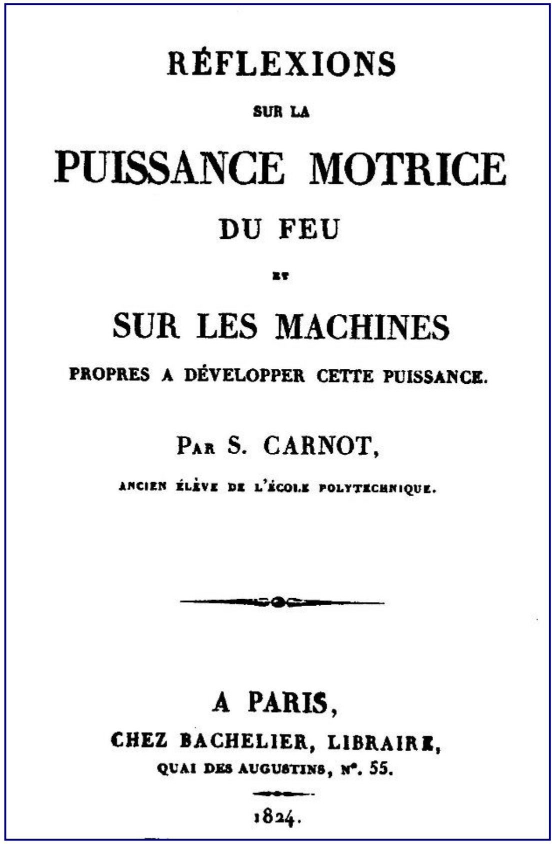
Silniki i maszyny cieplne,
czyli o mocy poruszającej ognia



RÉFLEXIONS

SUR LA

PUISSANCE MOTRICE

DU FEU

ET

SUR LES MACHINES

PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,

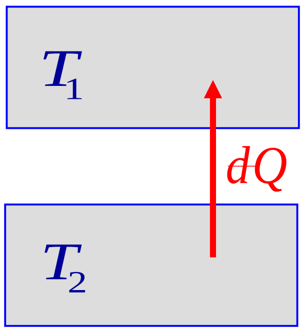
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,

QUAI DES AUGUSTINS, N°. 55.

1824.

Sadi Carnot (1796-1832)

Rozważmy dwa zbiorniki ciepła nieco różniące się temperaturą tworzące układ izolowany.



$T_1 > T_2$

Załóżmy, że mała porcja ciepła $đQ$ przepływa ze zbiornika chłodniejszego do gorętszego.

Zmiana entropii całego układu:

$$dS = \frac{đQ}{T_1} - \frac{đQ}{T_2} = đQ\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = đQ\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) < 0$$

W rzeczywistości ciepło przepływa z ciała cieplejszego do zimniejszego i mamy wtedy: $dS > 0$. Oznacza to, że spontaniczny przepływ ciepła jest nieodwracalny!

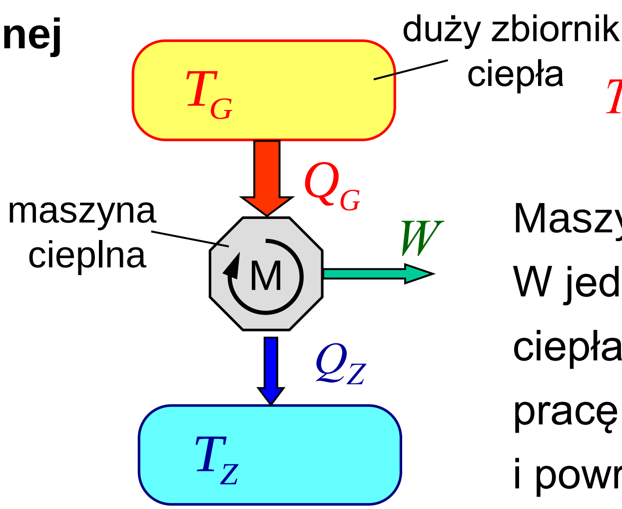
Jeśli w jakimś układzie izolowanym zachodzi proces odwracalny, to zmiana entropii nie może być dodatnia ($dS > 0$), bo odwracając ten proces mielibyśmy $dS < 0$, co byłoby sprzeczne z II zasadą.

„...o mocy poruszającej ognia...”

W swej rozprawie Sadi Carnot rozważa w jaki sposób z ciepła można uzyskać pracę. Punktem wyjścia są maszyny parowe, ale Carnot dostrzega istotę rzeczy i formułuje abstrakcyjny, uniwersalny model maszyny cieplnej, który ujawnia fundamentalną granicę dla wytwarzania pracy z ciepła.

- Wytworzenie pracy jest możliwe tylko wtedy, gdy występuje <u>różnica temperatur:</u> „*Wytwarzanie mocy poruszającej [...] nie jest więc spowodowane zużyciem cieplika, lecz jego przejściem od ciała gorętszego do zimniejszego*...”

Model maszyny cieplnej



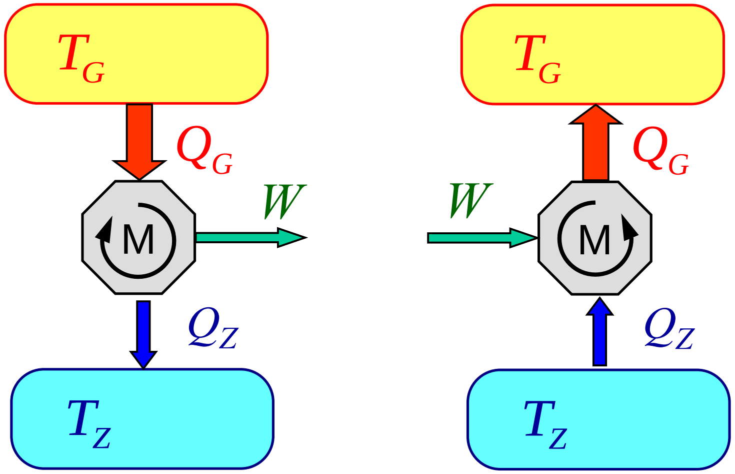
$T_G > T_Z$

Maszyna pracuje **cyklicznie**.
W jednym cyklu pobiera pewną ilość ciepła z grzejnika, wykonuje pewną pracę, oddaje ciepło do chłodnicy i powraca do stanu początkowego

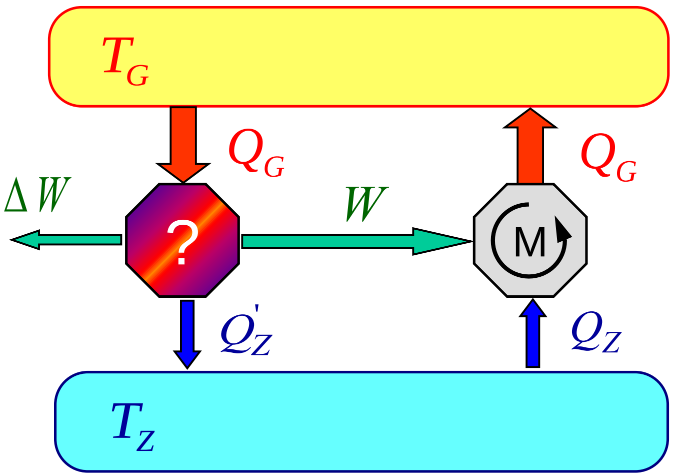
- Kiedy maszyna będzie pracować najbardziej wydajnie? Wtedy gdy nie będzie strat. Każde wyrównanie temperatur bez wykonania pracy jest stratą. Warunkiem na maksymalna sprawność jest więc aby:
  „...w ciałach wykorzystanych do otrzymywania mocy poruszającej nie zachodziła żadna zmiana temperatury, która nie wynikałaby ze zmiany objętości. ”

→ Przepływ ciepła między ciałami musi zatem zachodzić przy <u>minimalnych różnicach temperatur</u> (aby nie powstała zmiana temperatury w wyniku przepływu ciepła) . Oznacza to konieczność aby procesy były kwazistatyczne, a więc <u>odwracalne</u>!

Maszyna odwracalna



- Maszyna odwracalna ma maksymalną sprawność. Aby to wykazać, załóżmy, że istnieje maszyna, działająca w tych samych warunkach i wytwarzająca więcej pracy niż odwracalna.



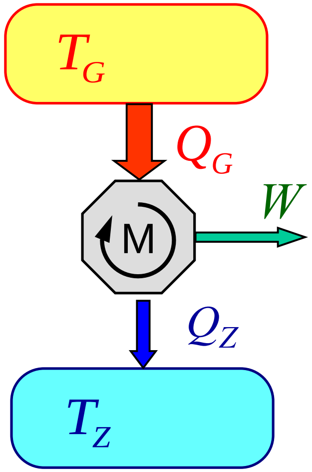
→ Ale to jest niemożliwe! „...*byłby to nie tylko ruch wieczny, lecz także nieograniczone stwarzanie mocy poruszającej bez zużywania cieplika, czy jakiegokolwiek innego czynnika*".

→ Co więcej, to samo rozumowanie prowadzi do wniosku, że każda maszyna odwracalna musi mieć taką samą sprawność.

- Wynika z tego, że sprawność odwracalnej maszyny nie może zależeć od jej konstrukcji i od użytego czynnika roboczego! W tym idealnym przypadku: *„Siła poruszająca ciepła jest niezależna od środka wykorzystanego do jej wytworzenia; jej ilość jest ustalona jedynie przez temperatury ciał, między którymi odbywa się jej wytwarzanie...”*

→ W dzisiejszym języku i przy zastosowaniu I zasady możemy to wyrazić następująco. Definiujemy **sprawność silnika cieplnego** :

$$\eta_S = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{W}{Q_G}$$

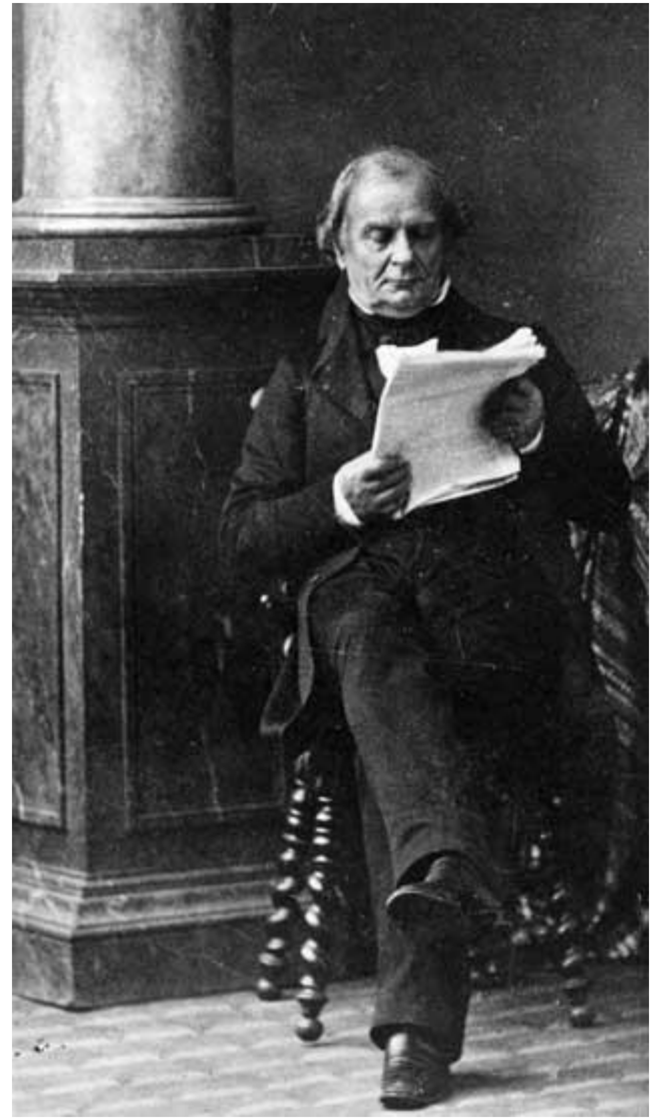


ale wiemy, że: $Q_G = W + Q_Z$, $\Longrightarrow$ $W = Q_G - Q_Z$

czyli: $\eta_S = \dfrac{Q_G - Q_Z}{Q_G} = 1 - \dfrac{Q_Z}{Q_G}$

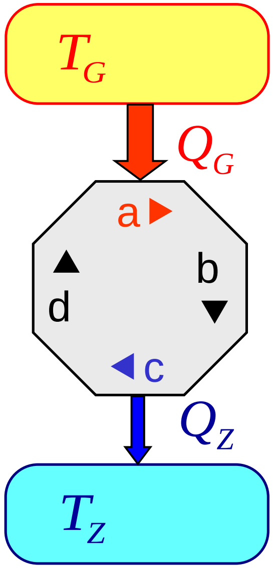
$$\boxed{\frac{Q_Z}{Q_G} = f\left(T_G, T_Z\right)}$$ (**twierdzenie Carnota**)

Sadi Carnot at the age of 34.



Émile Clapeyron (1799-1864)

→ W silniku muszą zachodzić tylko procesy odwracalne. Przepływ ciepła ze zbiornika do gazu musi zachodzić przy infinitezymalnej różnicy temperatur, a zmiana temperatury gazu może się wiązać tylko ze zmianą objętości.



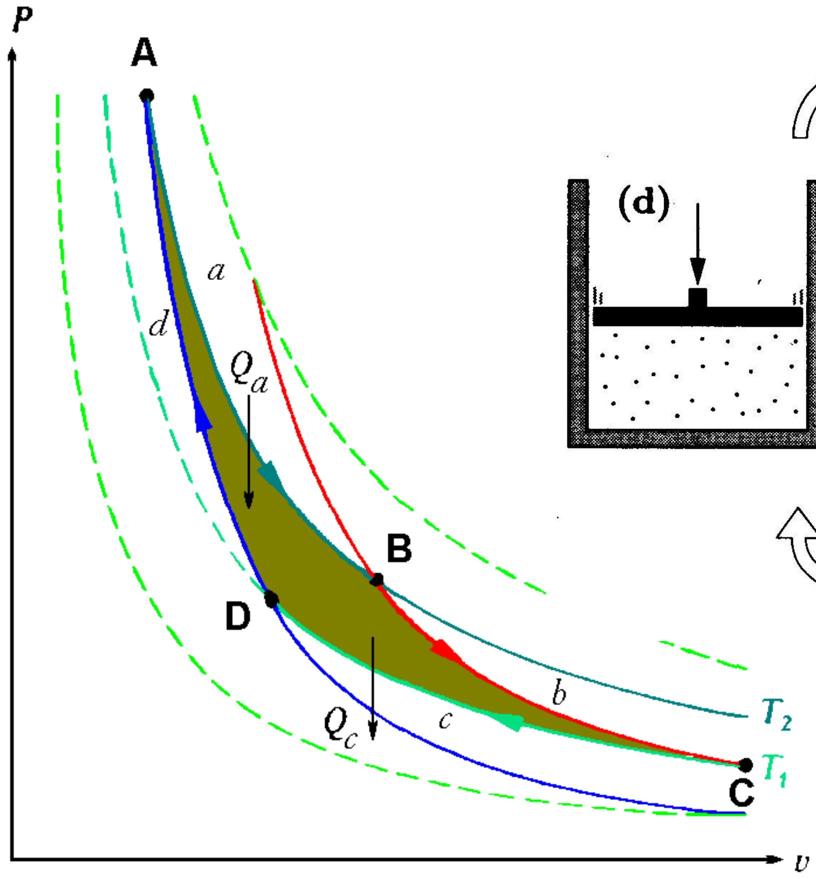
a) Gaz roboczy pobiera ciepło ze zbiornika o temperaturze T_G .
Temperatura gazu powinna być (prawie) równa T_G
→ przemiana izotermiczna.

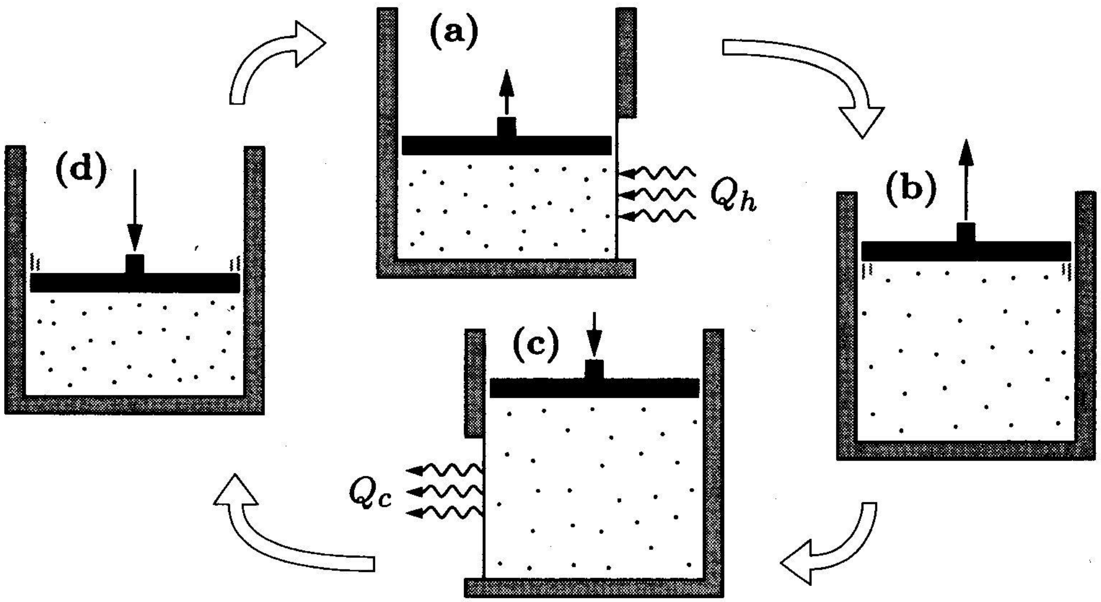
b) Gaz musi ochłodzić się (prawie) do temperatury T_Z , ale
bez żadnej wymiany ciepła
→ przemiana adiabatyczna.

c) Gaz oddaje ciepło do zbiornika o temperaturze T_Z
pozostając w temperaturze gazu (prawie) równej T_Z
→ przemiana izotermiczna.

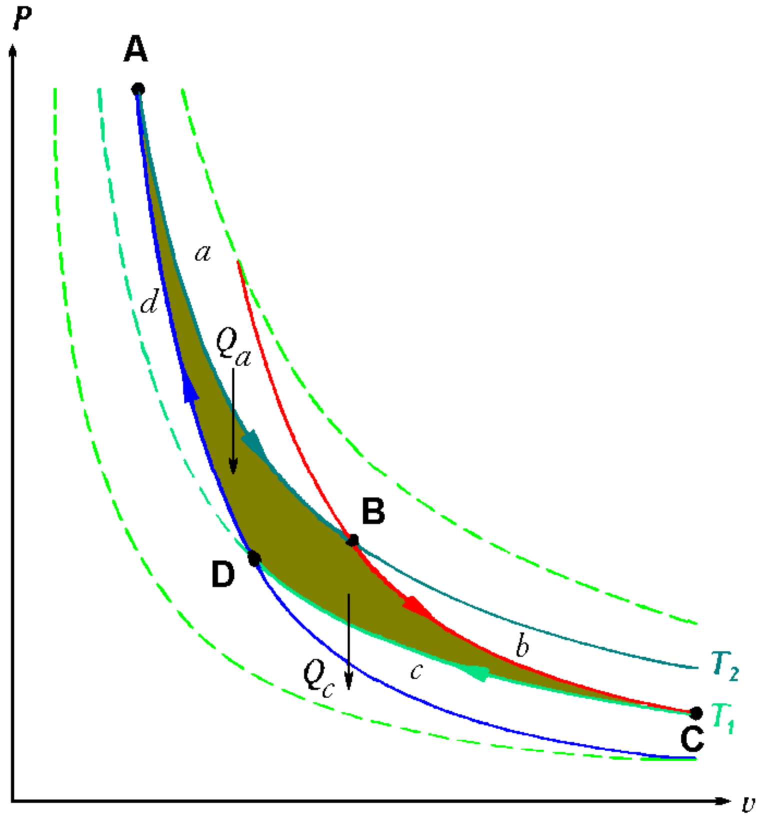
d) Gaz ogrzewa się (prawie) do temperatury T_G , ale
bez żadnej wymiany ciepła
→ przemiana adiabatyczna.

Cykl Carnota dla gazu doskonałego





Realizacja cyklu Carnota



a) przemiana izotermiczna w temp. T_G

$$Q_G = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p\,dV = nRT_G \ln\frac{V_B}{V_A}$$

b) przemiana adiabatyczna $T_G \to T_Z$

$$T_G V_B^{\gamma-1} = T_Z V_C^{\gamma-1}$$

c) przemiana izotermiczna w temp. T_Z

$$Q_Z = W_{DC} = \int_{V_D}^{V_C} p\,dV = nRT_Z \ln\frac{V_C}{V_D}$$

d) przemiana adiabatyczna $T_Z \to T_G$

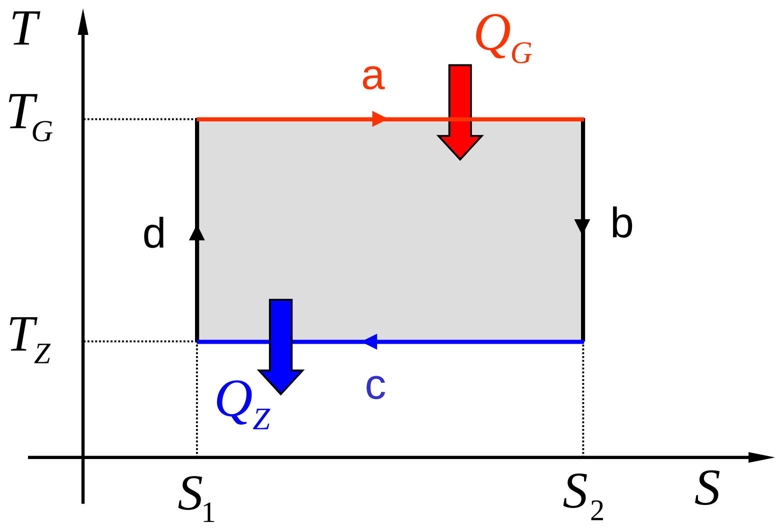
$$T_G V_A^{\gamma-1} = T_Z V_D^{\gamma-1}$$

Dzieląc stronami r-nia b) i d) dostajemy $\dfrac{V_B}{V_A} = \dfrac{V_C}{V_D}$

Obliczamy: $\dfrac{\tilde{T}_G}{\tilde{T}_Z} = \dfrac{Q_G}{Q_Z} = \dfrac{T_G \ln(V_B/V_A)}{T_Z \ln(V_C/V_D)} = \dfrac{T_G}{T_Z}$ co dowodzi, że $\boxed{\tilde{T} = g(T) = T}$

Silnik o maksymalnej sprawności

czyli cykl Carnota na wykresie T, S



Praca wykonana w pełnym cyklu:

$$\begin{aligned} W &= Q_G - Q_Z \\ &= T_G(S_2 - S_1) - T_Z(S_2 - S_1) \\ &= (T_G - T_Z)(S_2 - S_1) \end{aligned}$$

równa się polu powierzchni cyklu!

a) proces izotermiczny w temperaturze T_G, gaz roboczy pobiera ciepło:

$$Q_G = T_G(S_2 - S_1)$$

b) proces adiabatyczny, ochłodzenie do temperatury T_Z

c) proces izotermiczny w temperaturze T_Z, gaz oddaje ciepło:

$$Q_Z = T_Z(S_2 - S_1)$$

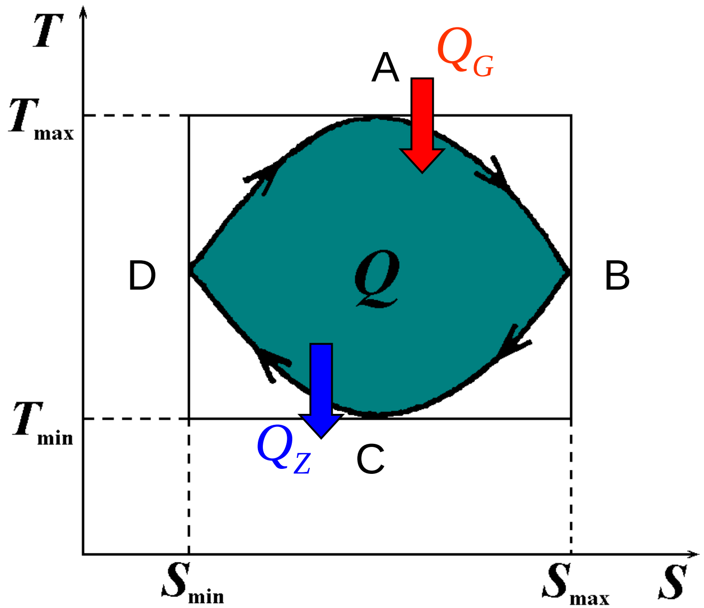
d) proces adiabatyczny, ogrzanie do temperatury T_G

Widać, że $\dfrac{Q_Z}{Q_G} = \dfrac{T_Z}{T_G}$

$$\eta_S = 1 - \frac{Q_Z}{Q_G} = 1 - \frac{T_Z}{T_G}$$

- Analiza cyklu Carnota i wnioski jakie wyciągnęliśmy nie zależą od substancji roboczej, ani od konstrukcji silnika !

O tym, że cykl Carnota ma największą możliwą sprawność ze wszystkich silników pracujących między skrajnymi temperaturami T_G i T_Z można się przekonać poprzez analizę geometryczną.



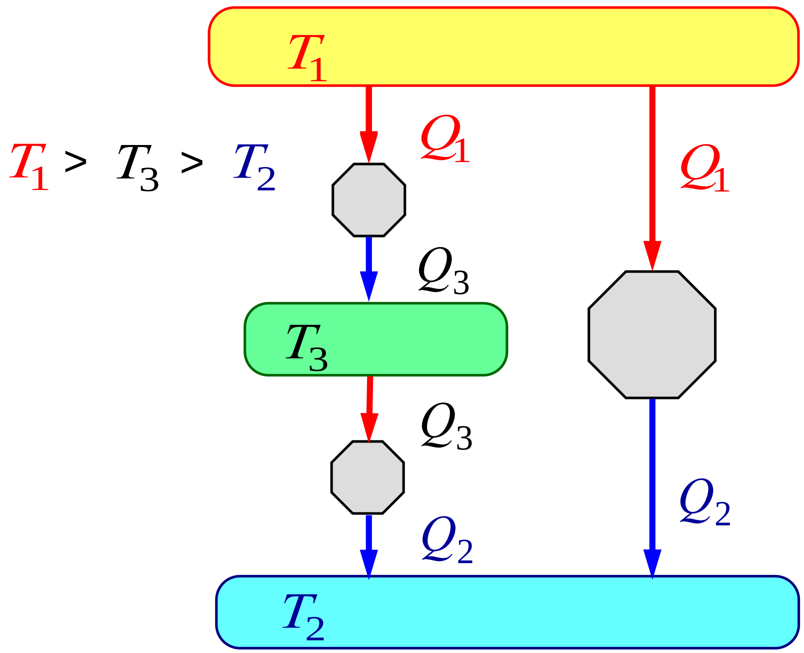
Dla dowolnego cyklu ograniczonego przez temperaturę maksymalną i minimalną, ciepło pobrane jest nie większe, a ciepło oddane jest nie mniejsze niż w cyklu Carnota

$$\eta_S = 1 - \frac{Q_Z}{Q_G}$$

Bezwzględna skala temperatury

Kelvin zauważył, że twierdzenie Carnota pozwala zdefiniować temperaturę bezwzględną niezależnie od własności jakiejkolwiek substancji i czynnika termometrycznego.

Rozważmy następujący układ silników, z użyciem trzeciego źródła ciepła (gdzie temperatury określone są w jakiejś skali empirycznej):



Na mocy twierdzenia Carnota mamy:

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

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

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

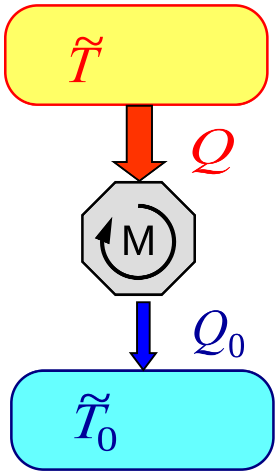
$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2) \qquad \frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3) \qquad \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_3, T_2)$$

Mamy więc: $$f(T_3, T_2) = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{Q_2/Q_1}{Q_3/Q_1} = \frac{f(T_1, T_2)}{f(T_1, T_3)} = \frac{g(T_2)}{g(T_3)} \, ,$$

gdzie $g(T)$ jest jakąś inną funkcją już tylko jednego argumentu.

Możemy teraz arbitralnie zdefiniować temperaturę bezwzględną jako po prostu wartość funkcji g :

$$\tilde{T} = g(T) \longrightarrow \frac{\tilde{T}_1}{\tilde{T}_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$



Wybieramy dowolny punkt stały przypisując mu temperaturę $\tilde{T}_0$

Temperaturę dowolnego ciała wyznaczamy mierząc ciepła pobierane i oddawane przez silnik odwracalny działający między tymi dwiema temperaturami.

$$\boxed{\tilde{T} = \tilde{T}_0 \frac{Q}{Q_0}}$$

Czynnikiem termometrycznym jest tu ciepło wymienione przez doskonały odwracalny silnik. Nie zależy ono od konstrukcji silnika i czynnika roboczego!

Uwaga! Nie wiemy jeszcze wcale jak temperatura bezwzględna $\tilde{T}$ wiąże się z przyjętą wcześniej temperaturą empiryczną T, czyli jaka jest postać funkcji g.

Aby to ustalić, musimy zbadać działanie konkretnego silnika odwracalnego z czynnikiem roboczym, dla którego określiliśmy temperaturę empiryczną. Poprzednio (wykład #2) definiowaliśmy empiryczną temperaturę bezwzględną w oparciu o termometr gazowy działający w granicy gazu doskonałego.

$$\boxed{T[\mathrm{K}] = 273.16 \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)}$$

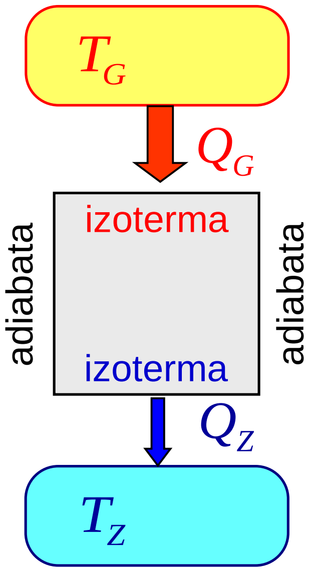
W granicy $p \to 0 \Rightarrow pV = nRT$

→ Musimy zatem zbudować odwracalny silnik na gaz doskonały według przepisu Carnota.

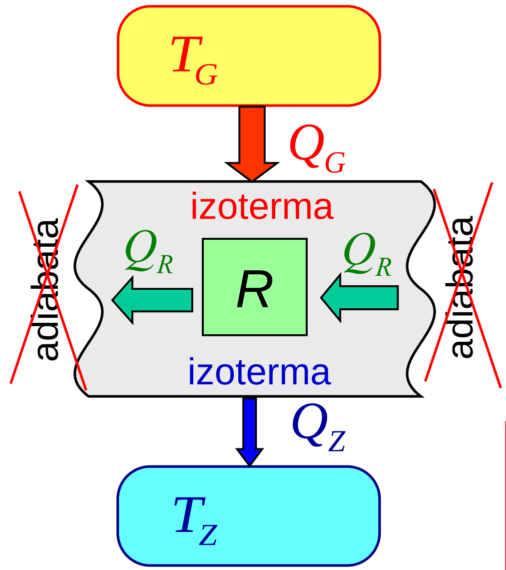
Dygresja 1

W rozważaniach ograniczaliśmy się do sytuacji, gdy mamy **tylko dwa** (*duże*) zbiorniki cieplne (grzejnik i chłodnicę), między którymi działa silnik.

→ Opisany cykl przemian jest wtedy najprostszym i niemal jedynym sposobem realizacji postulatów Carnota. Dlatego właśnie nazywa się go **cyklem Carnota**.



➤ Możliwa jest jednak pewna sztuczka! Adiabaty można zastąpić innymi przemianami odwracalnymi. Ciepła wymieniane w czasie tych przemian, są przekazywane bez strat poprzez tzw. regenerator. Otrzymamy w ten sposób inny silnik spełniający postulaty Carnota



Nie tylko w cyklu Carnota można uzyskać maksymalną sprawność!

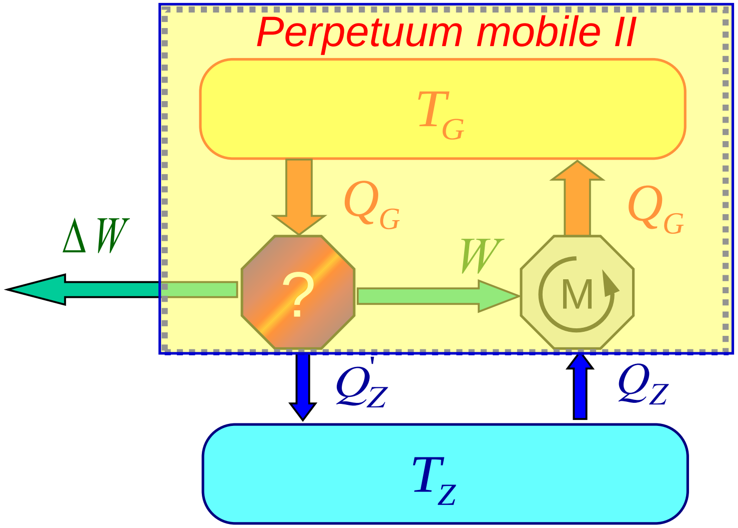
II Zasada Termodynamiki

W rozumowaniu, które doprowadziło do sformułowania twierdzenia Carnota, dowodziliśmy, że każdy silnik odwracalny działający między zbiornikami o temperaturach T_G i T_Z musi mieć taką samą sprawność. Gdyby istniała jakaś lepsza maszyna, to moglibyśmy skonstruować następujący układ:

- Uznaliśmy za Carnotem, że to jest niemożliwe!

Twierdzenie to wyraża **II zasadę termodynamiki**

W sformułowaniu Plancka :



Niemożliwe jest zbudowanie maszyny, która by pracując cyklicznie dawała pracę mechaniczną kosztem oziębiania zbiornika ciepła bez jakiegokolwiek innego efektu.

Podano różne sformułowania **II zasady termodynamiki**

Sformułowanie Plancka :

1) Niemożliwe jest zbudowanie maszyny, która by pracując cyklicznie dawała pracę mechaniczną kosztem oziębiania zbiornika ciepła bez jakiegokolwiek innego efektu.

Maszynę taką nazywamy (za Ostwaldem) *perpetuum mobile* II rodzaju.

Sformułowanie Ostwalda :

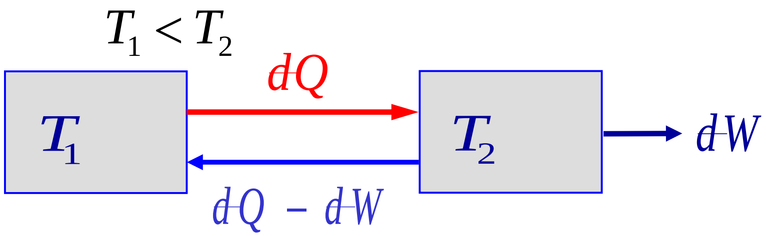
2) Niemożliwe jest zbudowanie perpetuum mobile II rodzaju.

Sformułowanie Clausiusa:

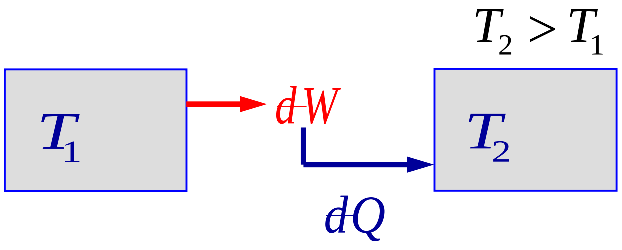
3) Niemożliwy jest samorzutny przepływ ciepła z ciała zimniejszego do ciała gorętszego.

Związek między sformułowaniami 1) i 3).

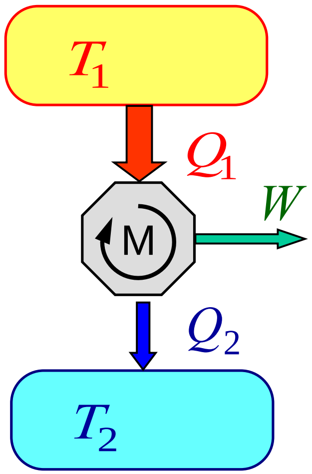
Załóżmy, że nieprawdziwe jest 3). Ciepło spontanicznie mogłoby przepływać do ciała o temperaturze wyższej. Część tego ciepła można by zamienić na pracę, a resztę oddać do zbiornika chłodniejszego. Mielibyśmy więc maszynę dającą pracę kosztem tylko ciepła pobieranego z jednego zbiornika, co przeczy 1).



Załóżmy, że nieprawdziwe jest 1). Możemy otrzymać więc pracę pobierając tylko ciepło z pewnego zbiornika. Pracę tę można bez ograniczeń zamienić na ciepło i przekazywać je do zbiornika o wyższej temperaturze. W efekcie ciepło przepływałoby ze zbiornika chłodniejszego do cieplejszego bez żadnych zmian w otoczeniu, co przeczy 3).



Przypominamy, że w przypadku odwracalnego silnika Carnota mieliśmy:



$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Inaczej możemy to zapisać:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{lub} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Dowolny silnik, nieodwracalny, nie może mieć większej sprawności.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{odw} \quad \Longrightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} \ge \frac{T_2}{T_1} \quad \Longrightarrow \quad \frac{Q_2}{T_2} \ge \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \le 0$$, gdzie równość występuje dla silnika odwracalnego

Znak minus możemy włączyć do definicji ciepła zgodnie z konwencją, że ciepło oddane przez układ (tu silnik) do otoczenia jest ujemne. Wówczas:

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0}$$

Chcemy uogólnić tę nierówność na dowolny cykl, w którym układ wymienia ciepło z wieloma zbiornikami o różnych temperaturach

Ciepło na wykresie *T,S*

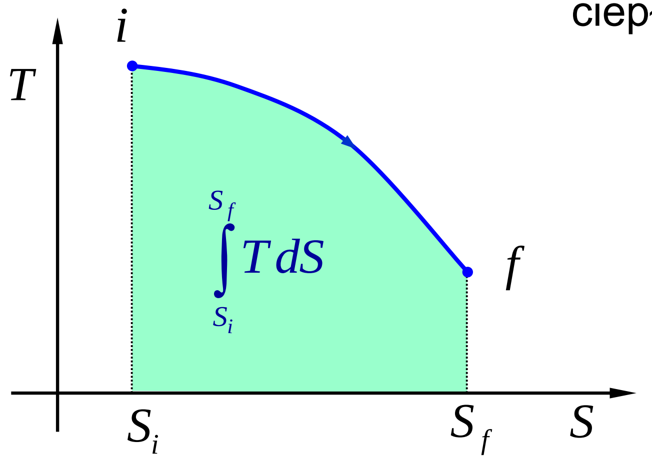
Dla procesów odwracalnych : $đQ = T\,dS$, czyli dla odwracalnego procesu adiabatycznego ($dQ = 0$) : $T\,dS = 0 \rightarrow S = \mathrm{const}$ (**izoentropa**)

Ciepło pobrane (oddane) przez układ jest równe co do wartości polu powierzchni pod linią obrazującą proces:

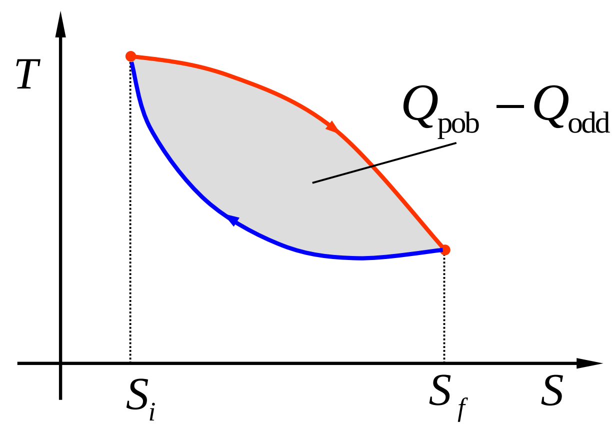
$$Q = \int_i^f dQ = \int_{S_i}^{S_f} T\,dS$$

(analogia do pracy na wykresie *p,V* wykład #9)

Widać, że ilość ciepła zależy od drogi łączącej punkt początkowy i końcowy.



Pole pętli na wykresie *T,S* jest równe różnicy miedzy ciepłem pobranym a ciepłem oddanym przez układ.

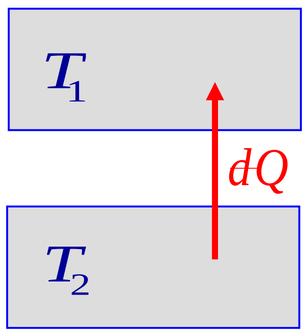


Pozwala to jeszcze inaczej sformułować II zasadę termodynamiki:

4) **Istnieje funkcja stanu *S*, którą nazywamy entropią, która dla układu izolowanego ma tendencję wzrostową i osiąga maksimum w stanie równowagi termodynamicznej. Entropia takiego układu nie zmienia się tylko wtedy, gdy zachodzą w nim procesy odwracalne.**

Pokażemy związek między sformułowaniami 3) i 4)

Rozważmy dwa zbiorniki ciepła nieco różniące się temperaturą tworzące układ izolowany.



$T_1 > T_2$

Załóżmy, że mała porcja ciepła *dQ* przepływa ze zbiornika chłodniejszego do gorętszego.

Zmiana entropii całego układu:

$$dS = \frac{\text{đ}Q}{T_1} - \frac{\text{đ}Q}{T_2} = \text{đ}Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \text{đ}Q\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) < 0$$

- czyli zaprzeczenie 3) prowadzi do zaprzeczenia 4)

W rzeczywistości ciepło przepływa z ciała cieplejszego do zimniejszego i mamy wtedy: $dS > 0$. Oznacza to, że spontaniczny przepływ ciepła jest nieodwracalny!

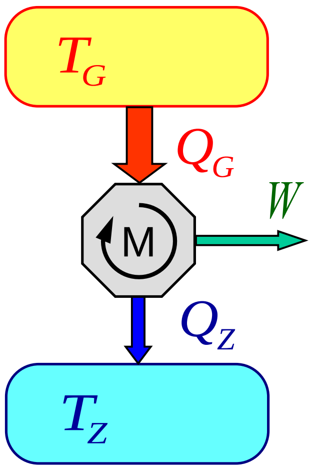
Jeśli w jakimś układzie izolowanym zachodzi proces odwracalny, to zmiana entropii nie może być dodatnia ($dS > 0$), bo odwracając ten proces mielibyśmy $dS < 0$, co byłoby sprzeczne z II zasadą.

- Wynika z tego, że dla procesów odwracalnych musi zachodzić $dS = 0$.

Rudolf Clausius (1822-1888)

Maszyny cieplne

Rozważaliśmy maszynę cieplną działającą jako silnik:



$$Q_G = W + Q_Z$$

Zdefiniowaliśmy **sprawność silnika cieplnego** :

$$\eta_S = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{W}{Q_G}$$

ale ponieważ $W = Q_G - Q_Z$

$$\eta_S = \frac{Q_G - Q_Z}{Q_G} = 1 - \frac{Q_Z}{Q_G} \le 1 - \frac{T_Z}{T_G}$$

$$\eta_S \le \frac{T_G - T_Z}{T_G}$$

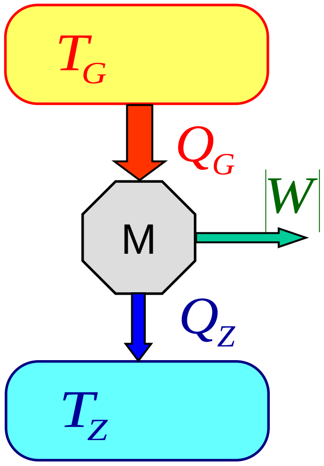
- Silnik o maksymalnej sprawności działa w odwracalnym cyklu Carnota.

Przykład: gdy T_G =373 K, T_Z = 273 K, to $\eta_S \le \dfrac{100}{373} = 0.27$

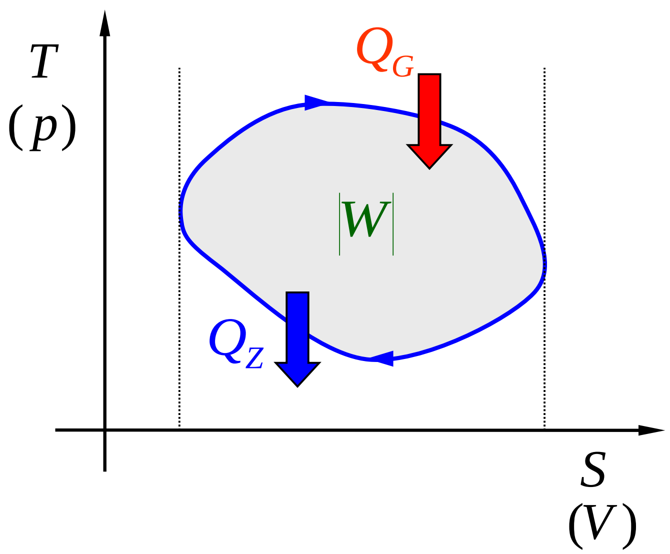
Inne maszyny: chłodziarka i pompa cieplna

Dowolna pętla na płaszczyźnie p,V (lub T,S) reprezentuje pewną maszynę cieplną pracującą w cyklu odwracalnym. Cykl taki może być obiegany w dwóch kierunkach.

↻ Jeśli obiegamy go zgodnie z ruchem wskazówek zegara, mamy **silnik cieplny**, czyli maszynę, która wykonuje pracę nad otoczeniem.



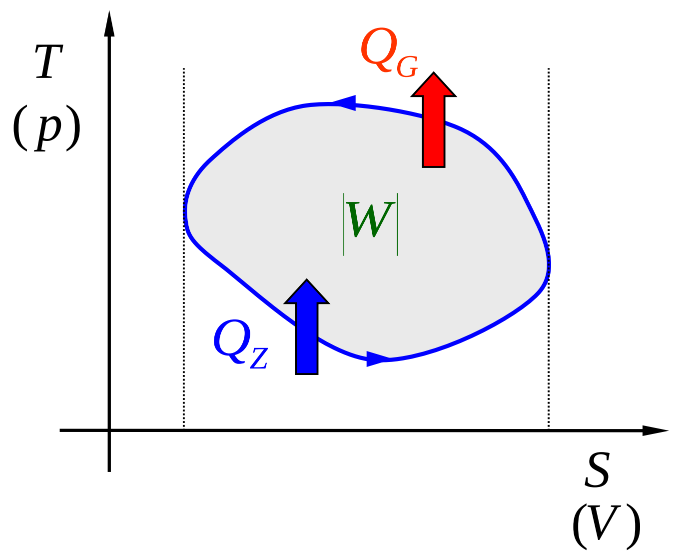
$$Q_G = W + Q_Z$$

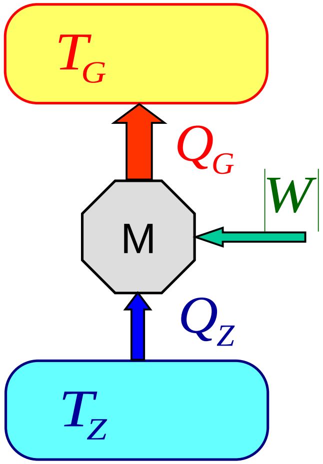


Inne maszyny: chłodziarka i pompa cieplna

Dowolna pętla na płaszczyźnie *p,V* (lub *T,S*) reprezentuje pewną maszynę cieplną pracującą w cyklu odwracalnym. Cykl taki może być obiegany w dwóch kierunkach.

↻ Jeśli obiegamy go zgodnie z ruchem wskazówek zegara, mamy **silnik cieplny**, czyli maszynę, która wykonuje pracę nad otoczeniem.

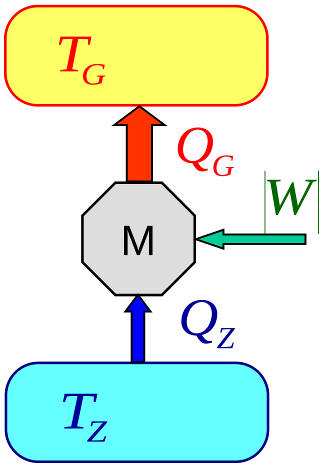




$$Q_G = W + Q_Z$$

↺ Jeśli zaś poruszamy się w przeciwnym kierunku, otrzymujemy **chłodziarkę** lub **pompę cieplną**, czyli maszyny, które zasilane pracą sił zewnętrznych przenoszą ciepło z ciała zimniejszego do cieplejszego.

Sprawność chłodziarki (lodówki) definiujemy analogicznie do silnika:



$$\eta_L = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{Q_Z}{W} = \frac{Q_Z}{Q_G - Q_Z}$$ (**sprawność lodówki**)

$$Q_G = W + Q_Z$$

Analiza zmian entropii całego układu, prowadzi do wniosku, że:

$$\frac{Q_G}{T_G} \geq \frac{Q_Z}{T_Z} \Longrightarrow \frac{Q_G}{Q_Z} \geq \frac{T_G}{T_Z}$$ (odwrotnie niż dla silnika!)

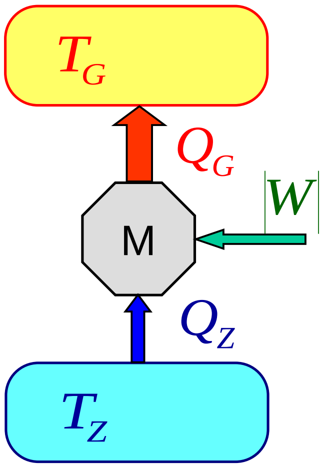
Wynika stąd, że $$\eta_L = \frac{1}{Q_G/Q_Z - 1} \leq \frac{1}{T_G/T_Z - 1} = \frac{T_Z}{T_G - T_Z}$$

<u>Uwaga</u>: Sprawność lodówki nie jest odwrotnością sprawności silnika!

- Lodówka o maksymalnej sprawności działa w odwracalnym cyklu Carnota.

Przykład: gdy T_G =373 K, T_Z = 273 K, to $$\eta_L \leq \frac{273}{100} = 2.73$$

Pompa cieplna pracuje tak samo jak lodówka, ale jej zadaniem nie jest oziębianie zbiornika o niższej temperaturze, lecz ogrzewanie zbiornika o wyższej temperaturze. Jej sprawność jest więc, naturalnie



$$Q_G = W + Q_Z$$

$$\eta_P = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{Q_G}{W} = \frac{Q_G}{Q_G - Q_Z}$$

(sprawność pompy cieplnej)

Podobnie jak dla lodówki mamy

$$\frac{Q_G}{T_G} \geq \frac{Q_Z}{T_Z} \quad \Longrightarrow \quad \frac{Q_G}{Q_Z} \geq \frac{T_G}{T_Z}$$

z czego wynika, że $\eta_P = \dfrac{1}{1 - Q_Z/Q_G} \leq \dfrac{1}{1 - T_Z/T_G} = \dfrac{T_G}{T_G - T_Z}$

Sprawność pompy cieplnej jest odwrotnością sprawności silnika!

- Pompa cieplna o maksymalnej sprawności działa w odwracalnym cyklu Carnota.

Przykład: gdy T_G =373 K, T_Z = 273 K, to $\eta_L \leq \dfrac{373}{100} = 3.73$