PODSTAWY FIZYKI IV

7.04.2020

ćwiczenia #7

ZADANIA

(1) Wyznaczyć energię wewnętrzną oraz entropię N moli gazu van der Waalsa. Korzystając z wyprowadzonego wzoru na entropię znajdź równanie adiabaty we współrzędnych p-V.

Rozwiązanie:

Pojemność cieplna: $C_{V,N} = Nc_v = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_{V,N}$,
wiemy, że $dU = đQ - pdV + \mu dN$, czyli $c_v = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$

Korzystamy z relacji Maxwella dla energii wewnętrznej $\left[dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right]$:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V$$

korzystamy z relacji $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ [patrz ćwiczenia #6]

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_T$$

Wiemy, że barometryczne równanie stanu dla gazu van der Waalsa ma postać:

$$p = \frac{NRT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}, \text{ czyli } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_T = 0, \text{ a}$$

zatem $C_V = Nc_v(T)$, gdzie ciepło molowe jest funkcją tylko temp. T.

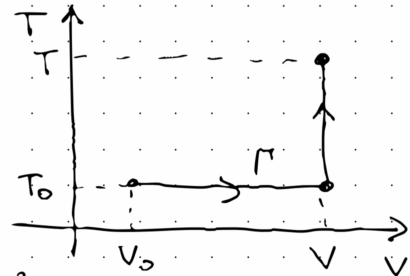
Mamy, więc ($N = \text{const}$)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = Nc_v dT + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\} dV =$$

$$= Nc_v dT + \left\{T\frac{NR}{V-Nb} - \frac{NRT}{V-Nb} + \frac{aN^2}{V^2}\right\} dV =$$

$$= Nc_v dT + \frac{aN^2}{V^2} dV$$

Odcałkowujemy to równanie po konturze Γ:



$$\mathcal{U}(T,V)=\tilde{\mathcal{U}}_0+N\int_{T_0}^{T}c_v(T')dT'+$$

$$+\int_{V_0}^{V}\frac{aN^2}{V'^2}dV'=$$

$$=\tilde{\mathcal{U}}_0+N\int_{T_0}^{T}c_v(T')dT'-\frac{aN^2}{V}+\frac{aN^2}{V_0}$$

gdy $c_v(T)=\text{const}$, wtedy $\boxed{\mathcal{U}(T,V)=\mathcal{U}_0+Nc_vT-\frac{aN^2}{V}}$,

gdzie $\mathcal{U}_0=\tilde{\mathcal{U}}_0+\frac{aN^2}{V_0}-Nc_vT_0=\text{const}.$

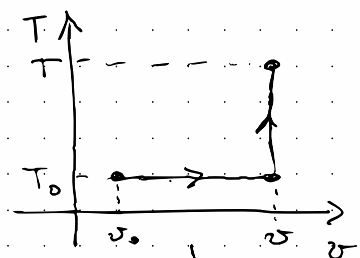
Podobnie postępujemy dla entropii $(N=\text{const})$

$$dS=\frac{1}{T}d\mathcal{U}+\frac{p}{T}dV=N\frac{c_v(T)}{T}dT+\frac{aN^2}{TV^2}dV+\frac{1}{T}\left(\frac{NRT}{V-Nb}-\frac{aN^2}{V^2}\right)dV$$

$$=N\frac{c_v(T)}{T}dT+N\left(\frac{a}{Tv^2}-\frac{a}{Tv^2}+\frac{R}{v-b}\right)dv=$$

$$\left\{v=\frac{V}{N}\right\}\qquad=N\left(\frac{c_v(T)}{T}dT+\frac{R}{v-b}dv\right)$$

Znowu wykonujemy całkowanie:



$$S(T,V)=\tilde{S}_0+N\left(\int_{T_0}^{T}\frac{c_v(T')}{T'}dT'+R\int_{v_0}^{v'}\frac{dv'}{v'-b}\right)=$$

$$=\tilde{S}_0+N\left(\int_{T_0}^{T}\frac{c_v(T')}{T'}dT'+R\ln(v-b)-R\ln(v_0-b)\right),$$

gdy $c_v(T')=\text{const}$, wtedy

$$\boxed{S(T,V)=Nc_v\ln T+NR\ln(v-b)+S_0},\quad (*)$$

gdzie $S_0=\tilde{S}_0-NR\ln(v-b)-Nc_v\ln T_0$,

Równanie adiabaty dostajemy, gdy $đQ=TdS=0\Rightarrow dS=0$:

Zakładając, że $c_v = \text{const}$ mamy:

$$ds = \frac{1}{N} dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv = 0$$

Separujemy zmienne i dostajemy.

$$\int \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \int \frac{dv}{v-b} \Rightarrow \ln T + \ln (v-b)^{\frac{R}{c_v}} = \text{const}$$

$$\Rightarrow \quad T(v-b)^{R/c_v} = \text{const}, \qquad \Big\{ \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

czyli

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{\gamma} = \text{const}}, \quad \text{gdzie } \gamma = \frac{c_v + R}{c_v}$$

(2) Kawałek gumy o długości swobodnej L_0 poddany został doświadczeniom mającym stwierdzić wpływ temperatury na własności sprężyste gumy. W zakresie długości $L_0 < L < L_1$ guma ulega sprężystym deformacjom. Badania doprowadziły do sformułowania dwóch obserwacji:

- naciąg gumy f rośnie monotonicznie ze wzrostem temperatury T (w przeciwieństwie do metali),
- pojemność cieplna c na jednostkę jej długości swobodnej jest stała, a także jej energia wewnętrzna nie zależy od długości L.

Obserwacje te prowadzą do następujących równań stanu:

$$U(T) = cL_0T, \qquad f(T,L) = g(T)\,\frac{L-L_0}{L_1-L_0},$$

gdzie $g(T)$ jest monotoniczną funkcją temp. T.
Na podstawie tych informacji wyznaczyć $g(T)$, a także znaleźć związek podstawowy dla gumy w reprezentacji entropowej $S(U,L)$.

Rozwiązanie:

Z ćwiczeń #5 wiemy, że

$$dU = TdS + fdL \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T}dU - \frac{f}{T}dL,$$

ponadto z $U = cL_0T$ mamy:

$$T^{-1} = cL_0U^{-1}$$

Entropia jest funkcją stanu, więc mamy dla niej spełnione relacje Maxwella:

$$\left(\frac{\partial}{\partial U}\left[-\frac{f}{T}\right]\right)_L = \left(\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U\right)_L = \frac{\partial^2 S}{\partial L \partial U} = \left(\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_L\right)_U = \left(\frac{\partial}{\partial L}\left[\frac{1}{T}\right]\right)_U$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_U = \left(\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{cL_0}{U}\right)\right)_U = 0$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial U}\left[-\frac{f}{T}\right]\right)_L = \frac{1}{cL_0}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{g(T)}{T}\frac{L-L_0}{L_1-L_0}\right]\right)_L =$$

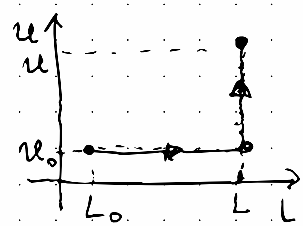
$$= -\frac{1}{cL_0}\frac{L-L_0}{L_1-L_0}\frac{d}{dT}\left(\frac{g(T)}{T}\right) = 0 \Rightarrow \frac{g(T)}{T} = \text{const} = b,$$

czyli $g(T) = bT$.

Wstawiamy to do różniczki dS, wtedy

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{f}{T}dL = \frac{cL_0}{U}dU - b\frac{L-L_0}{L_1-L_0}dL$$

Całkujemy po konturze:



$$S(U,L) = cL_0\int_{U_0}^{U}\frac{dU'}{U'} - \frac{b}{L_1-L_0}\int_{L_0}^{L}(L-L_0)dL =$$

$$= cL_0 \ln U - \frac{b}{L_1-L_0}\frac{(L-L_0)^2}{2} + S_0$$

▶ WKLĘSŁOŚĆ ENTROPII, ZASADA MINIMUM ENERGII, ZASADA PRACY MAKSYMALNEJ

- Wklęsłość entropii

W tym segmencie spróbujemy przekonać się dlaczego związek podstawowy $S(U,V,N)$ jest wyróżniony, tj. dlaczego wyrażenie entropii tylko przez zmienne ekstensywne jest kluczowe w konstrukcji termodynamiki fenomenologicznej. Zaczniemy od przedyskutowania wklęsłości entropii. Dla prostego układu jednoskładnikowego $S(U,N,V)$ pokażemy szkic dowodu, że II zasada termodynamiki implikuje wklęsłość entropii:

$$S(\eta U_A+(1-\eta)U_B, \eta V_A+(1-\eta)V_B, \eta N_A+(1-\eta)N_B) \geq \eta S(U_A, V_A, N_A)+(1-\eta)S(U_B, V_B, N_B), \quad (7.1.)$$

gdzie $\eta \in [0,1]$.

Dzielimy układ na dwa podukłady A i B scharakteryzowane odpowiednio przez parametry $\eta U_A, \eta V_A, \eta N_A$ oraz entropię im odpowiadającą $S_A(\eta U_A, \eta V_A, \eta N_A) = \eta S_A(U_A, V_A, N_A)$, [skorzystano z tego, że S jest funkcją jednorodną I stopnia] oraz odpowiednio dla podukładu B: $(1-\eta)U_B, (1-\eta)V_B, (1-\eta)N_B$, a także entropię $(1-\eta)S_B(U_B, V_B, N_B)$. Całość jest układem izolowanym.

W następnym kroku łączymy podukład A i B za pomocą diatermicznego tłoka i błony półprzepuszczalnej. Zgodnie z zasadą addytywności i maksimum entropii stan końcowy układu jest opisany przez parametry: $U_{A+B} = \eta U_A + (1-\eta)U_B$, $V_{A+B} = \eta V_A + (1-\eta)V_B$, $N_{A+B} = \eta N_A + (1-\eta)N_B$ oraz S_{A+B}, przy czym

$$S_{A+B} = \sup_{\substack{\tilde{U}_A, \tilde{U}_B:\ \tilde{U}_A+\tilde{U}_B=U_{A+B} \\ \tilde{V}_A, \tilde{V}_B:\ \tilde{V}_A+\tilde{V}_B=V_{A+B} \\ \tilde{N}_A, \tilde{N}_B:\ \tilde{N}_A+\tilde{N}_B=N_{A+B}}} \left[S_A(\tilde{U}_A, \tilde{V}_A, \tilde{N}_A)+S_B(\tilde{U}_B, \tilde{V}_B, \tilde{N}_B)\right],$$

szukamy supremum S_{A+B} zmieniając parametry ekstensywne, przy nałożonych więzach

co zgodnie z zasadą maksimum entropii oznacza, że

$$S_{A+B}(\eta U_A+(1-\eta)U_B, \eta V_A+(1-\eta)V_B, \eta N_A+(1-\eta)N_B) \geq$$
$$\geq \eta S_A(U_A, V_A, N_A) + (1-\eta) S_B(U_B, V_B, N_B)$$

Jeżeli oba układy będą identyczne pod względem budowy, wtedy funkcje S_A, S_B i S_{A+B} są takie same i dostajemy równanie (7.1.).

Zastąpienie w równaniu podstawowym $U \mapsto \frac{1}{T}$, $V \mapsto \frac{P}{T}$ lub $N \mapsto -\frac{\mu}{T}$ powoduje, że entropia przestaje być funkcją wklęsłą i jej maksimum nie jest jednoznaczne. Na następnych ćwiczeniach zajmiemy się transformacją Legendre'a, która pozwoli nam konstruować potencjały termodynamiczne zależne od wielkości intensywnych dla których spełnione będą zasady minimum.

• Zasada minimum energii wewnętrznej i jej wypukłość

Teraz zobaczymy jak z zasady maksimum entropii wynika zasada minimum energii wewnętrznej (patrz rysunek na str. 6, ćwiczenia #6).

[tak naprawdę zasada minimum energii (min U) i maksimum entropii (max S) są równoważne, ale w tych notatkach pokażę tylko wynikanie $\max S \Rightarrow \min U$, zachęcam by spróbować pokazać to samodzielnie w drugą stronę].

Przeprowadzimy dowód ad absurdum. Załóżmy, że istnieje stan równowagi scharakteryzowany przez energię wewnętrzną U_0 i entropię S_0, taki, że – dla ustalonej entropii S_0 – energia wewnętrzna nie jest minimalna. Wówczas istnieje stan (U, S_0) taki, że $U < U_0$. Pozwala to przeprowadzić proces, w którym od układu w stanie (U_0, S_0) pobieramy kwazistatycznie energię w formie pracy mechanicznej, a następnie tę samą energię dostarczamy do układu na sposób ciepła. Symbolicznie mamy:

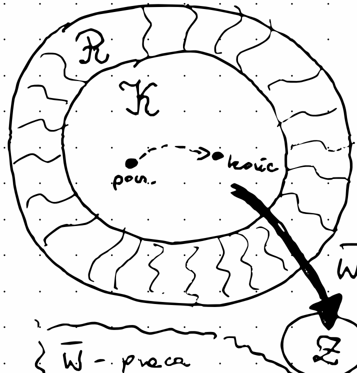
$$\begin{tikzcd} \boxed{U_0, S_0} \arrow[r] & \boxed{U', S_0} \arrow[r] \arrow[d, "W"] & \boxed{U', S_0} \arrow[r] & \boxed{U_0, S}, \\ & {} & Q \arrow[u] & \end{tikzcd}$$

przy czym $U \leq U' < U_0$ oraz $W = Q > 0$ oraz $S > S_0$.
W wyniku tego procesu uzyskujemy stan o tej samej energii wewnętrznej, lecz większej entropii. Mamy zatem, że jeżeli (U_0, S_0) nie był stanem o minimalnej energii przy ustalonej entropii, to także nie jest stanem o maksymalnej entropii przy zadanej energii.

Zasada minimum dla U prowadzi do wniosku, że energia wewnętrzna jest funkcją wklęsłą w zmiennych (S, V, N) [dowód analogiczny jak dla entropii, lecz zamiast sup bierzemy inf].

• Zasada pracy maksymalnej

Rozważmy układ $\mathcal{K}$ pozostający w kontakcie z otoczeniem $\mathcal{R}$. Na otoczenie może składać się zbiornik ciepła i zbiornik pracy mechanicznej. Otoczenie jest reprezentowane przez zestaw kwazistatycznych zbiorników (np. termostat o stałym $T_{\mathcal{R}}$, zbiornik objętości o stałym $p_{\mathcal{R}}$, zbiornik cząstek o stałym $\mu_{\mathcal{R}}$).



Układ może oddziaływać ponadto z innym kwazistatycznym zbiornikiem pracy mechanicznej $\mathcal{Z}$, który nie oddziałuje z otoczeniem.

$\bar{W}$ - praca wykonywana przez układ (brana z plusem, gdy energia układu maleje, czyli $\bar{W} = -W$)

W jaki sposób należy prowadzić proces w układzie od stanu początkowego do końcowego, aby wykonana praca była maksymalna.

Korzystając z I zasady termodynamiki dla całości mamy:

$$\Delta(U_{\mathcal{K}} + U_{\mathcal{R}} + U_{\mathcal{Z}}) = 0, \quad (*) \quad \{\text{zachowanie energii}\}$$

ponadto w procesie takim entropia nie maleje, czyli

$$\Delta(S_{\mathcal{K}} + S_{\mathcal{R}} + S_{\mathcal{Z}}) \geq 0 \quad (**)$$

Obserwacje:

1°) $\mathcal{Z}$ nie oddziałuje z $\mathcal{R}$ cieplnie i jest kwazistatyczny, czyli dla niego $\Delta S_{\mathcal{Z}} = 0$.

2°) $\Delta U_{\mathcal{R}} = \underbrace{T_{\mathcal{R}} \Delta S_{\mathcal{R}}}_{\text{temperatura termostatu i zmiana jego entropii}} + \underbrace{\Delta U'_{\mathcal{R}}}_{\text{zbiorniki pracy mechanicznej}}$

zbiorniki pracy mechanicznej tkwiące w $\mathcal{R}$ np. dla pracy objętościowej wykonywanej przez $\mathcal{R}$ nad $\mathcal{K}$ mamy $\Delta U'_{\mathcal{R}} = -p_{\mathcal{R}} \Delta V_{\mathcal{R}}$

3°) Z definicji pracy mechanicznej wykonywanej nad zbiornikiem Z mamy, że $\Delta U_Z = \overline{W}$

Wstawiając to do (*) i (**) otrzymujemy:

$$\Delta U_Z = \overline{W} = -\Delta(U_K + U_R) = -\Delta(U_K + T_R S_R + U_R')$$

$$\Delta S_K + \Delta S_R \geqslant 0 \Rightarrow -\Delta S_R \geqslant \Delta S_K,$$

czyli

$$\overline{W} = -\Delta(U_K + T_R S_R + U_R') \leqslant -\Delta U_K + T_R \Delta S_K - \Delta U_R'$$

Dla procesu odwracalnego procesu kwazistatycznego ($\Delta S_K + \Delta S_R = 0$) dostajemy pracę maksymalną:

$$\boxed{\overline{W}_{max} = -\Delta U_K + T_R \Delta S_K - \Delta U_R'} \qquad (7.2.)$$

Gdy $\overline{W}_{max}$ jest ujemne wygodnie posługiwać się pojęciem pracy minimalnej $W_{min} = -\overline{W}_{max}$ wykonywanej przez Z na układzie K.

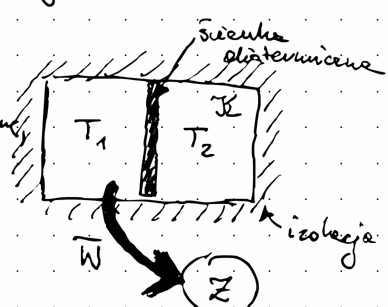
ZADANIA

3 Jaką pracę maksymalną możemy uzyskać, wyrównując temperatury dwóch ciał o jednakowych, stałych pojemnościach cieplnych C_V, jeżeli temperatury początkowe tych ciał są równe T_1 i T_2, a ich objętości nie zmieniają się? Zbiorniki zawierają gaz doskonały. Układ złożony z tych zbiorników jest izolowany.

Rozwiązanie:

W tym przypadku nie mamy kontaktu z otoczeniem, czyli układ może jedynie wykonywać pracę nad zbiornikiem pracy.

Praca maksymalna odpowiada kwazistatycznemu procesowi odwracalnemu, czyli



$$\Delta S = 0 = \int_{T_1}^{T_k} \frac{C_V}{T} dT + \int_{T_2}^{T_k} \frac{C_V}{T} dT$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{T_k}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_k}{T_2}\right) = 0,$$

stąd mamy $T_k = \sqrt{T_1 T_2}$,

ponieważ układ wykonuje tylko pracę nad zbiornikiem $\mathcal{Z}$:

$$\overline{W}_{max} = -\underbrace{\Delta U}_{\text{korzystamy z addytywności } U} = C_V(T_1 + T_2 - 2T_k) \overset{T_k=\sqrt{T_1T_2}}{=} C_V\left(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2}\right)^2$$

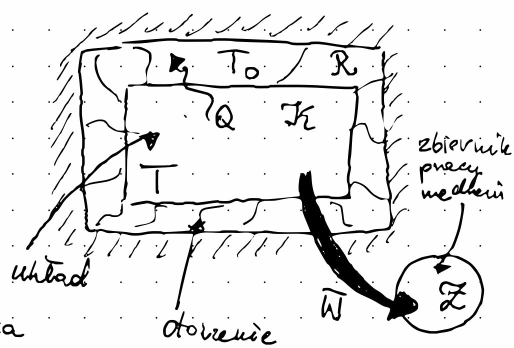
W tym przypadku temperatura końcowa $T_k = \sqrt{T_1 T_2}$ jest średnią geometryczną. Gdyby ten układ nie wykonywał pracy nad zbiornikiem $\mathcal{Z}$ mielibyśmy, że $\Delta U = 0$, czyli

$$0 = \int_{T_1}^{T_k} C_V\, dT + \int_{T_2}^{T_k} C_V\, dT = C_V(2T_k - T_1 - T_2) \Rightarrow T_k = \frac{T_1 + T_2}{2},$$

czyli temperatura końcowa w przypadku, gdy układ tylko dochodzi do równowagi ($W = 0$) jest dana średnią arytmetyczną.

4 Jaką pracę maksymalną można otrzymać, ochładzając N moli gazu doskonałego o cieple molowym $c_v = const$ od temperatury T do temperatury T_0 przy stałej objętości?

<u>Rozwiązanie:</u>



Praca przekazywana do zbiornika $\mathcal{Z}$:

$$\overline{W} = -(\Delta U_{\mathcal{K}} + \Delta U_{\mathcal{R}}) =$$

$$= -(\Delta U_{\mathcal{K}} + \underbrace{T_0 \Delta S_{\mathcal{R}}}_{\text{otoczenie wymienia tylko ciepło}})$$

Ponadto:

$$\Delta S_{\mathcal{K}} + \Delta S_{\mathcal{R}} \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{\mathcal{K}} \geq -\Delta S_{\mathcal{R}},$$

czyli $\overline{W} = -\Delta U_{\mathcal{K}} - T_0 \Delta S_{\mathcal{R}} \leq -\Delta U_{\mathcal{K}} + T_0 \Delta S_{\mathcal{K}}$

Dla procesu odwracalnego i wykorzystując S dla gazu doskonałego mamy:

$$\overline{W}_{max} = -N c_v T \left[1 - \frac{T_0}{T} + \frac{T_0}{T} \ln \frac{T_0}{T}\right]$$

5) Układ składający się z jednego mola gazu van der Waalsa zmienia swój stan od stanu początkowego (T_0, v_0) do końcowego (T_k, v_k). Jego ciepło molowe jest stałe i wynosi c_v. Układ znajduje się w kontakcie termicznym z otoczeniem o temperaturze T_0^{ot}, którego pojemność cieplna wynosi $C(T) = DT$, gdzie D jest stałą. Ile wynosi maksymalna praca jaką może wykonać gaz van der Waalsa nad zbiornikiem pracy?

Rozwiązanie:

Energia wewnętrzna otoczenia wynosi:

$$U_{ot}(T) = \int C(T)\, dT = \frac{1}{2} D T^2 + U_0^{ot},$$

a jego entropia wynosi:

$$S_{ot}(T) = \int \frac{C(T)}{T} dT = DT + S_0^{ot}$$

Zmiana energii wewnętrznej układu wynosi:

$$\Delta U_{ukł.} = c_v (T_k - T_0) - \frac{a}{v_k} + \frac{a}{v_0},$$

a zmiana entropii w procesie $(T_0, v_0) \to (T_k, v_k)$ wynosi:

$$\Delta S_{ukł.} = R \ln\left(\frac{v_k - b}{v_0 - b}\right) + c_v \ln \frac{T_k}{T_0}$$

Z warunku odwracalności $\Delta S_{całk} = \Delta S_{ukł} + \Delta S_{ot} = 0$ znajdujemy temperaturę końcową otoczenia T_k^{ot}:

$$\Delta S_{ukł} + \Delta S_{ot} = R \ln\left(\frac{v_k - b}{v_0 - b}\right) + c_v \ln\left(\frac{T_k}{T_0}\right) + D(T_k^{ot} - T_0^{ot}) = 0$$

$$\Rightarrow T_k^{ot} = T_0^{ot} - \frac{R}{D} \ln\left(\frac{v_k - b}{v_0 - b}\right) - \frac{c_v}{D} \ln\left(\frac{T_k}{T_0}\right)$$

Z zachowania energii dostajemy:

$$W_{max} = -\Delta U_{ukł} - \Delta U_{ot} =$$

$$= -\frac{1}{2} D \left\{ \left(T_0^{ot} - \frac{R}{D} \ln\left(\frac{v_k - b}{v_0 - b}\right) - \frac{c_v}{D} \ln\left(\frac{T_k}{T_0}\right) \right)^2 - \left(T_0^{ot}\right)^2 \right\} +$$

$$- c_v (T_k - T_0) + \frac{a}{v_f} - \frac{a}{v_0}$$

założyliśmy, że zmiana objętości otoczenia jest pomijalna

SFORMUŁOWANIA CLAUSIUSA I KELVINA II ZASADY TERMODYNAMIKI, MASZYNY CIEPLNE

• Klasyczne sformułowania II zasady termodynamiki

*) Zasada Clausiusa

Nie istnieje pompa cieplna, której działania jedynym efektem jest przekazanie pewnej ilości ciepła od ciała o mniejszej temperaturze do ciała o większej temperaturze.

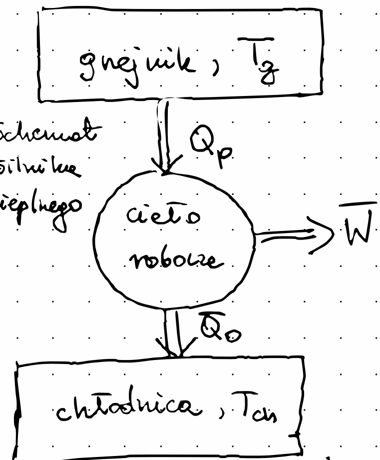
*) Zasada Kelvina

Nie istnieje silnik cieplny, którego działania jedynym efektem jest odebranie ciepła z grzejnika i wykonanie równoważnej mu pracy. (Nie istnieje perpetuum mobile II rodzaju).

• Maszyny cieplne

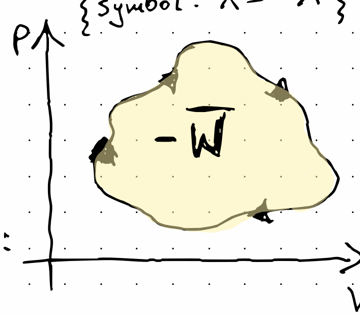
W trakcie tych będziemy zajmować się trzema typami maszyn cieplnych:

Schemat silnika cieplnego



{symbol: $\bar{X} \equiv -X$}

1°) Silnik cieplny, którego schemat jest narysowany obok. Oznaczenie $\bar{W}$ oznacza pracę wykonaną przez ciało robocze, Q_p jest ciepłem dostarczanym do ciała roboczego, a $\bar{Q}_0$ jest ciepłem oddawanym do chłodnicy przez ciało robocze. Ciało robocze pracuje w ramach pewnego cyklu (obieg zgodny z ruchem wskazówek zegara dla silnika).



Z I zasady termodynamiki mamy:

$$0 = \oint dU = -\oint p\,dV + \oint đQ =$$

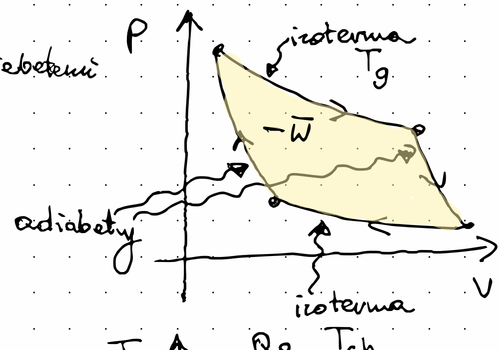
U jest funkcją stanu

$$= -\bar{W} - \bar{Q}_0 + Q_p \Rightarrow \bar{W} = Q_p - \bar{Q}_0$$

Sprawność silnika definiujemy jako:

$$\eta_{silnik} = \frac{\text{„zysk"}}{\text{„koszt"}} = \frac{\bar{W}}{Q_p} = 1 - \frac{\bar{Q}_o}{Q_p} \qquad (7.3.)$$

Szczególną rolę w rozważaniach o silnikach cieplnych pełnią silniki pracujące w oparciu o cykl Carnota:



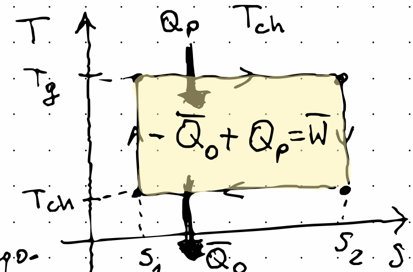
Cykl Carnota składa się z dwóch izoterm połączonych adiabatami i pracuje się z nim łatwiej w zmiennych T−S.

Jego sprawność (dla cyklu odwracalnego) wynosi:

$$Q_p = T_g (S_2 - S_1) = T_g \Delta S$$

$$\bar{Q}_o = T_{ch}(S_2 - S_1) = T_{ch} \Delta S$$

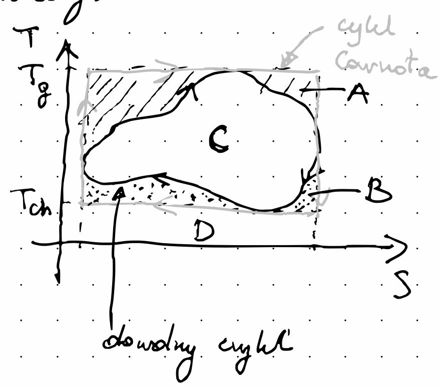
$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_{ch}}{T_g} \qquad (7.4.)$$



Sprawność silnika cieplnego nie może być większa niż sprawność cyklu Carnota mu odpowiadającego.

W zmiennych T−S cykl Carnota może być opisany na dowolnym innym cyklu, wtedy:

A, B, C, D – dodatnie powierzchnie odpowiednich figur na rysunku obok:



$$\eta = 1 - \frac{\bar{Q}_o}{Q_p} = \frac{C}{B+C+D}$$

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{\bar{Q}_o}{Q_p} = \frac{A+B+C}{A+B+C+D}$$

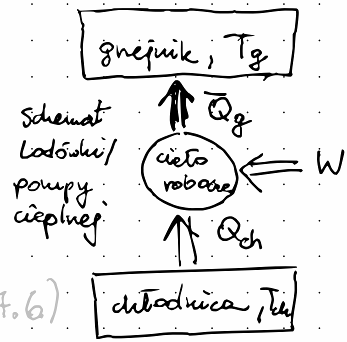
Pokażemy, że

$$\frac{C}{B+C+D} < \frac{A+B+C}{A+B+C+D} \Rightarrow \cancel{AC} + \cancel{BC} + \cancel{C^2} + \cancel{CD} < AB + \cancel{AC} + AD + B^2 + \cancel{BC} + BD + BC + \cancel{C^2} + \cancel{CD}$$

$$0 < AB + AD + B^2 + BD + BC,$$

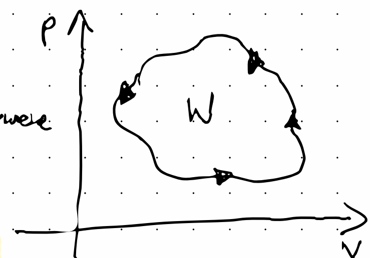
czyli $\eta < \eta_{carnot}$ (7.5.)

2°) Lodówka to urządzenie zmniejszające temperaturę chłodnicy kosztem wykonanej na ciele roboczym pracy, czyli sprawność lodówki wynosi



$$\eta_{lodówki} = \frac{\text{„zysk"}}{\text{„koszt"}} = \frac{Q_{ch}}{W} = \frac{Q_{ch}}{\bar{Q}_g - Q_{ch}} \qquad (7.6)$$

3°) Pompa cieplna to właściwie też lodówka, ale w tym przypadku naszym zyskiem jest ciepło przekazywane do grzejnika, czyli sprawność pompy cieplnej wynosi:



$$\eta_{pompa} = \frac{\text{„zysk"}}{\text{„koszt"}} = \frac{\bar{Q}_g}{W} = \frac{\bar{Q}_g}{\bar{Q}_g - Q_{ch}} \qquad (7.7.)$$

Zarówno w lodówce jak i w pompie cieplnej ciało robocze pracuje w oparciu o cykl obiegający w przeciwną stronę w porównaniu z silnikiem cieplnym.

ZADANIA

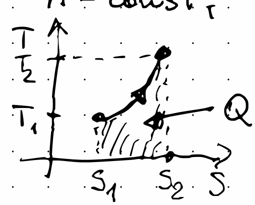
6 Korzystając ze wzoru na entropię N moli gazu doskonałego, $S = Nc_v \ln T + NR \ln V + S_0$, znajdź równanie izochory we współrzędnych T-S. Narysuj w tych współrzędnych cykl Stirlinga (dwie izotermy T_g i T_{ch} połączone dwiema izochorami). Oblicz sprawność tego cyklu.

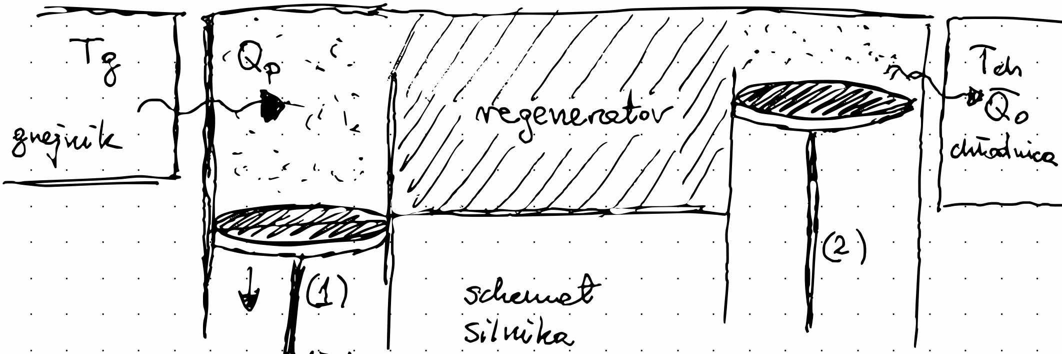
Rozwiązanie:

Dla izochory $V = const$, czyli $S(T) = Nc_v \ln T + \ln A'$,

a stąd $T(S) = A \exp\left[\frac{S}{Nc_v}\right]$, gdzie $A = const$,

czyli izochora we współrzędnych T-S jest krzywą wykładniczą.





schemat silnika Stirlinga

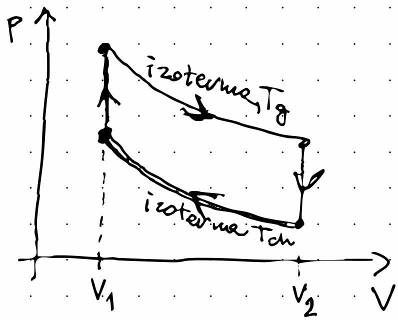
Zasada działania:

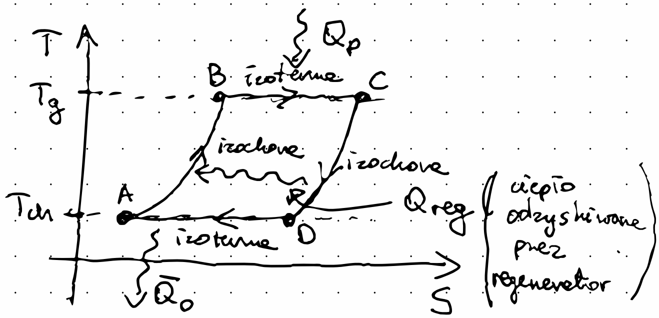
1°) Suw pracy: w cylindrze lewym w temperaturze Tg gaz pobiera ciepło Qp i rozszerza się izotermicznie pchając tłok (1) w dół. Tłok w cylindrze (2) pozostaje w spoczynku u góry.

2°) Tłok (1) porusza się w górę, a tłok (2) w dół, przepychając gaz do zimnego cylindra przy stałej objętości. Gaz przepływa przez regenerator oddając mu ciepło i oziębia się do Tch.

3°) Suw sprężania: Tłok (2) porusza się w górę sprężając izotermicznie gaz w temperaturze Tch do jego początkowej objętości, przy czym gaz oddaje ciepło do chłodnicy. Tłok (1) pozostaje cały czas w spoczynku.

4°) Tłok (2) porusza się dalej w górę, a tłok (1) porusza się w dół. Następuje przepływ gazu z powrotem do ciepłego cylindra przy stałej objętości gaz przepływa przez regenerator i częściowo odbiera od niego ciepło oddane w kroku 2°). Gaz ogrzewa się do temperatury Tg.





- $A \to B$: izochora $V = const \Rightarrow W_{A\to B} = 0$, czyli

$$Q_{A\to B} = \Delta U_{A\to B} = N c_v (T_g - T_{ch}) > 0$$

ciepło dostarczane do gazu

- $B \to C$: izoterma $T_g = const$, czyli

$$Q_{B\to C} = \int_{B\to C} T_g \, dS = T_g (S_C - S_B) > 0$$

ciepło dostarczone do gazu

- $C \to D$: izochora $V = const \Rightarrow W_{C\to D} = 0$, czyli

$$Q_{C\to D} = \Delta U_{C\to D} = N c_v (T_{ch} - T_g) = -Q_{A\to B} < 0$$

gaz oddaje ciepło

- $D \to A$: izoterma $T_{ch} = const$, czyli

$$Q_{D\to A} = \int_{D\to A} T_{ch} \, dS = T_{ch} (S_A - S_D) < 0$$

gaz oddaje ciepło

Korzystamy z tego, że entropia to funkcja stanu:

$$\left.\begin{aligned} S_B - S_A &= N c_v \ln (T_g / T_{ch}) \\ S_C - S_D &= N c_v \ln (T_g / T_{ch}) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta S = S_D - S_A = S_C - S_B$$

Mamy, więc

$$Q_p = N c_v (T_g - T_{ch}) + T_g \Delta S$$

$$\bar{Q}_o = N c_v (T_g - T_{ch}) + T_{ch} \Delta S,$$

czyli

$$\eta_{Stirling} = \frac{N c_v (T_g - T_{ch}) + T_g \Delta S - T_{ch} \Delta S - N c_v (T_g - T_{ch})}{N c_v (T_g - T_{ch}) + T_g \Delta S} =$$

$$= \frac{(T_g - T_{ch}) \Delta S}{N c_v (T_g - T_{ch}) + T_g \Delta S}$$

Jeżeli na regeneratorze uda się odzyskać część ciepła oddawanego na izochorze $fQ_{C\to D} = fQ_{A\to B}$, gdzie f to współczynnik regeneracji, wtedy ciepło dostarczone do gazu na izochorze $A\to B$ wynosi

$$Q_{A\to B,\,\text{reg.}} = (1-f)\,Q_{A\to B},$$

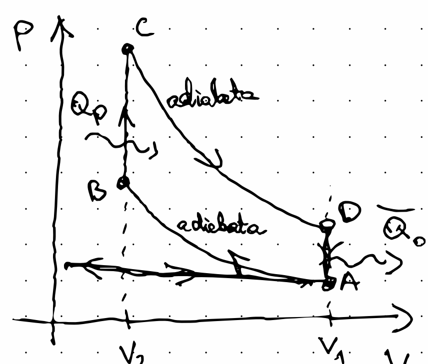
czyli

$$\eta_{\text{stirling}} = \frac{(T_g - T_{ch})\Delta S}{T_g \Delta S + N c_v \Delta T (1-f)}.$$

Zwróćmy uwagę, że $\frac{1}{\eta_{\text{stirling}}} = \frac{1}{\eta_{\text{carnot}}} + \frac{\Delta S}{N c_v (1-f)} > \frac{1}{\eta_{\text{carnot}}}$, czyli $\eta_{\text{carnot}} > \eta_{\text{stirling}}$, lecz gdy na regeneratorze będzie odzyskiwane całe ciepło, wtedy $f=1$ i $\eta_{\text{stirling}} = \eta_{\text{carnot}}$.

7) Cykl Otto, zwany również cyklem Beau de Rochas składa się z dwóch adiabat połączonych dwiema izochorami $(V_2 < V_1)$. Cykl ten modeluje działanie silnika czterosuwowego o zapłonie iskrowym, czyli silnika benzynowego. Znajdź jego sprawność η i wyraź ją przy pomocy stopnia sprężania $r_c = V_1/V_2$. Przyjąć, że gazem roboczym jest dwuatomowy gaz doskonały $(c_v = \frac{5}{2}R)$.

<u>Rozwiązanie:</u>



Ciepło przekazywane jest w przemianach izochorycznych:

- $B\to C$: $V_2 = \text{const} \Rightarrow W = 0$

$$Q_p = Q_{B\to C} = N c_v (T_C - T_B) = \Delta U_{B\to C}$$

- $D\to A$: $V_1 = \text{const} \Rightarrow W = 0$

$$Q_o = |Q_{D\to A}| = |N c_v (T_A - T_D)| = N c_v (T_D - T_A)$$

Sprawność cyklu:

$$\eta = 1 - \frac{\bar{Q}_o}{Q_p} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Korzystamy z równania adiabaty dla gazu doskonałego $TV^{\gamma-1} = const$, czyli

$$\begin{cases} T_C V_2^{\gamma-1} = T_D V_1^{\gamma-1} \\ T_B V_2^{\gamma-1} = T_A V_1^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_D = T_C \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \\ T_A = T_B \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \end{cases},$$

czyli

$$\eta = 1 - \frac{T_C - T_B}{T_C - T_B}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/c_V} = 1 - r_c^{-2/5}$$

Dla $r_c = 8$ dostajemy $\eta \hat{=} 0{,}56$

W praktyce współczesne silniki spalinowe mają mniej więcej 2 razy mniejszą, czyli ok. 20-30%, ale wykazują podobną zależność od stopnia sprężania.

8) Rozważyć lodówkę działającą w oparciu o następujący cykl:

1°) Gaz roboczy sprężany jest izotermicznie w temperaturze otoczenia T_g do ciśnienia p_2.

2°) Sprężony gaz doprowadzamy do kontaktu termicznego z wnętrzem lodówki i chłodzimy izobarycznie do T_{ch}.

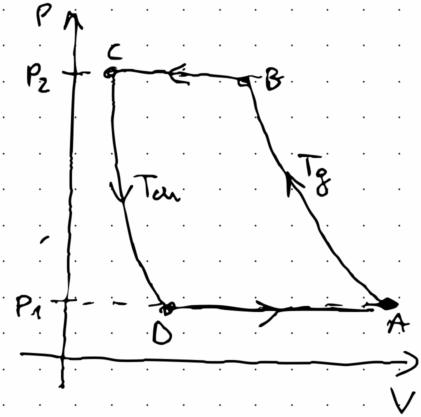
3°) Gaz izotermicznie rozprężamy do ciśnienia p_1 (w kontakcie z wnętrzem lodówki).

4°) Gaz doprowadzamy do kontaktu z otoczeniem i ogrzewamy izobarycznie do T_g.

Znaleźć współczynnik sprawności η_L lodówki. Dla ustalonych T_g, p_1 i p_2 obliczyć dla jakiej temperatury T_{ch} lodówka będzie jeszcze działać, tzn. pobierać ciepło ze swego wnętrza. Przyjąć, że ciałem roboczym jest gaz doskonały.

Rozwiązanie:

Obliczamy ciepła pobrane i oddane:



1°) Dla gazu doskonałego:

$$c_p = c_v + R$$

Izobary:

• $B \to C$: $Q_{B\to C} = N c_p (T_{ch} - T_g) < 0$ ciepło oddane do lodówki

• $D \to A$: $Q_{D\to A} = N c_p (T_g - T_{ch}) > 0$ - ciepło pobrane z otoczenia

Izotermy: (tutaj $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$)

• $A \to B$: $Q_{A\to B} = -W_{A\to B} = \int_{V_A}^{V_B} p\,dV = NRT_g \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) =$ ($p_1 V_A = p_2 V_B$)

$$= NRT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) < 0$$

- ciepło oddane do otoczenia

• $C \to D$: $Q_{C\to D} = -W_{C\to D} = \int_{V_C}^{V_D} p\,dV = NRT_{ch} \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = NRT_{ch} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) > 0$

$V_D p_1 = V_C p_2$ ciepło pobrane z lodówki

Ciepło efektywnie pobierane z lodówki:

$$Q_{pob}(T_{ch}) = Q_{C\to D} + Q_{B\to C} = NRT_{ch} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) - Nc_p (T_g - T_{ch})$$

W miarę obniżania temperatury wnętrza T_{ch}, pierwszy składnik maleje, a drugi rośnie. Lodówka przestanie chłodzić, gdy $Q_{pob.}(T_{ch}) = 0$, czyli

$$T_{ch}^{min} = \frac{T_g}{\frac{R}{c_p} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + 1}$$

Sprawność lodówki:

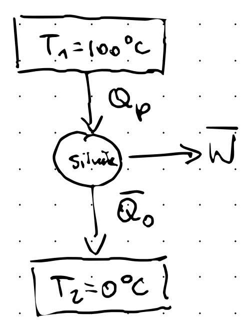
$$\eta_L = \frac{Q_{ch}}{\bar{Q}_g - Q_{ch}} = \frac{R T_{ch} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) - c_p (T_g - T_{ch})}{R(T_g - T_{ch}) \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} =$$

$$= \underbrace{\frac{T_{ch}}{T_g - T_{ch}}}_{\text{sprawność lodówki Carnota}} - \frac{c_p}{R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} = \eta_L^{carnot} - \frac{c_p}{R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)},$$

czyli $\eta_L < \eta_L^{carnot}$.

9. Zbiornik zawiera 100 kg wody o temperaturze $T_1 = 100°C$. Znajdź maksymalną pracę, jaką może wykonać maszyna cieplna pracująca pomiędzy tym zbiornikiem a otoczeniem o temperaturze $T_2 = 0°C$. Założyć, że w trakcie całego procesu rozkład temperatury wewnątrz zbiornika jest jednorodny. Woda ma ciepło właściwe wynoszące $C = 4189{,}9 \frac{J}{K \cdot kg}$

Rozwiązanie:



W trakcie pracy silnika temperatura grzejnika zmienia się od T_1 do T_k, czyli:

$$Q_p = mc(T_1 - T_k)$$

Zmiana entropii grzejnika wynosi:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_k} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_k} mc \frac{dT}{T} =$$

$$= mc \ln T_k/T$$

z kolei zmiana entropii chłodnicy wynosi:

$$\Delta S_2 = \frac{\bar{Q}_0}{T_2}$$

Praca będzie maksymalna dla procesu odwracalnego:

$$0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \bar{Q}_0 = mcT_2 \ln \frac{T_1}{T_k},$$ (odpowiada to minimalnemu $\bar{Q}_0$)

wtedy praca wykonana przez maszynę cieplną wynosi:

$$\bar{W}(T_k) = Q_p - \bar{Q}_0 = mc(T_1 - T_k) - mcT_2 \ln\frac{T_1}{T_k}$$

Temperaturę końcową znajdujemy maksymalizując pracę:

$$\frac{d\bar{W}}{dT_k} = -mc + mcT_2 \frac{T_k}{T_1}\frac{T_1}{T_k^2} = 0,$$

a stąd mamy $\frac{T_2}{T_k} = 1 \Rightarrow T_k = T_2$,

czyli

$$\bar{W}_{max} = mc\left(T_1 - T_2 - T_2 \ln\frac{T_1}{T_2}\right) =$$

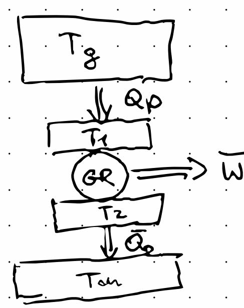
$$= 100 \cdot 4{,}2 \cdot 10^3 \left(373 - 273 - 273 \ln\frac{373}{273}\right) =$$

$$= \underline{6{,}21 \text{ MJ}}.$$

10 Rozważyć cykl Carnota dla którego gaz roboczy na odcinkach izotermicznych wymienia ciepło ze zbiornikami, ale zachodzi to przy pewnej różnicy temperatur $T_1 < T_g$ oraz $T_2 > T_{ch}$. Zakładamy, że szybkość wymiany ciepła wynosi odpowiednio:

$$\frac{Q_p}{\Delta t} = k(T_g - T_1) \quad \text{oraz} \quad \frac{\bar{Q}_0}{\Delta t} = k(T_2 - T_{ch}),$$

przy czym Δt i k są takie same dla obu procesów. Co więcej przyjmujemy, że przemiany adiabatyczne są bardzo szybkie ($\Delta t = 0$). Znaleźć sprawność tego cyklu w sytuacji odpowiadającej maksymalnej mocy silnika.



Rozwiązanie:

Zmiana entropii zbiornika o temperaturze T_1 wynosi: $\Delta S_1 = \frac{Q_p}{T_1}$,

analogicznie dla zbiornika T_2 mamy:

$$\Delta S_2 = -\frac{\bar{Q}_0}{T_2}$$

Przyjmując, że proces ten jest odwracalny:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \Rightarrow \frac{Q_p}{T_1} = \frac{\overline{Q}_0}{T_2}, \text{ czyli } \frac{Q_p}{\overline{Q}_0} = \frac{T_1}{T_2} \quad (*)$$

Korzystamy z tego, że $\frac{Q_p}{\Delta t} = k(T_g - T_1)$

$$\frac{\overline{Q}_0}{\Delta t} = k(T_2 - T_{ch})$$

i wstawiamy to do $(*)$, czyli

$$\frac{Q_p}{\overline{Q}_0} = \frac{T_g - T_1}{T_2 - T_{ch}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\square)$$

Moc takiego silnika wynosi $P = \frac{\overline{W}}{2\Delta t} = \frac{Q_p - \overline{Q}_0}{2\Delta t}$, $(**)$

ponadto $\Delta t = \frac{Q_p}{k(T_g - T_1)}$

Wstawiając to do $(**)$ dostajemy, że

$$P = \frac{k}{2}\left(1 - \frac{\overline{Q}_0}{Q_p}\right)(T_g - T_1) = \frac{k}{2}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)(T_g - T_1) \quad (\Delta)$$

Z $(\square)$ wyznaczamy T_2, wtedy:

$$T_2(T_g - T_1) = T_1(T_2 - T_{ch}) \Rightarrow T_2(T_g - T_1 - T_1) = -T_1 T_{ch},$$

czyli $T_2 = \frac{T_1 T_{ch}}{2T_1 - T_g}$ i wstawiamy do (Δ), wtedy

$$P = \frac{k}{2}\left(1 - \frac{T_{ch}}{2T_1 - T_g}\right)(T_g - T_1)$$

Szukamy teraz dla jakiego T_1 moc ta będzie maksymalna:

$$\frac{dP}{dT_1} = \frac{k}{2}\left[\frac{-2T_{ch}}{-(2T_1 - T_g)^2}(T_g - T_1) - \left(1 - \frac{T_{ch}}{2T_1 - T_g}\right)\right] = 0$$

$$\Leftrightarrow 2T_{ch}(T_g - T_1) - (2T_1 - T_g)^2 + T_{ch}(2T_1 - T_g) = 0$$

$$T_1^2 - T_1 T_g - \frac{1}{4}\left(T_{ch} T_g - T_g^2\right) = 0$$

Rozwiązujemy równanie kwadratowe, przy czym $T_1 > 0$, czyli

$$T_1 = \frac{1}{2}\left(T_g + \sqrt{T_g^2 + T_{ch} T_g - T_g^2}\right) = \frac{1}{2}\left(T_g + \sqrt{T_{ch} T_g}\right)$$

wstawiamy to do wyrażenia na T_2, wtedy:

$$T_2 = \frac{T_1 T_{ch}}{2T_1 - T_g} = \frac{T_{ch} \frac{1}{2}\left(T_g + \sqrt{T_{ch} T_g}\right)}{T_g - T_g + \sqrt{T_{ch} T_g}} = \frac{1}{2}\left(T_{ch} + \sqrt{T_{ch} T_g}\right)$$

Sprawność silnika Carnota o maksymalnej mocy wynosi:

$$\eta = 1 - \frac{\bar{Q}_o}{Q_p} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_{ch} + \sqrt{T_{ch} T_g}}{T_g + \sqrt{T_{ch} T_g}} =$$

$$= 1 - \frac{\sqrt{T_{ch}}\sqrt{T_{ch}} + \sqrt{T_{ch}}\sqrt{T_g}}{\sqrt{T_g}\sqrt{T_g} + \sqrt{T_{ch}}\sqrt{T_g}} = 1 - \sqrt{\frac{T_{ch}}{T_g}}\ \frac{\sqrt{T_{ch}} + \sqrt{T_g}}{\sqrt{T_g} + \sqrt{T_{ch}}} =$$

$$= 1 - \sqrt{\frac{T_{ch}}{T_g}}$$

Przykład: Gdy $T_{ch} = 298\,K$, a $T_g = 873\,K$, wtedy maksymalna sprawność wynosi

$$\eta = 1 - \frac{T_{ch}}{T_g} = 0{,}66,$$

a sprawność przy maksymalnej mocy wynosi:

$$\eta_{max.P.} = 1 - \sqrt{\frac{T_{ch}}{T_g}} = 0{,}42$$

Praca przy maksymalnej mocy opłaca się, gdy koszt „turbiny" jest dużo większy niż koszt paliwa, np. elektrownie jądrowe. W przeciwnym wypadku lepiej jest pracować przy większej sprawności, niż mocy.