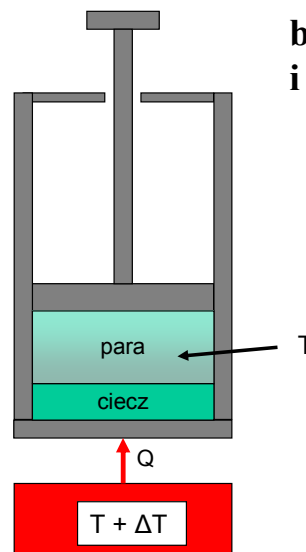
Proces mieszania dwóch różnych gazów rozdzielonych membraną (gradient stężeń). Po usunięciu membrany gazy mieszają się. Stan końcowy można sobie wyobrazić jako nałożenie dwóch procesów rozprężania swobodnego, które są procesami nieodwracalnymi.

Zatem mieszanie dwóch różnych substancji to proces nieodwracalny.

Nieodwracalność wewnętrzna i zewnętrzna



a) proces wewnętrznie i zewnętrznie odwracalny



b) proces wewnętrznie odwracalny i zewnętrznie nieodwracalny

Izobaryczne wytwarzanie pary jest procesem izotermicznym, a więc takim, dla którego różnica temperatur pomiędzy układem ciecz-para i źródłem ciepła będzie stała. W obu pokazanych przypadkach przemiana zachodzi w identyczny sposób tzn. przechodząc przez te same stany układu na diagramie fazowym P-v.

Transfer ciepła do układu jest w przypadku a) procesem odwracalnym (temperatura źródła jest wyższa o nieskończenie małą wartość dT). W przypadku b), w którym źródło ciepła ma temperaturę wyższą o skończoną wartość ΔT , transfer ciepła jest procesem nieodwracalnym.

W przypadku a) mówimy o procesie wewnętrznie i zewnętrznie odwracalnym, w przypadku b) o procesie wewnętrznie odwracalnym i zewnętrznie nieodwracalnym.

Obieg Carnota; silnik Carnota

Silnik odwracalny, najwydajniejszy. Odwracalność silnika (a więc obiegu tego silnika) wymaga by każda z przemian składająca się na obieg była odwracalna. A więc:

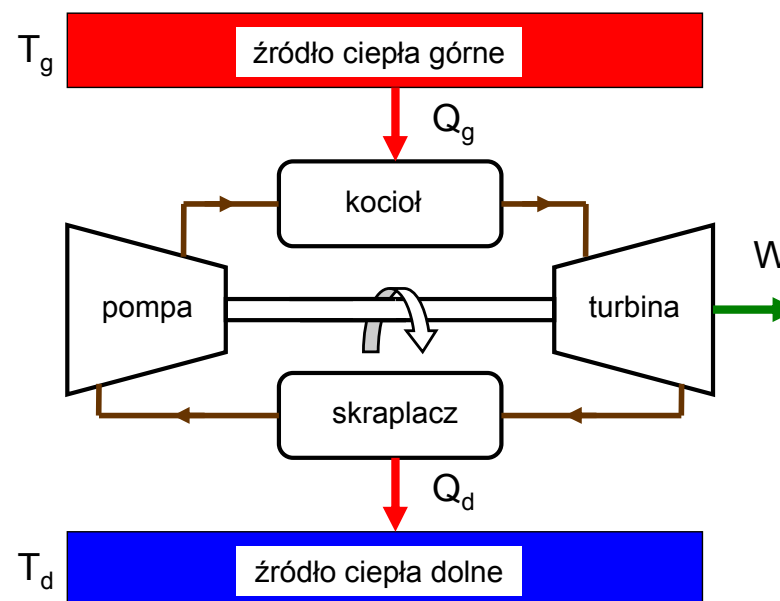
pobór ciepła Q_g ze źródła górnego musi być procesem izotermicznym
oddawanie ciepła Q_d do źródła dolnego musi być procesem izotermicznym
pozostałe procesy adiabatyczne

Obieg Carnota; silnik

N.L.Sadi Carnot, 1824

Siłownia parowa

1. Odwracalny proces izotermiczny wytwarzania pary wodnej w kotle, pobór ciepła Q_g ze źródła górnego o temperaturze T_g minimalnie wyższej od temperatury przemiany
2. Odwracalne rozprężanie adiabatyczne pary w turbinie, temperatura spada do temperatury minimalnie wyższej od T_d
3. Odwracalny proces izotermiczny skraplania pary w skraplaczu; oddawanie ciepła Q_d do źródła dolnego o temperaturze T_d
4. Odwracalne sprężanie adiabatyczne wilgotnej pary i cieczy (!!) w celu podniesienia temperatury do T_g (w praktyce skrapla się parę całkowicie tak, żeby pompa pompowała wodę)

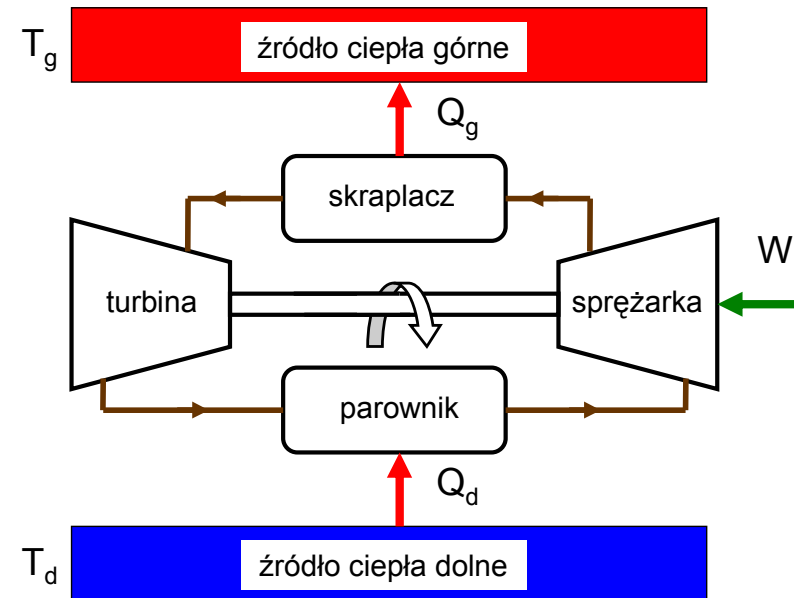


...chłodziarka Carnota

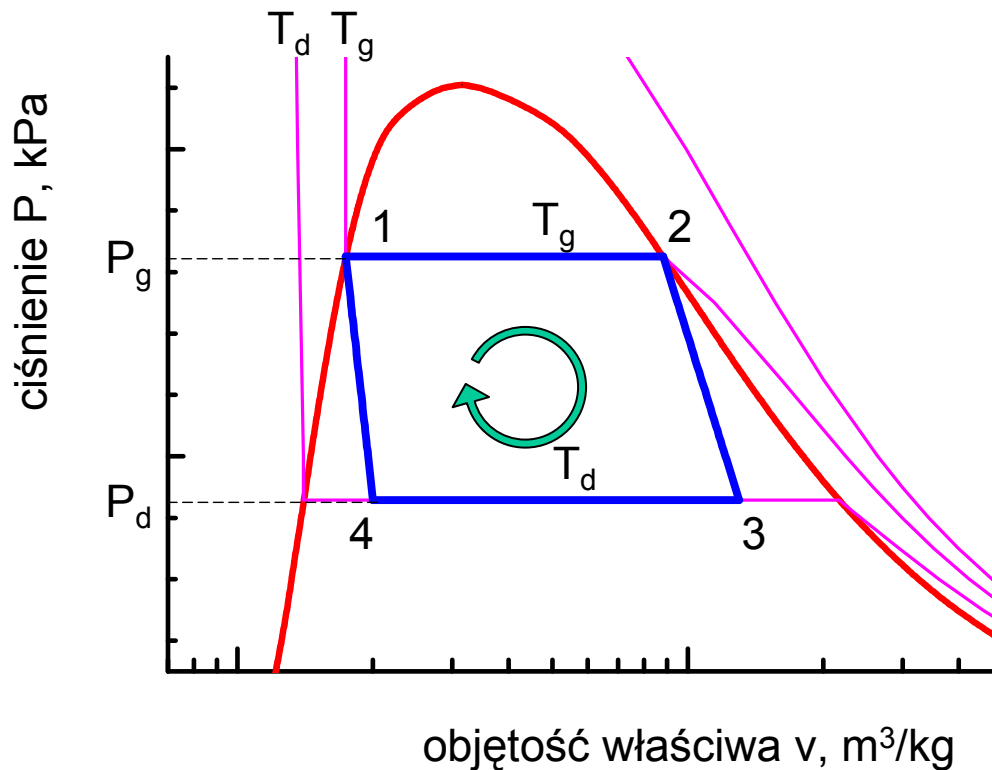
Ponieważ silnik Carnota jest odwracalny, a więc może pracować w obiegu odwrotnym jako chłodziarka

Chłodziarka Carnota

1. Odwracalny proces izotermiczny wytwarzania pary wodnej w parowniku, pobór ciepła Q_d ze źródła dolnego o temperaturze T_d minimalnie wyższej od temperatury przemiany (niskie ciśnienie, niska temperatura wrzenia wody)
2. Odwracalne adiabatyczne sprężanie zimnej pary w sprężarce, temperatura rośnie do temperatury minimalnie wyższej od T_g
3. Odwracalny proces izotermiczny skraplania pary w skraplaczu; oddawanie ciepła Q_g do źródła górnego o temperaturze T_g
4. Odwracalne adiabatyczne rozprężanie wilgotnej pary i cieczy w turbinie w celu obniżenia temperatury do temperatury minimalnie niższej od T_d



Obieg Carnota na diagramie fazowym P-v



Dla przemian izotermicznych:

$$q_g + h_1 = h_2; \quad h_3 - q_d = h_4$$

Dla przemian adiabatycznych:

$$h_2 = h_3 + w_{\text{turb}}; \quad h_4 + w_{\text{spr}} = h_1$$

Diagram P-v, silnik, obieg prawobieżny

Stan 1, ciecz nasycona. 1 → 2: izotermiczne i izobaryczne rozprężanie do pary suchej, wytwarzania pary wodnej w kotle, absorpcja ciepła Q_g z górnego źródła ciepła o temperaturze T_g , kocioł parowy, T_g jest także temperaturą nasycenia wody w stanie 1 a P_g odpowiadającym jej ciśnieniu nasycenia

Stan 2, para wodna sucha. 2 → 3: adiabatyczne rozprężanie pary w turbinie, temperatura spada do temperatury dolnego zbiornika ciepła T_d

Stan 3, para wodna wilgotna. 3 → 4: sprężanie izotermiczne i izobaryczne w temperaturze T_d , odwracalny proces skraplania pary w skraplaczu; oddawanie ciepła Q_d do dolnego źródła ciepła o temperaturze T_d

Stan 4, para wodna wilgotna. 4 → 1: odwracalne sprężanie adiabatyczne wilgotnej pary. W trakcie przemiany para skrapla się, a temperatura podnosi się do T_g . Sprężarka (pompa). Wracamy do stanu 1 i początku obiegu. Ze względów praktycznych zmodyfikowany.

Termodynamiczna skala temperatury

Zerowa zasada termodynamiki stwarza podstawy do pomiaru temperatury ale oparta na niej definicja temperatury wiąże się z wyborem termoskopu, a więc jakiegoś konkretnego urządzenia i substancji, której zależne od temperatury własności będą użyte do pomiaru temperatury.

Sprawność silnika odwracalnego nie zależy od rodzaju czynnika roboczego; zależy wyłącznie od temperatur źródeł ciepła, górnego i dolnego, co stwarza możliwość definicji absolutnej skali temperatury (skali termodynamicznej) niezależnej od rodzaju substancji.

Wydajność silnika odwracalnego:

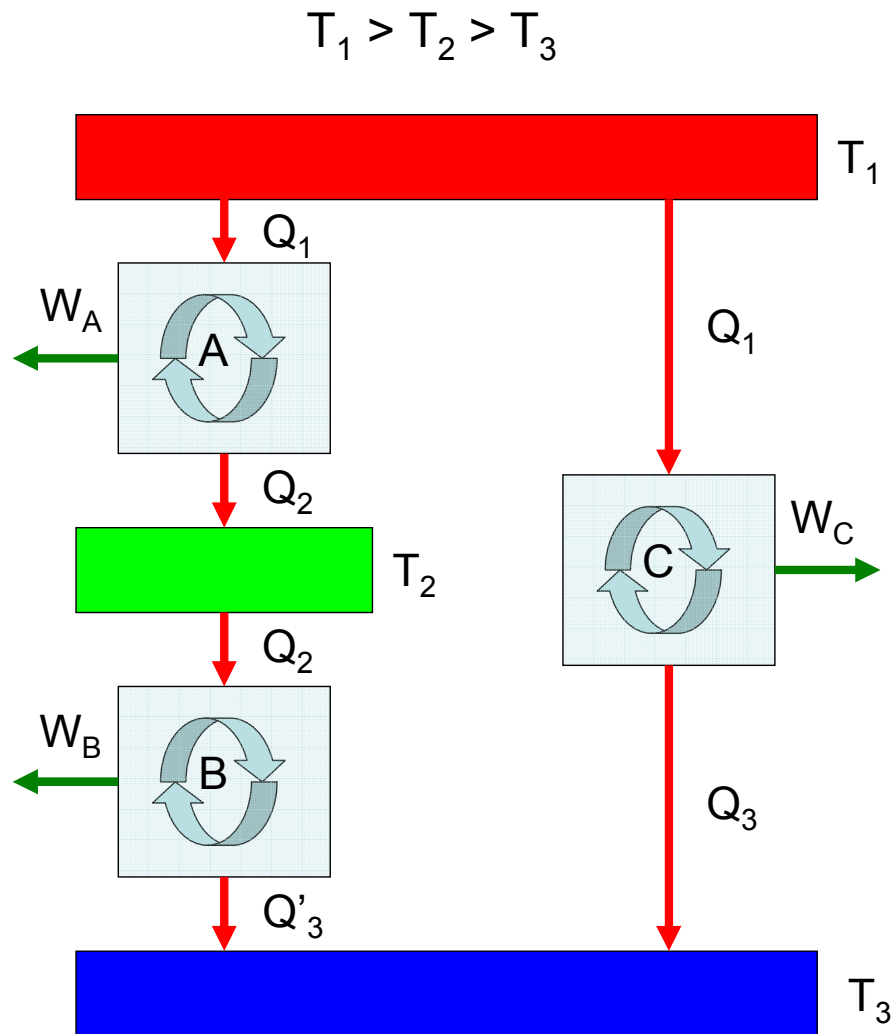
$$\eta = \frac{W}{Q_g} = \frac{Q_g - Q_d}{Q_g} = 1 - \frac{Q_d}{Q_g}$$

co można zapisać:

$$\eta = 1 - \frac{Q_d}{Q_g} = 1 - \psi(T_g, T_d).$$

Uzasadnimy tę zależność rozważając odpowiedni układ silników odwracalnych.

Wykorzystamy te rozważania do zdefiniowania termodynamicznej skali temperatury



Silniki A, B i C to silniki odwracalne.

Silniki A i B są dobrane tak, że A pobiera tyle samo ciepła Q_1 co silnik C, a B pobiera tyle samo ile oddaje silnik A, Q_2 . Silniki są odwracalne więc:

$$W_A + W_B = W_C \quad \text{ i } \quad Q_3 = Q'_3$$

inaczej z silników tych udałoby się zestawić silnik lub chłodziarkę idealną. Zatem:

$$A + B \equiv C$$

Porównując silniki A i C, widzimy, że:

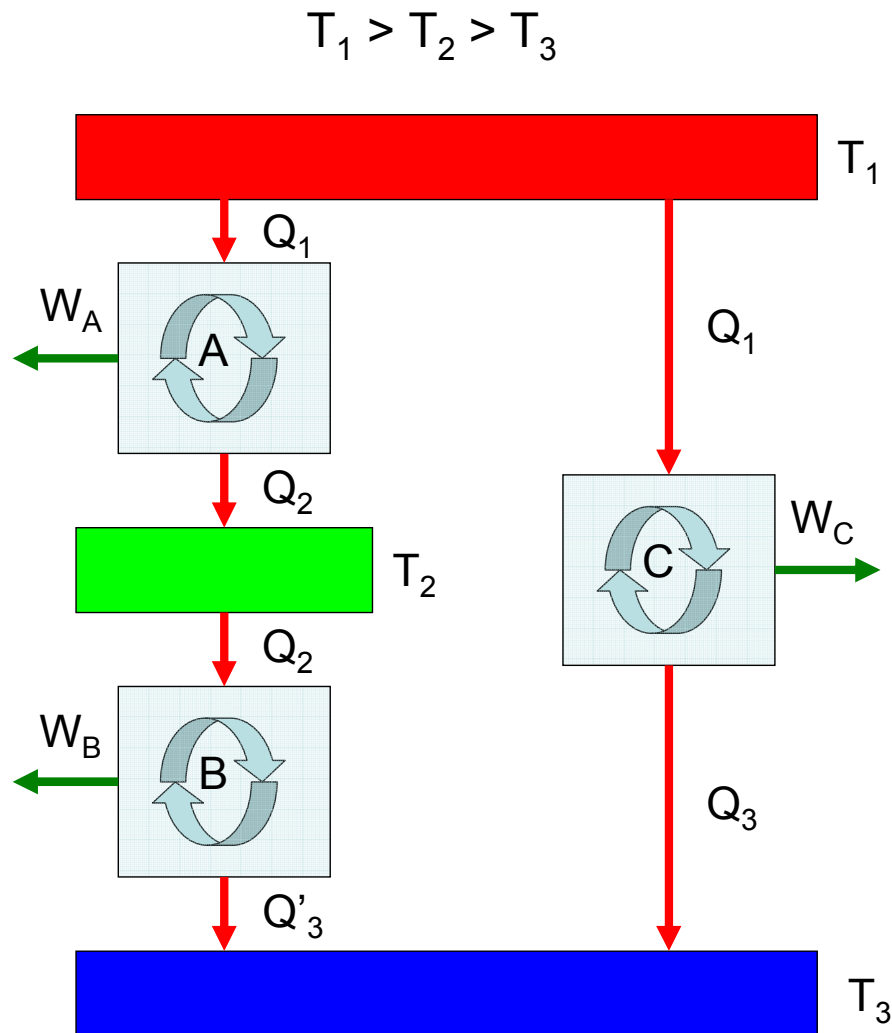
$W_C > W_A$, co, przy równości Q_1 dla A i C musi wynikać z $Q_2 > Q_3$. Ponieważ $T_2 > T_3$, więc ciepło oddane przez silnik odwracalny do źródła dolnego, Q_d , rośnie z rosnącą temperaturą źródła dolnego (przy tym samym cieple pobranym z tego samego źródła górnego).

Porównując silniki B i C, widzimy, że:

$W_C > W_B$, co, przy równości Q_3 i Q'_3 , musi wynikać z $Q_2 < Q_1$. Ponieważ $T_2 < T_1$, więc ciepło pobrane przez silnik odwracalny ze źródła górnego, Q_g , rośnie z rosnącą temperaturą źródła górnego (przy tym samym cieple odprowadzonym do tego samego źródła dolnego).

ZATEM:

$$\frac{Q_d}{Q_g} = \psi(T_d, T_g)$$



Ponieważ:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3}$$

a:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \psi(T_1, T_3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \psi(T_1, T_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \psi(T_2, T_3)$$

otrzymujemy:

$$\psi(T_1, T_3) = \psi(T_1, T_2) \times \psi(T_2, T_3)$$

Zależności funkcyjne:

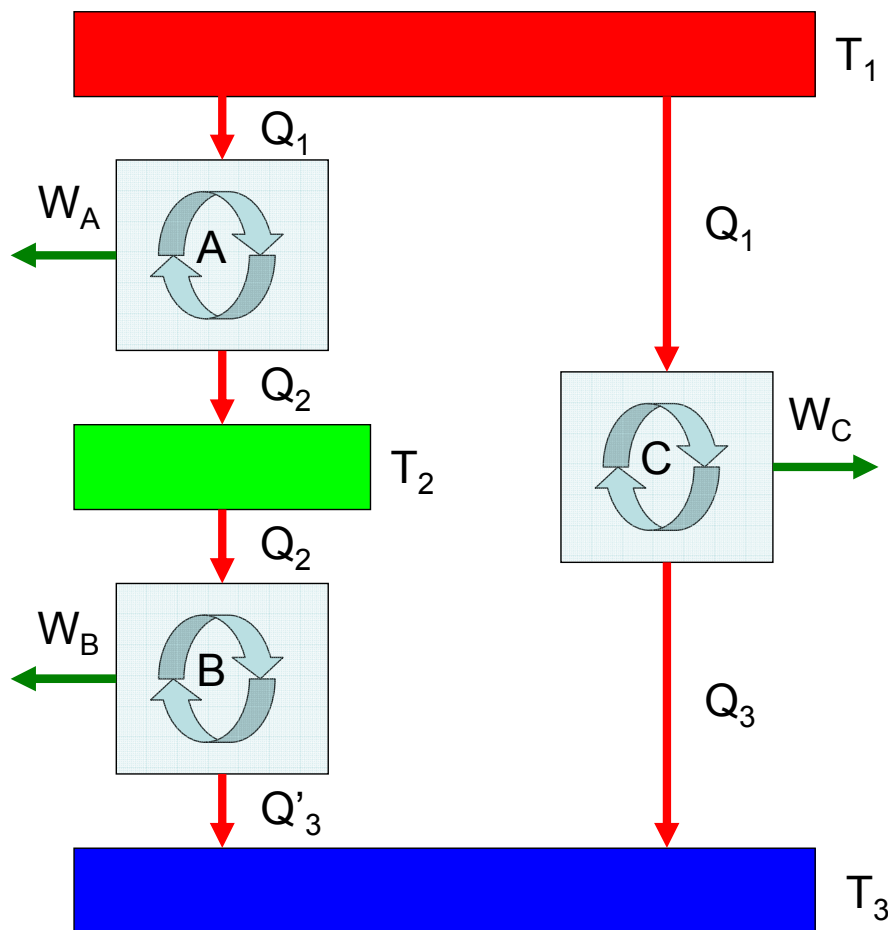
$$\psi(T_1, T_2) \quad \text{i} \quad \psi(T_2, T_3)$$

muszą być takie, by wyrażenie:

$$\psi(T_1, T_2) \times \psi(T_2, T_3)$$

nie zależało od T_2 .

$$T_1 > T_2 > T_3$$



$$\frac{Q_g}{Q_d} = \frac{T_g}{T_d}$$

Jedną z możliwości jest taka:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \psi(T_1, T_3) = \frac{f(T_1)}{f(T_3)}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \psi(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \psi(T_2, T_3) = \frac{f(T_2)}{f(T_3)}$$

gdyż:

$$\frac{f(T_1)}{f(T_3)} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \times \frac{f(T_2)}{f(T_3)}$$

Najprostszą funkcją $f(T)$ rosnącą z T , będzie funkcja liniowa:

$$f(T) = T$$

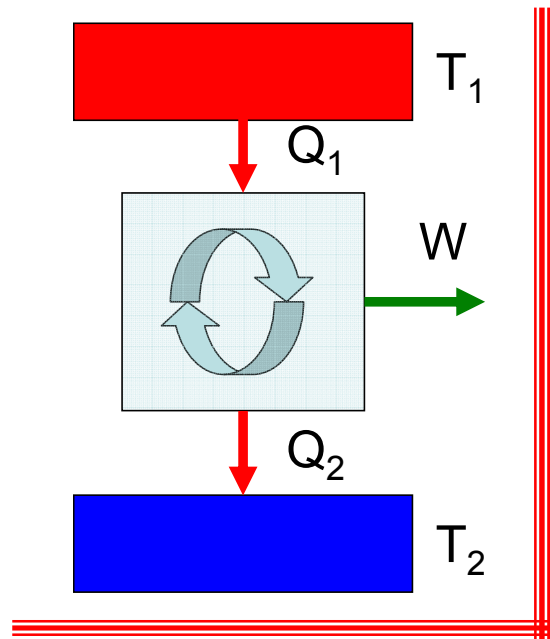
Mamy wówczas:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{T_1}{T_3}; \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3}$$

a wzór na wydajność silnika odwracalnego:

$$\eta = \frac{W}{Q_g} = \frac{Q_g - Q_d}{Q_g} = 1 - \frac{Q_d}{Q_g} = 1 - \frac{T_d}{T_g} = \frac{T_g - T_d}{T_g}$$

Choć praktyczna realizacja takiego pomysłu nie jest możliwa, otrzymanej relacji: $\eta = 1 - \frac{T_d}{T_g}$ można użyć do wycechowania nowej skali termodynamicznej.



Załóżmy, że mamy działający silnik odwracalny pracujący w obiegu Carnota i pracujący pomiędzy temperaturą pary, T_1 , i temperaturą lodu T_2 (punkty odniesienia dla skali Celsjusza). Temperatura pary to temperatura wrzenia wody przy ciśnieniu zewnętrznym 101,32 kPa (1 atm). Temperatura lodu to temperatura mieszaniny lodu, wody, pary wodnej przy swobodnym dostępie powietrza atmosferycznego (1 atm).

Wydajność tego silnika wyniosłaby 0,26798874

Przyjmując, że pomiędzy T_1 i T_2 mamy 100 jednostek nowej skali (tak jak dla skali Celsjusza) otrzymujemy dwa równania:

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 0,26798874$$

$$T_1 - T_2 = 100$$

których rozwiązania:

$$T_1 = \frac{100}{0,26798874} = 373,15$$

$$T_2 = T_1 - 100 = 273,15$$

wyznaczają temperaturę w skali termodynamicznej dla dwóch punktów, punktu lodu i punktu pary. Jednostkę skali termodynamicznej nazwano kelwinem na cześć Lorda Kelvina, który zaproponował tę skalę.

Powiązanie termodynamicznej skali temperatury ze skalą Celsjusza

Ponieważ w skali Celsjusza zero odpowiada temperaturze lodu, a różnica temperatury pary i temperatury lodu jest w obu skalach taka sama (100 jednostek), mamy:

$$\mathbf{T(^{\circ}C) + 273,15 = T(K)}$$

Skala Celsjusza jest także powiązana ze skalą bezwzględną wykorzystującą gaz doskonały (skala temperatury gazu doskonałego). Sugeruje to, że obie skale bezwzględne są ze sobą powiązane (są równoważne) i tak rzeczywiście jest. Do problemu równoważności obu skal bezwzględnych powrócimy w następnym wykładzie rozważając silnik odwracalny wykorzystujący jako substancję roboczą gaz idealny.