

Rozdział 11

1. Procesy odwracalne i nieodwracalne

1.2. Nieodwracalność procesów termodynamicznych

1.2.1. Tarcie

1.2.2. Rozprężanie swobodne

1.2.3. Transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur

1.2.4. Mieszanie dwóch różnych substancji

1.2.5. Nieodwracalność wewnętrzna i zewnętrzna

2. Obieg Carnota; silnik i chłodziarka Carnota

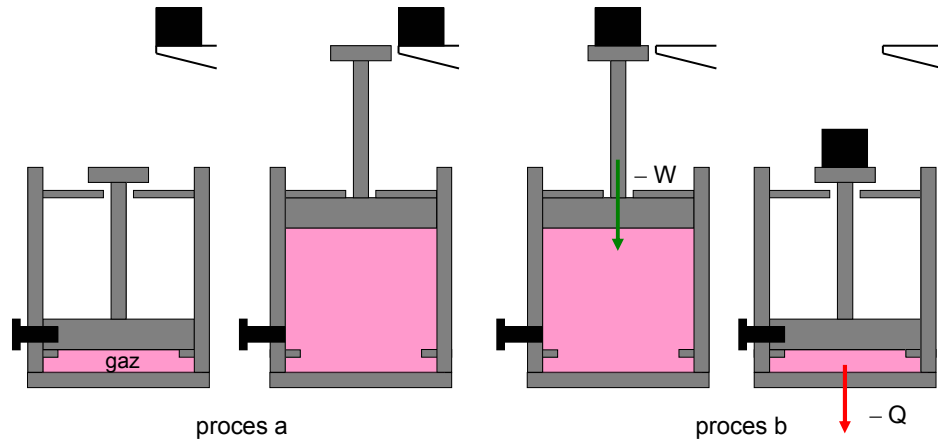
2.1. Obieg Carnota na diagramie fazowym P-v

3. Termodynamiczna skala temperatury

3.1. Powiązanie termodynamicznej skali temperatury ze skalą Celsjusza

1. Procesy odwracalne i nieodwracalne

Zacniemy od przeanalizowania przykładów procesów nieodwracalnych i odwracalnych. Na rys. 11.1 przedstawiamy dwa procesy, proces a i proces b. Pokazano stan początkowy i końcowy dla obu procesów.



Rys. 11.1. Rozprężanie swobodne gazu (proces a) i sprężanie gazu (proces b). Choć intencją było, by proces b był odwrotny do procesu a, nie udało się tego osiągnąć. Choć stan gazu, po sprężeniu i oddaniu ciepła do otoczenia jest identyczny jak stan początkowy gazu przed rozprężeniem swobodnym, nie można tego powiedzieć o otoczeniu (otoczenie zaabsorbowało ciepło Q i wykonało pracę W).

Proces a to rozprężanie swobodne gazu w cylindrze z tłokiem. Jeśli pominiemy ciśnienie atmosferyczne i ciężar tłoka, to przy rozprężaniu się gazu tłok nie wykonuje żadnej pracy. Wiemy także, że temperatura gazu nie zmienia się podczas rozprężania swobodnego, a więc energia wewnętrzna gazu nie zmienia się; nie będzie też wymiany ciepła z otoczeniem. Zatem z I prawa termodynamiki mamy:

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

Jedynym sposobem na powrót do stanu początkowego jest sprężenie gazu, tak jak w procesie b. Proces ten wymaga wykonania pracy sprężenia gazu, W . Ponieważ temperatura gazu wzrośnie, gaz musi przekazać do otoczenia pewne ciepło, Q . W procesie b, z I zasady termodynamiki mamy zatem:

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

$$Q = W$$

$$Q \neq 0$$

$$W \neq 0.$$

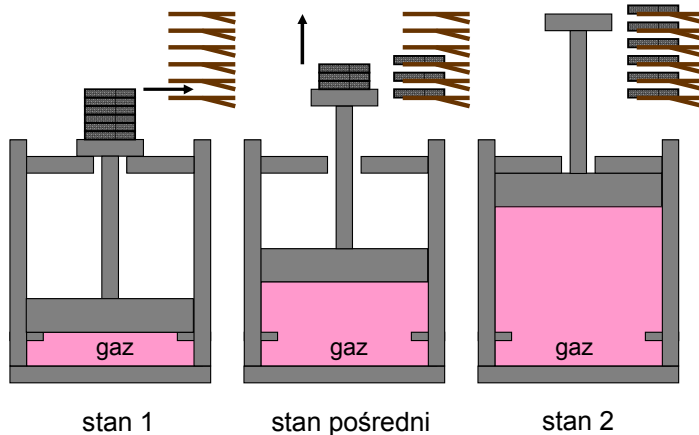
Ostatecznie, chociaż układ (gaz) powrócił do stanu pierwotnego (inną drogą, przechodząc przez inne stany), otoczenie znalazło się w innym stanie (porównaj położenie ciężarka).

Proces b nie jest procesem odwrotnym do a.

Proces a nie jest procesem odwracalnym.

Drugi przykład pokazany na rys. 11.2 to przykład procesu odwracalnego. Rysunek przedstawia trzy stany układu składającego się z gazu znajdującego się w cylindrze z ruchomym tłokiem. Układ może wymieniać ciepło z otoczeniem i przyjmujemy, że jest z otoczeniem w równowadze termicznej (temperatura gazu jest równa temperaturze otoczenia). W stanie 1 gaz jest sprężony; obciążony tłok znajduje się w skrajnym dolnym położeniu. W stanie 2 gaz

jest rozprężony, a nieobciążony tłok znajduje się w górnym skrajnym położeniu. Na rysunku pokazano też jeden stan pośredni.



Rys. 11.2. Odwracalne rozprężanie gazu. W granicy nieskończenie małych ciężarków proces rozprężania gazu można odwrócić przechodząc ze stanu 2 do stanu 1 bez zmian w otoczeniu.

Rozważymy dwa procesy:

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.

Warto zwrócić uwagę, że ponieważ procesy a i b są procesami izotermicznymi, energia wewnętrzna gazu nie zmienia się i, zatem, mamy:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = {}_1Q_2 - {}_1W_2 = 0,$$

zatem praca w procesie a jest wykonywana na koszt ciepła dopływającego z otoczenia. W procesie odwrotnym, b, otoczenie wykonuje pracę (energia potencjalna ciężarków) ale odzyskuje ją w formie ciepła. Zarówno układ jak i otoczenie powraca do stanu wyjściowego, 1.

Gdyby proces przebiegał adiabatycznie (izolowany cylinder, brak wymiany ciepła z otoczeniem), w procesie a gaz wykonywałby pracę kosztem energii wewnętrznej.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -{}_1W_2.$$

W procesie b otoczenie wykona pracę na gazie, zwiększając jego energię wewnętrzną. Układ i otoczenie powraca do stanu wyjściowego, stanu 1.

W obu przypadkach, izotermicznym i adiabatycznym przebiegu procesów a i b, proces b jest procesem odwrotnym do procesu a. Proces a jest wobec tego procesem odwracalnym, oczywiście w granicy nieskończenie małych ciężarków.

Proces odwracalny to idealizacja. Prawdziwy 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.

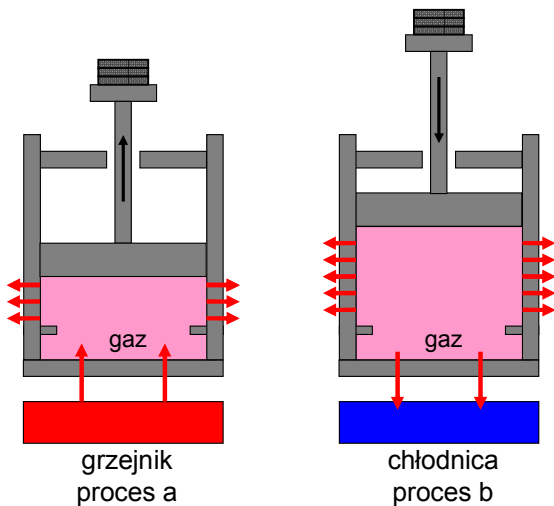
Proces quasi-równowagowy jest tożsamy z procesem odwracalnym.

1.2. Nieodwracalność procesów termodynamicznych

Istnieje wiele różnych przyczyn nieodwracalności procesów termodynamicznych. Zajmiemy się teraz najważniejszymi, takim jak tarcie, rozprężanie swobodne, transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur i mieszanie dwóch różnych substancji.

1.2.1. Tarcie

Wpływ tarcia na przebieg procesu izobarycznego rozprężania i sprężania gazu zilustrowano na rys. 11.3.



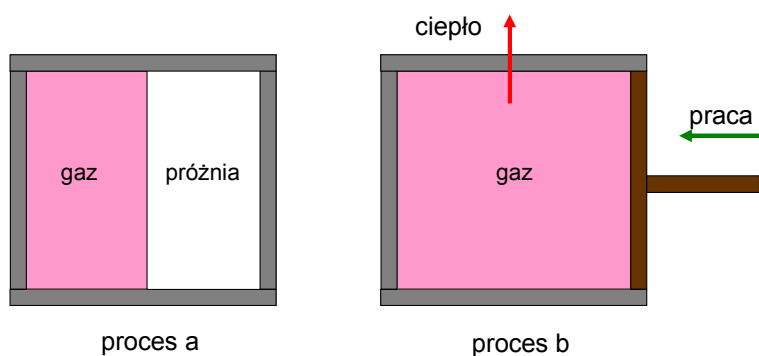
Rys. 11.3. Proces izobarycznego rozprężania (proces a) i sprężania (proces b) gazu. Przy nieskończenie małych różnicach temperatury pomiędzy grzejnikiem (chłodnicą) i gazem i w nieobecności tarcia, proces b jest procesem odwrotnym do procesu a.

Niezależnie od tego, czy, jak w procesie a, do układu dopływa ciepło i układ wykonuje pracę, czy, jak w procesie b, na układzie jest wykonywana praca i z układu jest odbierane ciepło, tarcie powoduje wypływ z układu dodatkowego ciepła kosztem wykonanej pracy. Dla procesu b

kierunek wypływu dodatkowego ciepła generowanego przez tarcie nie zmienia się. Tarcie zwiększa nieodwracalność w otoczeniu.

1.2.2. Rozprężanie swobodne

Klasyczny przykład rozprężania swobodnego to pojemnik podzielony na dwie części przez membranę, jak pokazano na rys. 11.4. W jednej części naczynia znajduje się gaz, w drugiej jest próżnia. Po przerwaniu membrany gaz rozpręża się wypełniając cały pojemnik.



Rys. 11.4. Rozprężanie swobodne (proces a) i quasi-równowagowe sprężanie gazu (proces b). Proces b nie jest procesem odwrotnym do procesu a, gdyż zmienia stan otoczenia; otoczenie wykonało pracę W i pobrało ciepło Q .

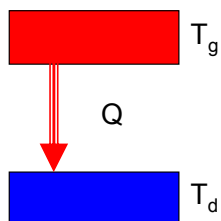
W procesie a nie ma wymiany ciepła ani pracy pomiędzy otoczeniem i gazem w pojemniku. Gaz rozprężając się (w próżni) nie wykonuje pracy i jego energia wewnętrzna (temperatura) nie zmienia się (doświadczenie Joule'a – Thomsona).

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

Ponieważ przeprowadzenie procesu b zmienia otoczenie, proces b nie jest procesem odwrotnym do a gdyż powoduje zmiany w otoczeniu. Proces a jest nieodwracalny.

1.2.3. Transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur

Jak wiemy z codziennego doświadczenia proces transferu ciepła z ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze, zachodzi samorzutnie.

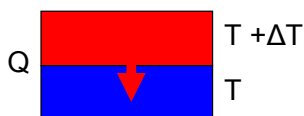


Rys. 11.5. Proces transferu ciepła z ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze zachodzi samorzutnie. Proces odwrotny wymagałby chłodziarki idealnej, która istnienie jest sprzeczne z II zasadą termodynamiki.

Odwrocie 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 w ogóle istnieje odwracalny transfer ciepła? Pytanie jest ważne, bo jeśli nie istnieje, to żadna przemiana z udziałem transferu ciepła nie może być odwracalna.



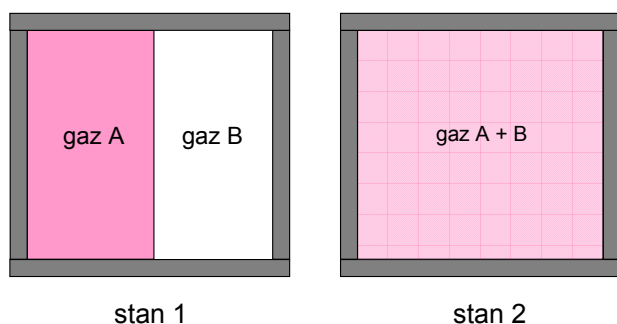
Rys. 11.6. Przy malejącej różnicy temperatur proces transferu ciepła zmierza do procesu odwracalnego.

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

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

1.2.4. Mieszanie dwóch różnych substancji

Rys. 11.7 przedstawia proces mieszania dwóch różnych gazów początkowo rozdzielonych membraną. Po usunięciu membrany gazy mieszają się. Podobnym procesem będzie mieszanie dwóch substancji spowodowane gradientem koncentracji.



Rys. 11.7. Proces mieszania dwóch różnych gazów.

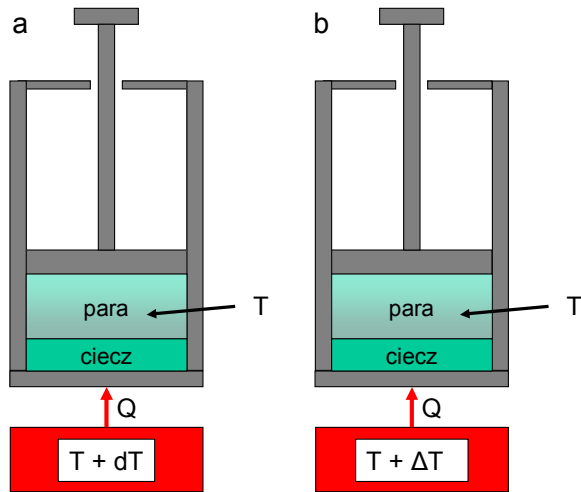
Stan końcowy można sobie wyobrazić jako wynik nałożenia dwóch procesów rozprężania swobodnego dwóch różnych gazów; przy czym oba procesy są nieodwracalne.

Zatem mieszanie dwóch różnych substancji to proces nieodwracalny.

1.2.5. Nieodwracalność wewnętrzna i zewnętrzna

Na rys. 11.8 przedstawiono proces izobarycznego wytwarzania pary wodnej. Jest to także proces izotermiczny, a więc taki, dla którego różnica temperatur pomiędzy układem ciecz-

para i źródłem ciepła będzie stała. W obu pokazanych przypadkach przemiana zachodzi w identyczny sposób tzn. układ ciecz-para przechodzi przez te same stany na diagramie fazowym P-v. Jednak w przypadku a) różnica temperatur pomiędzy układem i źródłem ciepła jest nieskończenie mała (dT), a w przypadku b) skończona (ΔT).



Rys. 11.8. Izobaryczne wytwarzanie pary jako przykład procesu, który, choć wewnętrznie odwracalny, może być nieodwracalny zewnętrznie. a) różnica temperatur źródło – układ nieskończenie mała, b) różnica temperatur skończona.

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 do układu jest procesem nieodwracalnym.

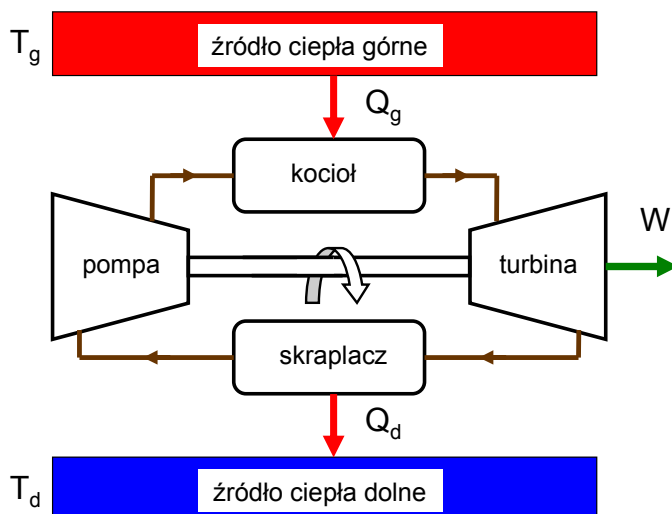
W przypadku a) mówimy o procesie wewnętrznie i zewnętrznie odwracalnym, w przypadku b) o procesie wewnętrznie odwracalnym i zewnętrznie nieodwracalnym.

2. Obieg Carnota; silnik i chłodziarka Carnota

Udowodniliśmy już wcześniej, że silnik odwracalny jest najwydajniejszym silnikiem cieplnym. Odwracalny silnik cieplny musi pracować w obiegu odwracalnym, a więc składającym się z przemian odwracalnych. Jeśli przyjmiemy, że silnik ten pracuje pomiędzy zbiornikami (źródłami) ciepła o temperaturze T_g (zbiornik ciepła górny) i T_d (zbiornik ciepła dolny) i oba zbiorniki mają nieskończoną pojemność cieplną to oczywistym wnioskiem jest, że proces poboru ciepła ze źródła górnego i proces wydalenia ciepła do zbiornika dolnego muszą być procesami izotermicznymi i że ważną sprawą jest by różnica temperatur w trakcie przekazywania ciepła była jak najmniejsza. Pozostałe procesy, składające się na obieg, powinny być procesami adiabatycznymi (bez wymiany ciepła z otoczeniem, czy ze zbiornikami ciepła).

Odwracalny obieg silnika pracującego pomiędzy dwoma źródłami ciepła o stałej temperaturze nosi nazwę obiegu Carnota. Został on zaproponowany przez francuskiego inżyniera Nicolasa

Leonarda Sadiego Carnota, który sformułował podstawy II zasady termodynamiki w roku 1824.



Rys. 11.9. Siłownia parowa jako przykład silnika cieplnego pracującego w obiegu Carnota.

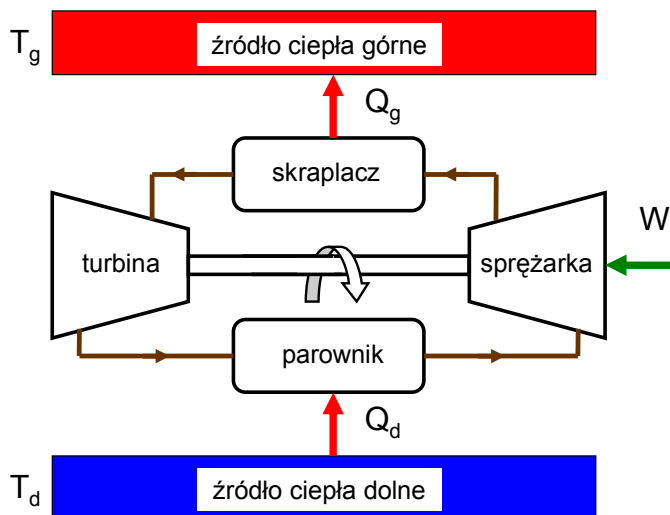
Przemiany, składające się na obieg Carnota siłowni parowej, pokazanej na rys. 11.9 są następujące.

Silnik Carnota:

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 ciec-z-para.
2. Odwracalne rozprężanie adiabatyczne pary w turbinie, temperatura spada do temperatury minimalnie wyższej od temperatury źródła dolnego, 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 w procesie 4 skrapla się parę całkowicie tak, żeby pompa pompowała wodę. Stanowi to odstępstwo od idealnego obiegu Carnota, ale jest niezbędne ze względów praktycznych; chodzi o trudności z pompowaniem mieszaniny pary i cieczy.

Ponieważ obieg Carnota jest odwracalny, można go odwrócić. Układ będzie wówczas pracował jak chłodziarka Carnota, rys. 11.10.



Rys. 11.10. Działająca w odwróconym obiegu siłownia parowa jako chłodziarka Carnota

Przemiany, składające się na odwrócony obieg Carnota siłowni parowej pokazanej na rys. 11.10 będą następujące.

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

2.1. Obieg Carnota na diagramie fazowym P-v

Na rys. 11.11 pokazano obieg Carnota na diagramie fazowym P-v. Obieg taki nazywamy prawobieżnym w przeciwieństwie do obiegu odwrotnego, chłodziarki, który nazywamy lewobieżnym. W trakcie obiegu, układ ciecz – para przechodzi przez następujące stany i procesy, pokazane na diagramie:

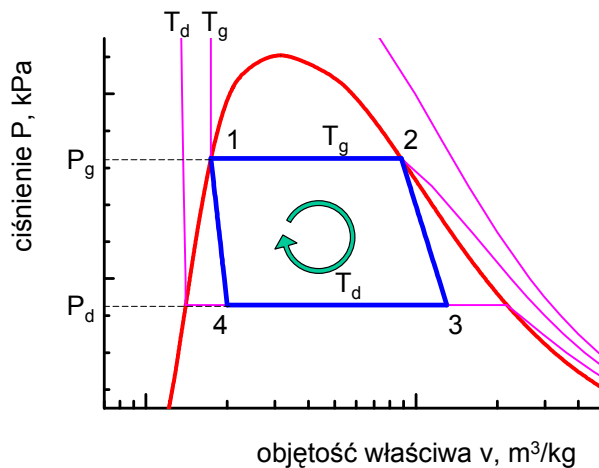
Stan 1, ciecz nasycona. Z tego stanu rozpoczyna się przemiana $1 \rightarrow 2$: izotermiczne i izobaryczne rozprężanie do pary suchej z równoczesnym wytwarzaniem pary wodnej w kotle, w

trakcie przemiany zachodzi absorpcja ciepła Q_g z górnego źródła ciepła o temperaturze T_g . T_g jest także temperaturą nasycenia wody w stanie 1 a P_g odpowiadającym jej ciśnieniu nasycenia

Stan 2, para wodna sucha. Kolejna przemiana to $2 \rightarrow 3$: adiabatyczne rozprężanie pary w turbinie, temperatura spada do temperatury dolnego zbiornika ciepła T_d , turbina wykonuje pracę W_{turb}

Stan 3, para wodna wilgotna. Następną przemianą $3 \rightarrow 4$: 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. Ostatnią przemianą obiegu $4 \rightarrow 1$: odwracalne sprężanie adiabatyczne wilgotnej pary. W trakcie przemiany para skrapla się, a temperatura podnosi się do T_g dzięki pracy sprężarki/pompy. Wracamy do stanu 1 i początku obiegu. Ze względów praktycznych przemiana ta jest zmodyfikowana (trudności z pompowaniem mieszaniny para-ciecz.



Rys. 11.11. Prawobieżny obieg Carnota na diagramie P-v. Objętość właściwa stanu 4 musi być tak dobrana, by poruszając się po adiabadzie trafić do stanu 1; który jest stanem cieczy nasyconej o temperaturze T_g . Jest to konieczne, by obieg był obiegiem Carnota.

Dla przemian izotermicznych mamy:

$$q_g + h_1 = h_2; \quad q_d + h_3 = h_4, \quad (1)$$

a dla przemian adiabatycznych:

$$h_2 = h_3 + w_{turb}; \quad h_4 + w_{spr} = h_1. \quad (2)$$

Równania te to I zasada termodynamiki dla układów otwartych SUP w ujęciu objętości kontrolnej, dla kotła ($1 \rightarrow 2$, dodawanie ciepła Q_g), turbiny ($2 \rightarrow 3$, wykonanie pracy zewnętrznej), skraplacza ($3 \rightarrow 4$, oddanie ciepła Q_d) i pompy/sprężarki ($4 \rightarrow 1$, sprężenie pary wilgotnej do cieczy nasyconej kosztem pracy zewnętrznej). Wielkości h_1, h_2, h_3, h_4 to entalpie właściwe czynnika roboczego (pary/cieczy) w odpowiednich punktach siłowni.

Dla przypomnienia, pełne równanie dla układu SUP, z którego można otrzymać równania (1) i (2) ma następującą postać:

$$q + h_i + \frac{c_i^2}{2} + gZ_i = h_e + \frac{c_e^2}{2} + gZ_e + w_t \quad (3)$$

gdzie wielkości z indeksem „i” odnoszą się do wejścia układu (input) a z indeksem „e” do wyjścia (exit). Dla wszystkich elementów składowych siłowni parowej można zaniedbać wyrazy z energią kinetyczną i potencjalną. Zgodnie z wcześniej przyjętą konwencją w równaniach (1) i (2) wyrazy takie jak q_g, q_d, w_{turb} i w_{spr} są dodatnie. Kierunek przepływu danej

wielkości jest uwzględniony w samym równaniu, np. zwróćcie uwagę, że praca sprężarki stoi na wejściu układu, podczas gdy dla turbiny na wyjściu. Niestety nie dotyczy to ogólnie przyjętego równania (3), gdzie praca jest na wyjściu a ciepło na wejściu (dodatnie ciepło dodane, dodatnia praca otrzymana); tak więc należy zawsze zachować ostrożność i dobrze się zastanowić jak interpretować dane równanie i obliczone przy jego pomocy wielkości.

3. Termodynamiczna skala temperatury

Zerowa zasada termodynamiki stworzyła podstawy do pomiaru temperatury ale oparta na niej definicja temperatury wiąże się z koniecznością wyboru termoskopu, a więc jakiegoś konkretnego urządzenia i substancji, której zależne od temperatury własności będą użyte do pomiaru temperatury. Oczywiście wadą takiego rozwiązania jest zależność zmierzonej w ten sposób temperatury od danego urządzenia i zastosowanej substancji.

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:

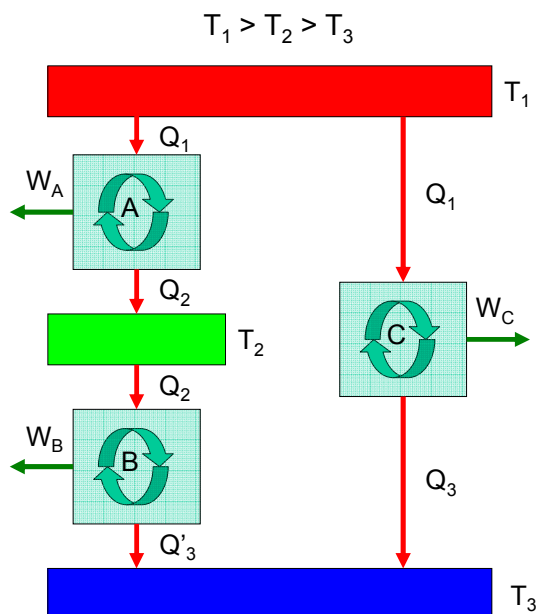
$$\eta = \frac{W}{Q_g} = \frac{Q_g - Q_d}{Q_g} = 1 - \frac{Q_d}{Q_g} \quad (4)$$

co można zapisać:

$$\eta = 1 - \frac{Q_d}{Q_g} = 1 - \psi(T_g, T_d). \quad (5)$$

Przeanalizujemy tę zależność rozważając odpowiedni układ silników odwracalnych, przedstawiony na rys. 11.12.

Wykorzystamy te rozważania do zdefiniowania termodynamicznej skali temperatury



Rys. 11.12. Układ trzech sprzężonych silników odwracalnych A, B i C do definicji termodynamicznej skali temperatury.

Trzy silniki pokazane na rys. 11.12, oznaczone A, B i C to silniki odwracalne. Silnik A pracuje pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 . Silnik B pracuje pomiędzy temperaturami T_2 i T_3 . Silnik C pracuje pomiędzy temperaturami T_1 i T_3 . Mamy przy tym:

$$T_1 > T_2 > T_3$$

Silniki A i B są dobrane tak, że A pobiera ze źródła o temperaturze T_1 tyle samo ciepła Q_1 co silnik C, a B pobiera ze źródła o temperaturze T_2 tyle samo ciepła ile oddaje do niego silnik A, Q_2 . Silniki są odwracalne więc:

$$A + B \equiv C$$

czyli

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

Gdyby było inaczej, to by znaczyło, że jeden z silników, zestaw A + B, lub pojedynczy silnik C, jest wydajniejszy od drugiego, co prowadziłoby na mocy rozumowania analogicznego do tego, które zastosowaliśmy jakiś czas temu do super-silnika i silnika odwracalnego, do sprzeczności z II zasadą termodynamiki (z silników tych udałoby się zestawić silnik idealny).

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 ze źródła górnego).

Porównując silniki B i C, widzimy, że:

$$W_C > W_B$$

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 źródła dolnego).

Zatem:

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

stosunek ciepła pobranego ze źródła górnego do ciepła oddanego do źródła dolnego zależy od temperatur obu źródeł. Dodatkowo każde z nich jest rosnącą funkcją temperatury.

Ponieważ:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3} \quad (\text{można uprościć przez } Q_2)$$

a:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \psi(T_1, T_3), \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \psi(T_1, T_2) \quad \text{ i } \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \psi(T_2, T_3)$$

więc otrzymujemy:

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

Oznacza to, że zależności funkcyjne:

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

muszą być takie, by wyrażenie:

$$\psi(T_1, T_2) \times \psi(T_2, T_3) \tag{6}$$

nie zależało od T_2 .

Wybór zależności funkcyjnej $\psi(T_1, T_2)$ może być teraz różny i od wyboru tego (i następnego) zależało czy skala termodynamiczna będzie czy nie będzie odpowiadać skalom, do których zdążyliśmy się przyzwyczaić. Lord Kelvin miał różne propozycje, ale szczęśliwie przyjęła się następująca:

$$\begin{aligned} \psi(T_1, T_3) &= \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{f(T_1)}{f(T_3)} \\ \psi(T_1, T_2) &= \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}, \\ \psi(T_2, T_3) &= \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{f(T_2)}{f(T_3)} \end{aligned}$$

która spełnia warunek, by wyrażenie (6) nie zależało od T_2 .

Mamy bowiem:

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

Pozostaje wybór funkcji $f(T)$. Najprostszą funkcją $f(T)$ rosnącą z T , będzie funkcja liniowa:

$$f(T) = T.$$

Mamy wówczas:

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

czyli dla silnika pobierającego ciepło Q_g ze źródła górnego i oddającego ciepło Q_d do źródła dolnego:

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

gdzie T_g to temperatura źródła górnego, a T_d to temperatura źródła dolnego, wyrażona w nowej skali, skali termodynamicznej.

Wzór na wydajność silnika odwracalnego będzie miał postać:

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

gdzie, raz jeszcze podkreślamy, T_g i T_d to temperatury źródeł wyrażone w nowej skali, termodynamicznej. Równoważność nowej skali z poprzednio używanymi (np. ze skalą związaną z

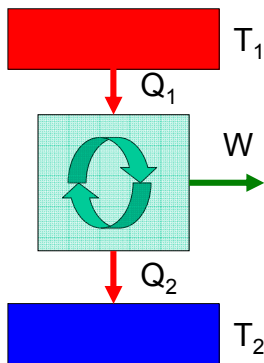
termometrem opartym na gazie doskonałym), trzeba będzie udowodnić.

Choć praktyczna realizacja takiego pomysłu nie jest możliwa, otrzymanej relacji:

$$\eta = 1 - \frac{T_d}{T_g}$$

można byłoby (teoretycznie) użyć do wycechowania nowej skali termodynamicznej.

Założmy, że mamy działający silnik odwracalny pracujący w obiegu Carnota 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 w równowadze przy swobodnym dostępie powietrza atmosferycznego (1 atm).



Rys. 11.13. Silnik Carnota pracujący z wodą w trzech stanach skupienia, do cechowania skali termodynamicznej. Temperatura T_1 to temperatura pary, T_2 to temperatura lodu. Choć praktyczna realizacja takiego silnika nie jest możliwa, warto przyjrzeć się, jak można byłoby go użyć do cechowania skali termodynamicznej.

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 rozwiązaniem:

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

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

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 (choć, z drugiej strony podjęto wysiłek, by jednostka ta była równa wcześniej wprowadzonemu stopniowi Celsjusza).

3.1. 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:

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

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 doskonały.