

Rozdział 10

1. II zasada termodynamiki

1.1. I zasada termodynamiki; perpetuum mobile I rodzaju

1.2. Układy i procesy zgodne z I zasadą termodynamiki ale niezachodzące

1.3. Silniki cieplne, chłodziarki i pompy cieplne

1.4. Sformułowanie II zasady termodynamiki

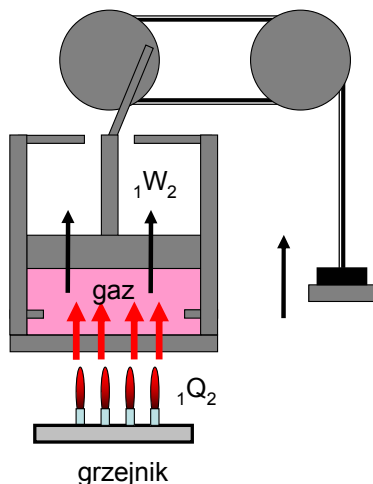
1.5. Silnik odwracalny

1. II zasada termodynamiki

Zajmiemy się teraz problemem fizycznych ograniczeń działania urządzeń cieplnych takich jak silniki, chłodziarki i pompy ciepłe, które miałyby wpływ na maksymalną wydajność tych urządzeń. Przyjrzymy się raz jeszcze ograniczeniom jakie tworzy I zasada termodynamiki i stwierdzimy, że doświadczenie tworzy potrzebę sformułowania dodatkowej zasady, II zasady termodynamiki.

1.1. I zasada termodynamiki; perpetuum mobile I rodzaju

Zacznijmy od ponownego rozważenia prostego silnika cieplnego, pokazanego na Rys. 10.1.



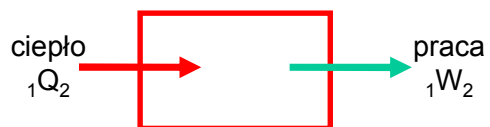
Rys. 10.1. Silnik cieplny przetwarzający ciepło ze źródła ciepła w pracę. Silnik nie działa w obiegu zamkniętym i ilość pracy jaką możemy z niego otrzymać jest ograniczona.

Działanie silnika pokazanego na Rys. 10.1 jest ograniczone przez I zasadę termodynamiki. Silnik ten wykorzystuje dostarczone ciepło na wykonanie pracy, jak pokazuje Rys. 10.2, ale maksymalna ilość pracy jaką możemy z niego otrzymać:

$${}_1W_2 = {}_1Q_2 - (U_2 - U_1)$$

jest ściśle określona przez I zasadę termodynamiki. Jeśli zwiększymy obciążenie bloczka to silnik wykona większą pracę na przesunięcie ciężarka z jednego skrajnego położenia (stan 1) do drugiego (stan 2). Jednocześnie wzrośnie ciśnienie gazu w cylindrze co spowoduje konieczność doprowadzenia większej ilości ciepła i to zarówno na wykonanie pracy jak i na zwiększenie energii wewnętrznej gazu.

Rys. 10.2. Silnik z Rys. 10.1. przetwarza dostarczone ciepło na pracę zewnętrzną. Ilość ciepła potrzebnego na wykonanie danej pracy jest określona przez I zasadę termodynamiki.



Zawsze jednak:

$${}_1W_2 < {}_1Q_2$$

Silnik, dla którego byłoby odwrotnie, tzn.

$${}_1W_2 > {}_1Q_2$$

to perpetuum mobile I rodzaju. Nigdy nie zbudowano i nie opisano takiego układu.

Chociaż perpetuum mobile I rodzaju nie istnieje, to ponieważ dla obiegu zamkniętego

$$\Delta U = 0$$

i z I zasady mamy:

$$U_2 - U_1 = \oint \delta Q - \oint \delta W = Q - W = 0, \quad (1)$$

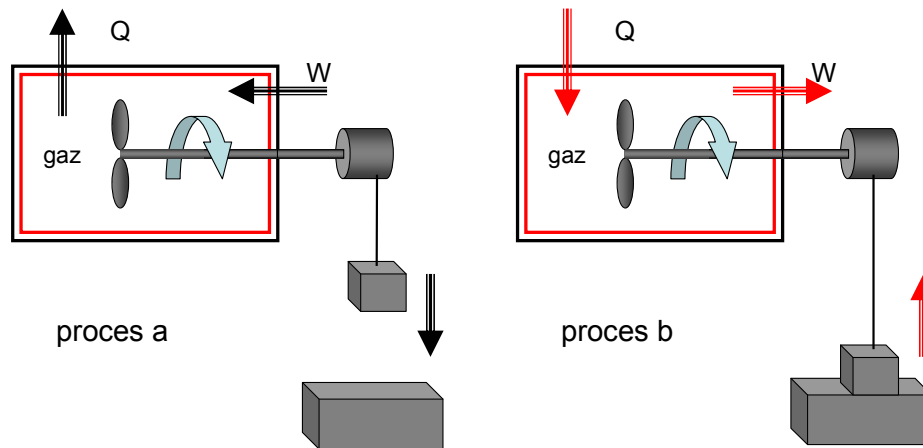
mogłoby się wydawać, że można skonstruować lepszy silnik, działający w obiegu zamkniętym i wydajniejszy, bo z (1) wynikałoby, że:

$$W = Q. \quad (2)$$

Praca otrzymana z takiego silnika byłaby równa dostarczonemu ciepłu. Okazuje się jednak, że zgodność procesu z I zasadą termodynamiki nie gwarantuje, że proces może zachodzić.

1.2. Układy i procesy zgodne z I zasadą termodynamiki ale nie zachodzące

W układach zamkniętych istnieją procesy, dozwolone przez I zasadę termodynamiki i odwrotne do procesów, także dozwolonych przez I zasadę i na dodatek zachodzących, które jednak, jak wskazuje doświadczenie, nigdy nie zachodzą.



Rys. 10.3. Dwa procesy, a i b. W procesie a wiatraczek wykonuje pracę W mieszając gaz w pojemniku kosztem energii potencjalnej ciężarka zawieszonego na bloczku. Temperatura gazu rośnie, gaz przekazuje do otoczenia ciepło Q i gaz wraca do stanu początkowego. W procesie b podgrzewamy gaz doprowadzając ciepło Q. Temperatura gazu rośnie, wiatraczek zaczyna się kręcić podnosząc ciężarek i wykonując pracę W kosztem energii wewnętrznej gazu. Temperatura gazu spada i gaz wraca do stanu wyjściowego. Proces b nie zachodzi.

Przykład takiego procesu pokazujemy na Rys. 10.3. Procesy a i b z tego rysunku są zgodne z I zasadą termodynamiki. W procesie a praca W doprowadzona do układu jest zamieniana na ciepło Q. W procesie b ciepło Q doprowadzone do układu ma spowodować wykonanie pracy W. Ponieważ w procesie a ciepło wytworzone i odprowadzone do otoczenia jest równe pracy W (po wyrównaniu się temperatur końcowa energia wewnętrzna gazu jest taka sama jak na początku):

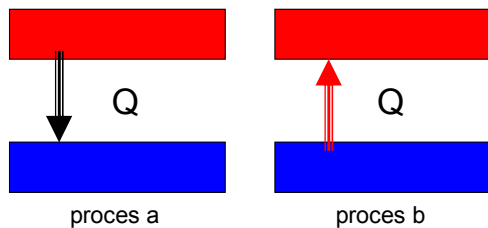
$$Q = W$$

oczekujemy, że w procesie odwrotnym b otrzymamy pracę W równą ciepłu Q doprowadzonemu do układu:

$$W = Q.$$

Jednak, chociaż proces b jest odwrotny do procesu a, który zachodzi, i chociaż oba procesy są zgodne z I zasadą termodynamiki, proces b nie zachodzi.

Przykład ten pokazuje, że istnieją procesy odwrotne do procesów zachodzących, zgodne z I zasadą termodynamiki, jednak niezachodzące.



Rys. 10.4. W procesie a ciepło Q jest przekazywane od ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze. Proces b jest procesem odwrotnym do procesu a. Proces b nie zachodzi.

Inny podobny przykład pokazany jest symbolicznie na Rys. 10.4. W procesie a ciepło Q jest przekazywane od ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze. Przykładem takiego procesu, bardzo dobrze znanego z codziennego doświadczenia, jest proces stygnięcia, w którym temperatura np. gorącej kawy, stopniowo się obniża wskutek przekazywania energii termicznej do otoczenia. Proces b, który jest procesem odwrotnym do a (ciepło Q z otoczenia o niższej temperaturze ma być przekazane do ciała o wyższej temperaturze) jak wiemy nie zachodzi.

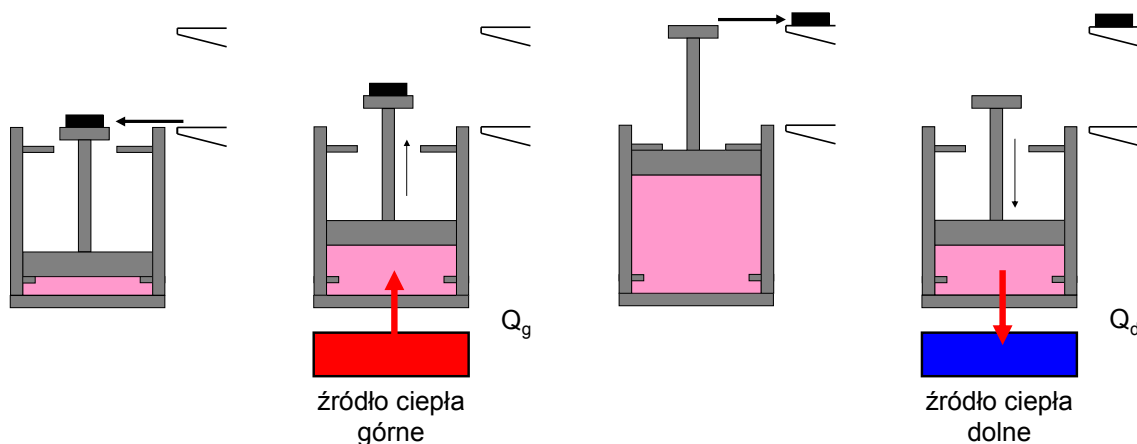
Podsumowując rozpatrywane przykłady stwierdzamy, że nie zachodzą procesy odwrotne do procesów zachodzących samorzutnie (spontanicznie). W szczególności:

- 1) Nie istnieją układy i nie zachodzą procesy, w których układ wykonuje pracę zewnętrzną (dodatnią) kosztem ciepła (dodatniego) przekazanego ze źródła ciepła do układu bez innych zmian w otoczeniu.
- 2) Nie zachodzą procesy, których jedynym efektem jest przepływ ciepła z układu o niższej temperaturze do układu o wyższej temperaturze.

To oczywiście nie znaczy, że nie można wytworzyć pracy kosztem ciepła i że nie można spowodować przepływu ciepła z układu o niższej temperaturze do układu o wyższej temperaturze; spotykaliśmy się już z urządzeniami, których celem działania jest właśnie osiągnięcie takich efektów.

1.3. Silniki cieplne, chłodziarki i pompy cieplne

Przykład możliwego do realizacji silnika cieplnego, który wykonuje pracę kosztem ciepła, pokazano na Rys. 10.5.



Rys. 10.5. Możliwa realizacja silnika cieplnego, pracującego w obiegu zamkniętym, wytwarzającego pracę kosztem ciepła

Silnik ten pracuje w obiegu zamkniętym, a więc energia wewnętrzna gazu po pełnym obiegu jest równa energii początkowej. Po nałożeniu ciężarka podgrzewamy gaz wykorzystując górne źródło ciepła i przekazując do gazu ciepło Q_g . Gaz rozpręża się, wykonując pracę na podniesienie ciężarka. Po osiągnięciu maksymalnego wychylenia, zdejmujemy ciężarek i obniżamy temperaturę gazu, który przekazuje ciepło Q_d do dolnego źródła ciepła. Obniżenie temperatury gazu jest konieczne, gdyż odciążony tłok nigdy nie powróciłby do położenia początkowego (był wtedy obciążony).

Silnik pobrało ciepło Q_g , wykonało pracę W i oddało ciepło Q_d .

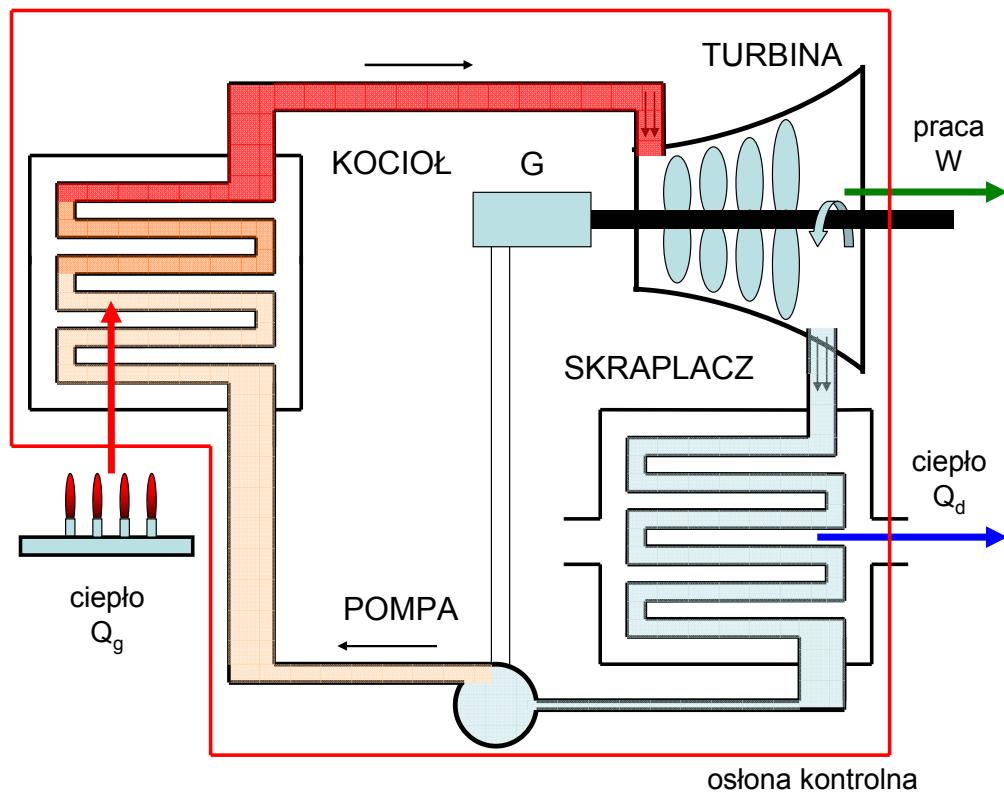
Z I zasady:

$$\Delta U = Q_g - Q_d - W = 0.$$

Otrzymana praca W jest mniejsza od ciepła pobranego ze źródła górnego Q_g :

$$W = Q_g - Q_d < Q_g.$$

Innym przykładem silnika cieplnego, pokazanym na Rys. 10.6, jest siłownia parowa.



Rys. 10.6. Siłownia parowa jako pracujący w obiegu zamkniętym silnik cieplny.

Chociaż każdy element siłowni może być traktowany jako układ otwarty stacjonarny o ustalonym przepływie (SUP) to jako całość siłownia może być traktowana jako silnik cieplny pracujący w obiegu zamkniętym. Dla pełnej zgodności z tym punktem widzenia przyjęliśmy, że w skład siłowni wchodzi mały generator G napędzany bezpośrednio przez turbinę i zasilający pompę.

Praca dostarczana przez siłownię, w czasie, powiedzmy, 1 s, jest wówczas równa W . Siłownia jednocześnie pobiera ciepło Q_g ze źródła górnego (produkty spalania w kotle, reaktor ją-

drowy, wymiennik ciepła zasilany z reaktora itd.) i oddaje ciepło Q_d w skraplaczu. Jest zatem silnikiem cieplnym wykonującym pracę kosztem ciepła dostarczonego do substancji roboczej, której kolejne stany termodynamiczne tworzą obieg zamknięty. Część dostarczonego ciepła jest bezużyteczna (Q_d).

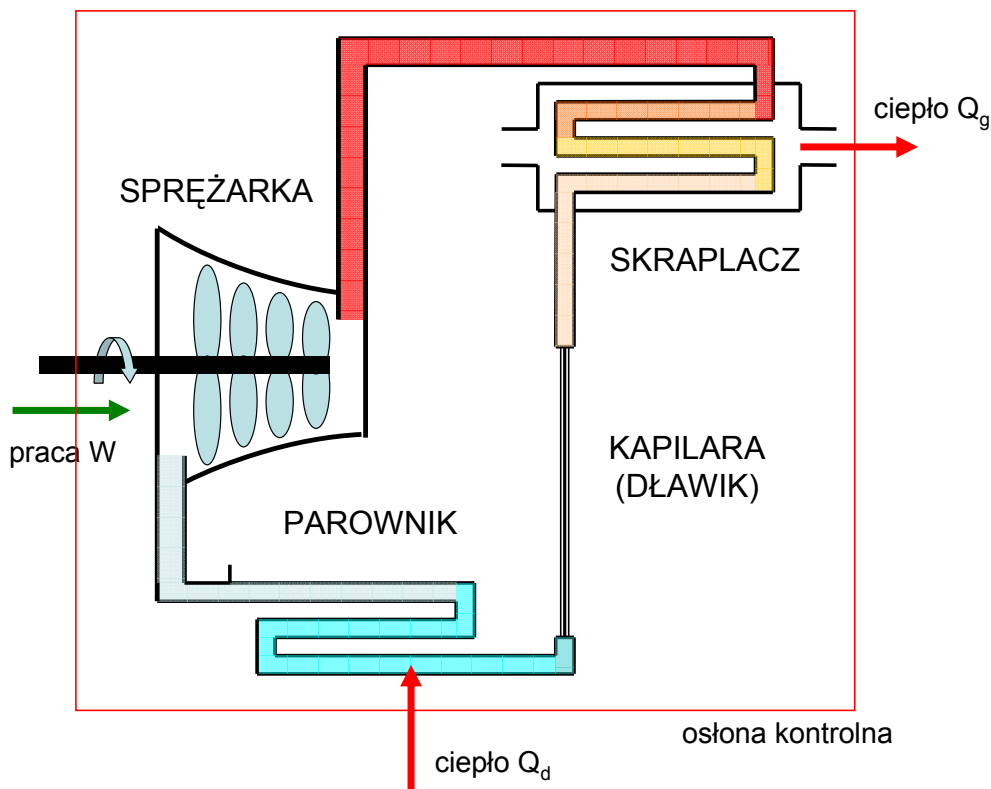
Z I zasady wydajność tego silnika będzie równa:

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

czyli przekonujemy się jeszcze raz, że praca W w praktycznych, działających urządzeniach jest mniejsza od ciepła Q_g pobranego ze źródła górnego.

Podobnie sytuacja wygląda także z realizacją procesu przepływu ciepła ze źródła o niższej temperaturze (dolnego) do źródła o wyższej temperaturze (górnego). Istnieją praktyczne urządzenia, które taki proces realizują, przy czym celem może być: a) podniesienie temperaturę źródła górnego (pompa cieplna) lub, b) obniżenie temperaturę źródła dolnego (chłodziarka).

Realizacja takiego urządzenia jest pokazana na Rys. 10.7.



Rys. 10.7. Chłodziarka sprężarkowa (pompa cieplna).

Chłodziarki i pompy cieplne umożliwiają transfer ciepła ze źródła dolnego (o niskiej temperaturze) do źródła górnego (o wysokiej temperaturze). Wrzący (a więc intensywnie parujący) płyn chłodniczy o niskim ciśnieniu i niskiej temperaturze pobiera ciepło Q_d w parowniku (para). Po sprężeniu (sprężarka, praca W) do wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury (para) oddaje ciepło Q_g w skraplaczu (ciecz) po czym przechodzi przez kapilarę co powoduje spadek ciśnienia i temperatury (ciecz).

Współczynnik wydajności chłodziarki wynosi:

$$\beta = \frac{Q_d}{W} = \frac{Q_d}{Q_g - Q_d} = \frac{1}{\frac{Q_g}{Q_d} - 1},$$

a do jej działania konieczne jest włożenie pracy, która umożliwia realizację obiegu.

Współczynnik wydajności pompy ciepłej ze względu na inny cel jej działania (pompowanie ciepła do źródła górnego) jest inny:

$$\beta' = \frac{Q_g}{W} = \frac{Q_g}{Q_g - Q_d} = \frac{1}{1 - \frac{Q_d}{Q_g}}.$$

Związek pomiędzy współczynnikiem wydajności chłodziarki i pompy ciepłej:

$$\beta = \frac{1}{\frac{\beta'}{\beta' - 1} - 1} = \frac{1}{\frac{\beta' - \beta' + 1}{\beta' - 1}} = \beta' - 1$$

co oznacza, że jest trochę taniej przepompować tę samą ilość ciepła do źródła górnego niż wypompować ze źródła dolnego.

Dla silników cieplnych, chłodziarek i pomp cieplnych rezygnujemy z konwencji znaków dla ciepła i pracy. Ciepło pobierane i oddawane z (do) obu źródeł, górnego i dolnego, jest dodatnie. Praca otrzymana z silnika i włożona do chłodziarki/pompy ciepłej jest dodatnia.

Kierunki przepływu ciepła i pracy uwzględniamy stosując odpowiednie znaki w bilansie energetycznym (czyli pisząc I zasadę termodynamiki dla danego systemu).

1.4. Sformułowanie II zasady termodynamiki

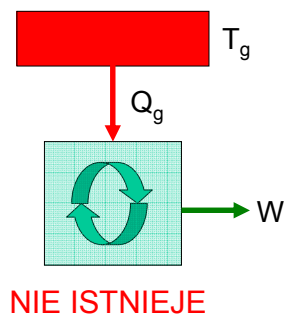
Z powyższej dyskusji jasno wynika, że I zasada termodynamiki nie wystarcza, by stwierdzić, czy dany proces może być zrealizowany, czy nie. II zasada termodynamiki uzupełnia pod tym względem I zasadę.

Znane są dwa klasyczne sformułowanie II zasady termodynamiki.

1. Sformułowanie Kelvina – Plancka:

Niemożliwe jest skonstruowanie urządzenia działającego w obiegu zamkniętym, którego działanie polegałoby tylko na wykonywaniu pracy i równoczesnym ochładzaniu jednego źródła ciepła.

Schemat urządzenia zakazanego przez sformułowanie Kelvina – Plancka pokazano na Rys. 10.8.



Rys. 10.8. Urządzenie ze sformułowania Kelvina – Plancka II zasady termodynamiki.

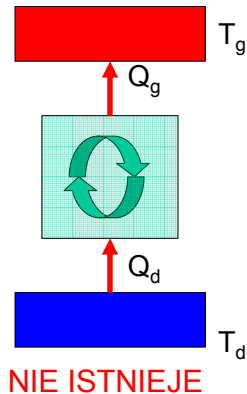
Silnik Kelvina – Plancka pobiera ciepło Q_g ze źródła górnego i wykonuje pracę zewnętrzną W . Skoro silnika takiego nie można skonstruować, wnioskujemy, zgodnie z doświadczeniem, że działający silnik cieplny musi odprowadzać część ciepła pobranego ze źródła o

wyższej temperaturze do źródła ciepła o niższej temperaturze.

2. Sformułowanie Clausiusa:

Niemożliwe jest skonstruowanie urządzenia działającego w obiegu zamkniętym, którego działanie polegałoby wyłącznie na przepływie ciepła z ciała zimniejszego do cieplejszego.

Działająca chłodziarka musi zawierać element taki jak zasilana z zewnątrz sprężarka, który wykonuje pracę na czynniku roboczym.



Rys. 10.9 Urządzenie ze sformułowania Clausiusa II zasady termodynamiki. Urządzenie pobiera ciepło Q_d ze źródła dolnego i oddaje je do źródła górnego.

Zauważmy, że oba sformułowania II zasady są twierdzeniami negatywnymi, niemożliwymi do udowodnienia. Są oparte na doświadczeniu, jak każde prawo fizyki.

Silnik ze sformułowania Kelvina – Plancka byłby silnikiem idealnym, gdyż dla $Q_d = 0$, $\eta = 1$

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

Silnik idealny to perpetuum mobile II rodzaju. Sformułowanie Kelvina – Plancka jest zatem równoważne stwierdzeniu, że nie istnieje perpetuum mobile II rodzaju.

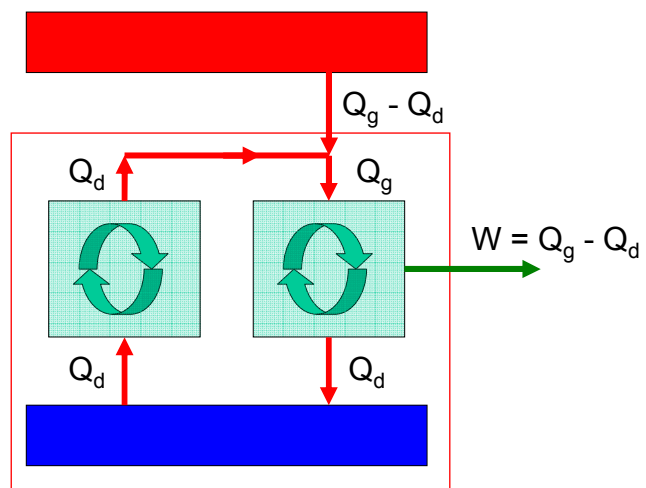
Chłodziarka ze sformułowania Clausiusa byłaby chłodziarką idealną, dla $W = 0$, $\beta(\beta') = \infty$

$$\beta(\beta') = \frac{Q_d(g)}{W} = \infty.$$

Chłodziarka idealna do działania nie potrzebuje zewnętrznej pracy.

Oba sformułowania II zasady termodynamiki są równoważne.

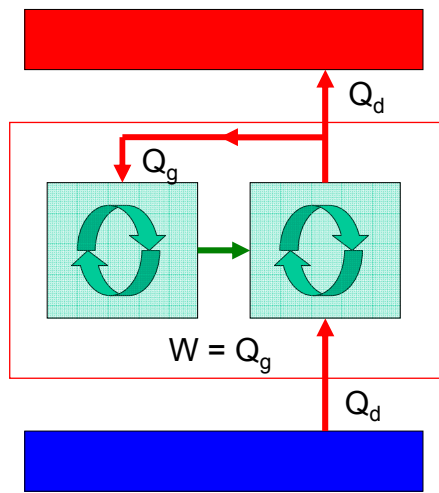
By to udowodnić, wyobraźmy sobie, że istnieje chłodziarka idealna. Można wówczas zestawzić taką chłodziarkę z silnikiem cieplnym w jeden układ i otrzymać silnik idealny (w czerwonej ramce) na Rys. 10.10.



Rys. 10.10. Zestawienie chłodziarki idealnej z odpowiednio dobranym zwykłym silnikiem cieplnym jest równoważne silnikowi idealnemu.

Jeśli chłodziarka idealna pobiera ze źródła dolnego i oddaje do źródła górnego ciepło Q_d , to tak dobieramy do niej silnik cieplny, by pobierał on ciepło Q_g , wykonywał pracę $W = Q_g - Q_d$ i oddawał do źródła dolnego ciepło Q_d . Ponieważ silnik jest sprzężony z chłodziarką więc część ciepła potrzebnego do jego działania pobiera on z chłodziarki (Q_d). Widzimy zatem, że efektywnie, jeśli włączymy źródło dolne do naszego zestawu, działania całego zestawu sprowadza się do pobrania ciepła $Q_g - Q_d$ ze źródła górnego i wykonania pracy $W = Q_g - Q_d$, a więc wykonana praca jest równa ciepłu pobranemu ze źródła ciepła. Byłby to zatem silnik idealny. Istnienie chłodziarki idealnej implikuje zatem istnienie silnika idealnego.

Wyobraźmy sobie z kolei, że istnieje silnik idealny. Na Rys. 10.11 pokazujemy zestawienie takiego silnika (po lewej) z odpowiednio dobraną zwykłą chłodziarką.



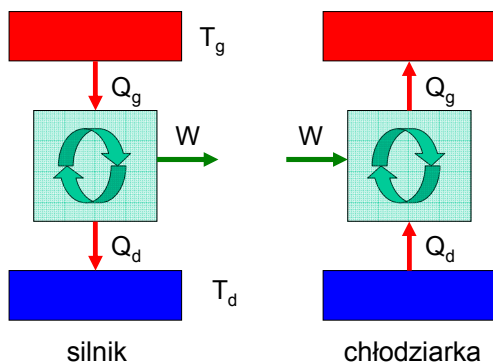
Rys. 10.11. Zestawienie silnika idealnego z odpowiednio dobraną zwykłą chłodziarką jest równoważne chłodziarce idealnej.

Działanie całego układu sprowadza się do pobrania ze źródła dolnego ciepła Q_d i oddania do źródła górnego ciepła Q_d . Układ jest równoważny chłodziarce idealnej. Istnienie silnika idealnego implikuje zatem istnienie chłodziarki idealnej.

1.5. Silnik odwracalny

II zasada termodynamiki mówi, że nie istnieje silnik idealny o wydajności $\eta = 1$. Jaka jest zatem maksymalna wydajność silnika cieplnego?

Pokażemy, że z II zasady wynika, że najwydajniejszym silnikiem cieplnym jest silnik odwracalny. Do procesów odwracalnych i obiegów odwracalnych powrócimy w następnym wykładzie. Na razie przyjmujemy, że silnik odwracalny to taki silnik, który można odwrócić; tzn. puścić go w drugą stronę i zamienić w chłodziarkę.



Rys. 10.12. Odwracalny silnik cieplny i jego „odwrócony” drugi egzemplarz (chłodziarka).

Jak pokazano na Rys. 10.12, jeśli silnik odwracalny pobiera ze źródła górnego ciepło Q_g , wykonuje pracę W i oddaje do źródła dolnego ciepło Q_d to drugi odwrócony egzemplarz jest chłodziarką, która pobiera ciepło Q_d ze źródła dolnego, oddaje do

źródła górnego ciepło Q_g i pobiera także potrzebną do jej działania pracę W . Tak więc praca wytworzona przez silnik odwracalny:

$$W = Q_g - Q_d,$$

a chłodziarka oddaje do źródła górnego ciepło:

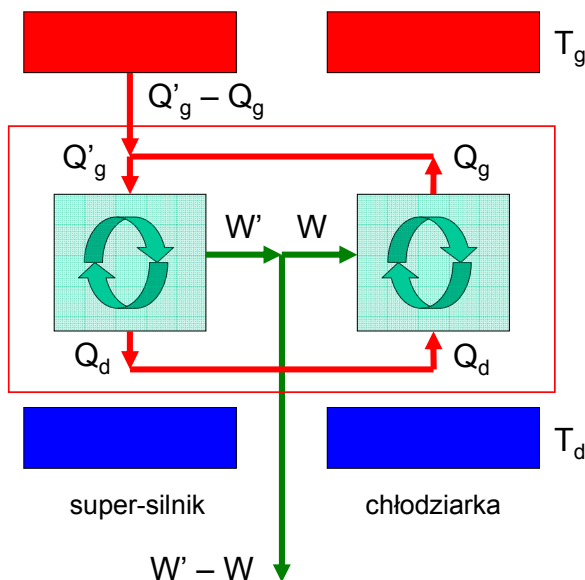
$$Q_g = W + Q_d.$$

Przypuśćmy, że istnieje super-silnik, odwracalny lub nie, który jest wydajniejszy od naszego silnika odwracalnego. Silnik ten, pobierając ciepło Q'_g ze źródła górnego, wykonuje większą pracę W' i oddaje ciepło $Q'_d = Q_d$ do źródła dolnego.

Super-silnik:

$$Q'_g > Q_g, \quad W' > W, \quad Q'_d = Q_d$$

Zestawimy go w jeden układ z naszym silnikiem (Q_g, W, Q_d), któremu odwrócimy bieg.



Rys. 10.13. Zestawienie „super-silnika” z silnikiem odwracalnym puszczonego w drugą stronę, a więc pracującym jako chłodziarka.

Zauważmy, że układ pokazany na Rys. 10.13, składający się z super-silnika sprzężonego z naszym silnikiem, odwróconym, czyli pracującym jako chłodziarka, efektywnie tworzy silnik idealny, co przeczy II zasadzie termodynamiki. Układ obu silników pobiera ciepło

$$Q'_g - Q_g$$

ze źródła górnego i wykonuje pracę

$$W' = Q'_g - Q_d - (Q_g - Q_d) = Q'_g - Q_g$$

równą pobranemu ciepłu. Efektywnie układ nie oddaje ciepła do źródła dolnego. Jest zatem równoważny silnikowi idealnemu.

Istnienie super-silnika jest sprzeczne z II zasadą termodynamiki.

Żaden silnik, odwracalny lub nie, nie może mieć wydajności wyższej od silnika odwracalnego