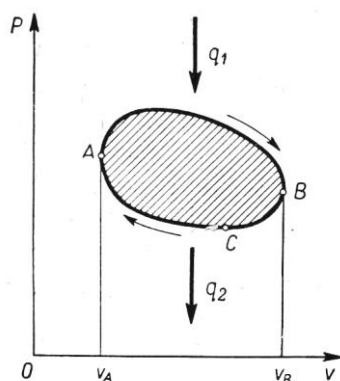


6. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

6.1. Obiegi

Częstokroć mamy do czynienia z przemianami podczas których układ po wyjściu ze stanu początkowego i po przejściu szeregu zmian powraca do stanu pierwotnego. Przemiany takie zważamy się obiegami zamkniętymi czyli cyklami. Jeżeli obieg taki przedstawimy na wykresie pracy $p-v$, to wobec tego, że układ wraca do stanu początkowego, czyli do tych samych wartości parametrów p i v , krzywa przemian będzie linią zamkniętą ABC (rys. 6.1)).



Rys. 6.1. Przemiana zamknięta, czyli obieg

Obieg przedstawiony na rys. 6.1 można rozłożyć na dwie przemiany: przemianę AB , podczas której doprowadzane jest do układu ciepło q_1 i przemianę BCA , podczas której odprowadzane jest ciepło q_2 .

Pierwsze równanie termodynamiki dla przemiany AB będzie mieć postać

$$q_1 = u_B - u_A + \int_{AB} p \, dv$$

a dla przemiany BCA , zgodnie z zachowaniem przyjętej wcześniej umowy dotyczącej algebraicznych znaków ciepła i pracy

$$-q_2 = u_A - u_B + \int_{ACB} p \, dv .$$

Po dodaniu otrzymuje się

$$q = q_1 - q_2 = \int_{ABCA} p \, dv ,$$

czyli energia wewnętrzna nie uległa zmianie, a pozostawione w układzie ciepło $q=q_1-q_2$ zostało zamienione na pracę, którą wyraża pole opisane przez krzywą zamkniętą $ABCA$ (rys. 6.1).

Jeżeli wszystkie przemiany tworzące obieg są odwracalne, to obieg też jest odwracalny. Gdyby jednak nawet najmniejsza zmiana stanu odbyła się podczas którejkolwiek przemiany w sposób nieodwracalny, to choć pozostałe przemiany byłyby odwracalne, obieg będzie nieodwracalny. Mimo, że stan czynnika wróci do stanu wyjściowego, jednak stan wyjściowy całego układu ze względu na nieodwracalność wymiany ciepła nie da się odtworzyć i w układzie znajdą trwałe zmiany.

Obieg może odbywać się w przód (prawobieżny) w kolejności ABCA, jak pokazano na rys. 6.1, jeżeli ciepło jest czerpane ze źródła górnego (grzejnicy) i praca zewnętrzna jest wykonywana kosztem dostarczonego ciepła, którego reszta jest oddawana do źródła dolnego (chłodnicy).

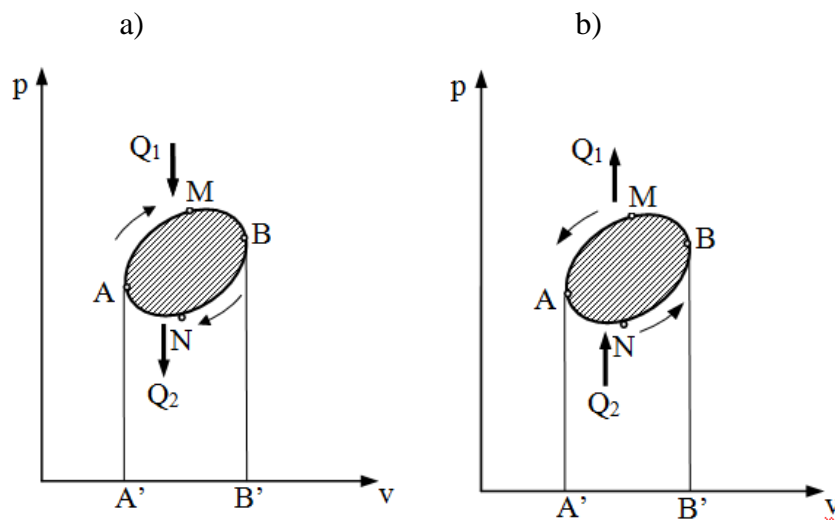
W przypadku gdy, odwrotnie, ciepło czerpie się ze źródła dolnego kosztem doprowadzanej pracy, podnosi się temperaturę czynnika i oddaje źródłu górnemu, otrzymuje się tzw. obieg wstecz (lewobieżny) odbywający się w kolejności ACBA (rys. 6.1).

Obiegi w przód występują w silnikach, zaś obiegi wstecz – w chłodziarkach.

6.2. Obieg w przód i obieg wstecz

Jeśli czynnik ze stanu, któremu odpowiada w układzie $p - V$ punkt A , dzięki doprowadzeniu ciepła, ulegając przemianie zamkniętej $AMBNA$ (rys. 6.2), powraca do stanu pierwotnego A , to jego energia wewnętrzna po zrealizowaniu tej przemiany zamkniętej nie ulega zmianie. Pierwsze równanie termodynamiki przedstawi się jako

$$Q = L.$$



Rys. 6.2. Obieg w przód (a) i obieg wstecz (b)

Przemianę $AMBNA$ można przedstawić jako składającą się z dwóch przemian: przemiany AMB przy rozprężaniu i przemiany BNA przy sprężaniu.

W pierwszym przypadku czynnik pod wpływem doprowadzenia ciepła Q_1 rozpręża się od stanu A przez M do B , wykonując pracę L_1 (pole $A'AMBB'$). Jeżeli następnie czynnik ma wrócić do stanu pierwotnego A , a układ ma dostarczyć pracę na zewnątrz, to musi być sprężony kosztem doprowadzonej do niego pracy L_2 (pole $B'BNAA'$) i ochłodzony przez odprowadzenie ciepła Q_2 . W myśl przyjętej umowy co do znakowania pracy i ciepła, doprowadzona praca L_2 i odprowadzone ciepło Q_2 mają algebraiczne znaki ujemne. Aby uniknąć błędów i wątpliwości, wygodnie jest, wpisując je do wzorów, wprowadzić przy nich znak wartości bezwzględnej.

Zatem ciepło przetworzone na pracę przy zamkniętym obiegu $AMBNA$ przedstawić można wzorem

$$Q = Q_1 - |Q_2| = L = L_1 - |L_2|,$$

czyli, aby otrzymać pracę L (pole $AMBNA$), należy do obiegu doprowadzić ze źródła o temperaturze wyższej ciepło Q_1 i wykonać jego kosztem pracę L_1 , po czym doprowadzić z zewnątrz pracę L_2 i odprowadzić do źródła niższego ciepło Q_2 . W wyniku zużyje się ciepło $Q = Q_1 - |Q_2|$ oraz otrzyma pracę $L = L_1 - |L_2|$. Taki obieg nazywa się obiegami w przód (rys. 6.2a).

Jeśli obieg odbywa się według kolejności stanów $ANBMA$, to taki obieg nazywa się obiegami wstecz (rys. 6.2b). Wynikiem takiego obiegu będzie to, że czynnik ze źródła dolnego zaczerpnie ciepło Q_2 i za sprawą dostarczonej z zewnątrz energii L odda źródłu górnemu ciepło Q_1 , przy czym ilość pracy dostarczonej z zewnątrz jest różnicą pomiędzy pracą L_2 wykonaną przez czynnik przy rozprężaniu (pole $A'ANBB'$) a pracą dostarczoną do sprężania L_1 (pole $B'BMAA'$):

$$|L| = |L_1| - L_2,$$

a ilość ciepła Q_1 oddana źródłu górnemu składa się z ciepła odebranego źródłu dolnemu Q_2 oraz z pracy dostarczonej z zewnątrz do czynnika:

$$|Q_1| = Q_2 + |L|.$$

W powyższym równaniu wielkość Q_1 oraz L są ujemne, zgodnie z przyjętą umową, i dlatego wprowadzono ich wartości bezwzględne.

Porównując obieg wstecz z obiegami w przód dochodzimy do tego samego równania, ważnego dla wszystkich obiegów zamkniętych:

$$Q = L$$

$$Q_1 - Q_2 = L$$

Obiegi w przód mają miejsce w silnikach, obiegi wstecz – w urządzeniach chłodniczych.

6.3. Sprawność obiegu silnika cieplnego

Układ fizyczny, który w pewnych warunkach jest w stanie zamienić część ciepła na pracę w sposób ciągły, nazywa się silnikiem cieplnym. W silniku czynnik termodynamiczny (gaz lub para), pośredniczący w wymianie ciepła, ulega okresowym zmianom stanu. Dzięki kolejnemu rozprężaniu i kurczeniu się czynnika jest wykonywana praca, przy czym na końcu każdego okresu czynnik wraca do stanu wyjściowego, czyli podlega obiegowi. Podczas odbywających się w silniku przemian czynnik czerpie ciepło ze źródła górnego czyli grzejnicy (np. komora spalania silnika spalinowego), dzięki czemu rozpręża się, a następnie oddaje ciepło źródłu dolnemu, czyli chłodnicy (np. atmosfera), wobec czego gaz kurczy się i może wrócić do stanu wyjściowego wykonując w ten sposób obieg zamknięty, czyli cykl.

Silnik cieplny pracuje tym korzystniej, im więcej dostarczy pracy w stosunku do ciepła zaczerpniętego z grzejnicy, gdyż nie wszystko ciepło zaczerpnięte z grzejnicy zostaje zamienione w silniku na pracę; część zostaje oddana chłodnicy.

Jeżeli wykonana praca przez silnik jest L , a pobrane ciepło Q_1 , to miarą jakości silnika będzie stosunek

$$\eta = \frac{L}{Q_1}$$

który nazywa się sprawnością cieplną silnika.

6.4. Współczynnik wydajności obiegu wstecznego

W obiegu wstecznym (rys. 6.2 b) zostaje doprowadzone ciepło Q_2 , odprowadzane jest ciepło Q_1 , natomiast praca L stanowiąca różnicę między pracą wykonaną przez urządzenie a pracą doprowadzoną do niego ma wartość ujemną, tzn. ilość pracy doprowadzonej jest większa od ilości pracy odebranej z obiegu.

Bilans energetyczny dla obiegu wstecznego ma postać

$$|Q_1| = Q_2 + |L|$$

W tym równaniu wielkości Q_1 i L są ujemne, zgodnie z przyjętą umową, i dlatego zostały wprowadzone ich wartości bezwzględne.

Wynikiem działania urządzenia pracującego według obiegu wstecznego jest odebranie ciepła Q_2 ze źródła dolnego i oddanie ciepła Q_1 do źródła górnego, co odbywa się kosztem pracy L . Jest to obieg, według którego pracują chłodziarki oraz pompy cieplne. Wielkością charakteryzującą te urządzenia pod względem energetycznym jest współczynnik wydajności obiegu, określony zależnością dla chłodziarki

$$\varepsilon_{ch} = \frac{Q_2}{|L|}$$

oraz dla pompy ciepłej

$$\varepsilon_{pc} = \frac{|Q_1|}{|L|}$$

Przy czym w odróżnieniu od sprawności silnika wartość ε może być większa od 1.

6.5. Silniki odwracalne i nieodwracalne

Jak już wiadomo, chcąc otrzymać przy pewnym obiegu zamkniętym pracę L , musimy doprowadzić ciepło Q_1 ze źródła o temperaturze wyższej: część tego ciepła zostanie przetworzona na pracę L , a reszta Q_2 zostanie oddana źródłu o temperaturze niższej. Tak więc doprowadzając do układu ciepło Q_1 zdołamy zamienić na pracę tylko

$$Q_1 - |Q_2| = L$$

czyli przy zamianie ciepła na pracę zawsze pewna jego część (Q_2) nie zostanie przetworzona na energię mechaniczną, lecz (w myśl zasady o konieczności istnienia dwóch źródeł, aby zamiana odbyła się) przejdzie jako ciepło do źródła o temperaturze niższej.

Urządzenia, w których czynnik podlegając pewnym obiegom zamienia ciepło na energię mechaniczną, zwą się silnikami. W silnikach zatem ponosimy pewną stratę na ciepło z punktu widzenia jego zamiany na pracę, a wielkość tej straty określa stosunek otrzymanej pracy do włożonego ciepła, czyli sprawność η :

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{L}{Q_1}$$

Silnikiem odwracalnym nazywa się taki silnik, w którym obieg jest odwracalny, a więc może odbywać się w przód, zamieniając ciepło na pracę, ale również może odbywać się wstecz, zamieniając poprzednio wykonaną pracę na ciepło i oddając je z powrotem grzejnicy, z której przy obiegu wprzód zostało przez silnik zaczerpnięte. Jeżeli więc przy obiegu w przód silnik wykonał pewną pracę zewnętrzną kosztem pewnej ilości ciepła zaczerpniętego z grzejnicy i częściowo oddanego chłodnicy, to ten sam silnik w obiegu wstecz jest w stanie kosztem tej wykonanej pracy odebrać poprzednio oddane chłodnicy ciepło i zwrócić je grzejnicy bez strat. Tak więc po zakończeniu odwracalnego obiegu w obu kierunkach, w układzie żadnych zmian nie będzie i wszystko wróci do takiego stanu, jaki był przed rozpoczęciem obiegu w przód.

Silniki, które tym warunkom nie odpowiadają, nazywają się silnikami nieodwracalnymi. W silnikach nieodwracalnych więc, po ukończeniu obiegu w przód, a następnie wstecz, choćby

gaz wrócił do stanu wyjściowego, cały układ różnił się od tego, jaki był przed rozpoczęciem odwracalnego obiegu w przód.

Silnik odwracalny czerpie ciepło z grzejnicy przy nieskończonej małej różnicy temperatur i w tych samych warunkach oddaje ciepło chłodnicy. Wówczas sprawność takiego obiegu, a więc i silnika, jest najwyższa.

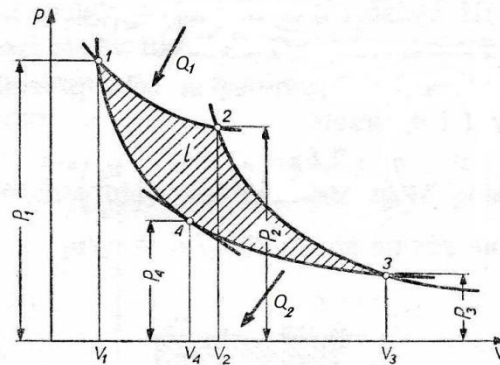
W silniku rzeczywistym (nieodwracalnym) ciepło pobierane jest z grzejnicy przez czynnik termodynamiczny znajdujący się w temperaturze skończonej niższej od tej, jaka panuje w grzejnicy, gdyż inaczej wymiana ciepła byłaby nierealna i odbywająca się w nieskończone długim czasie. Podobnie jest z oddawaniem ciepła w chłodnicy, gdzie znów jej temperatura jest skończonej niższa od temperatury gazu oddającego ciepło w obiegu. A więc silnik rzeczywisty musi być nieodwracalny, a zatem i sprawność jego jest mniejsza niż sprawność silnika odwracalnego idealnego, pracującego jak się przyjmuje, bez tarcia.

W silniku rzeczywistym nieodwracalnym wykonane zostanie mniej pracy w stosunku do pobranego ciepła niż w silniku odwracalnym, i gdyby chcieć kosztem tej pracy zwrócić grzejnicy ciepło oddane w obiegu do chłodnicy i gdyby można to zrobić nawet w sposób odwracalny, to tej pracy, którą uzyskuje się w silniku nieodwracalnym, nie wystarczy – część oddanego chłodnicy ciepła zostanie bezpowrotnie stracona i nie zostanie zamieniona na pracę. Ta część ciepła zostanie rozproszona, choć układ jako całość będzie zawierał ilościowo ten sam zasób ciepła, jednak o zmniejszonej zdolności przy ponownej zamianie na pracę.

6.6. Obieg Carnota

Wyobraźmy sobie grzejnicę o nieskończonej pojemności cieplnej, mającą temperaturę T , tak że bez względu na ilość czerpanego z niej ciepła temperatura w niej nie ulega zmianie. Chłodnica również jest pod względem cieplnym nieskończenie pojemna i również panuje w niej niezmienna temperatura T_0 .

Załóżmy, że gaz zamknięty w cylindrze z tłokiem ma możliwość zaczerpnięcia z grzejnicy pewnej ilości ciepła Q_1 w sposób odwracalny. Warunek odwracalności może być zachowany gdy wymiana ciepła od źródła do czynnika odbywać będzie się bez spadku temperatury, a więc izotermicznie.

Rys. 6.3. Obieg Carnota w układzie $p - v$

Osiągnąwszy stan 2 po wyjściu ze stanu początkowego 1 (rys. 6.3) czynnik musi obniżyć swą temperaturę do T_0 z wymieniającym ciepło ośrodkiem przy różnicy temperatur dążącej do zera, aby zachować zasadę odwracalności. Ponieważ różnica temperatur grzejnicy i chłodnicy jest skończona i wynosi $T - T_0$ więc temperatura czynnika musi obniżać się bez wymiany ciepła z otoczeniem czyli adiabatycznie i w ten sposób osiąga stan 3 przy temperaturze T_0 . W tym stanie czynnik może już oddać chłodnicy ciepło Q_2 w sposób odwracalny, zmieniając swój stan do 4. Zamknięcie obiegu jest możliwe przez podniesienie temperatury czynnika z T_0 do T . Nie można tego wykonać przez ogrzewanie, ponieważ wobec skończonej różnicy temperatur ($T - T_0$) odbyłoby się to w sposób nieodwracalny, więc wbrew założeniom, że obieg ma być odwracalny. Nie ma więc innego sposobu na podniesienie temperatury czynnika jak przez adiabatyczne (więc bez wymiany ciepła na zewnątrz) sprężenie go do stanu 1.

Pracę wykonaną podczas obiegu przy stałych temperaturach grzejnicy i chłodnicy przedstawia na rys. 6.3 zakreskowane pole, zamknięte dwiema izotermami i dwiema adiabatami przechodzącymi przez punkty 1,2,3,4. Praca ta została wykonana kosztem ciepła Q_1 zaczerpniętego z grzejnicy, którego część została oddana chłodnicy w ilości Q_2 , tak, że wykonana praca, jako różnica ciepła doprowadzonego i odprowadzonego wynosi

$$L_{1234} = Q_1 - |Q_2|$$

Taki obieg odwracalny został nazwany na cześć twórcy podstaw drugiej zasady termodynamiki obiegami Carnota.

Aby ocenić jakość zamiany ciepła na pracę w tym obiegu wprowadza się, jak zresztą czyni się zawsze przy ocenie silników, tzw. sprawność obiegu η , czyli stosunek pracy uzyskanej do ciepła włożonego w obieg w celu uzyskania tej pracy

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

Ponieważ odprowadzenie i doprowadzenie ciepła podczas odwracalnego obiegu Carnota odbywa się izotermicznie, więc ciepło doprowadzone wynosi

$$Q_1 = M \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ciepło odprowadzone

$$Q_2 = M \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln \frac{v_3}{v_4}$$

a sprawność obiegu

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{M \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}}{M \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Ponieważ stany 2 i 3 są związane ze sobą przemianą adiabatyczną, podobnie jak stany 1 i 4 przeto

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{k-1} = \frac{T}{T_0} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{k-1} = \frac{T}{T_0}$$

wobec czego stosunki $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ są sobie równe, a więc

$$\ln \frac{V_3}{V_4} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Sprawność obiegu Carnota wyniesie

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} = \frac{T - T_0}{T}$$

Sprawność termiczna odwracalnego obiegu Carnota może być wyrażona przez temperatury bezwzględne obu źródeł ciepła (grzejnicy i chłodnicy). Sprawność zależy tylko od wysokości temperatury źródeł ciepła, a nie zależy od rodzaju gazu obiegowego.

Z ostatniego związku można wysnuć wniosek, że jeżeli temperatury grzejnicy i chłodnicy są sobie równe, czyli $T=T_0$, to sprawność obiegu $\eta = 0$, czyli, że aby móc zamienić ciepło na pracę, musi istnieć różnica temperatur obu źródeł.

Poza tym ostatni związek wskazuje, że aby sprawność obiegu Carnota osiągnęła maksimum, a więc wartość $\eta = 1$, czyli aby cała doprowadzona do obiegu ilość ciepła miała być zamieniona na pracę, temperatura dolnego źródła ciepła, czyli chłodnicy, musiałaby być równa zeru bezwzględnemu, czyli $T_0 = 0 \text{ K}$. Ponieważ w rzeczywistości tej temperatury osiągnąć nie można, sprawność nawet tego teoretycznie najlepszego obiegu musi być mniejsza od jedności.

6.7. Druga zasada termodynamiki

W roku 1824 francuski inżynier wojskowy Sadi Carnot, w okresie, gdy ciepłu przypisywano pewne właściwości nieważkiego płynu, obserwując silniki cieplne stwierdził pewną ich analogię do silników wodnych.

Do tego, by silniki hydrauliczne działały, konieczne są dwa zbiorniki wody: jeden wyżej położony, z którego dopływa woda do silnika, i drugi, niżej położony, do którego woda z silnika odpływa. Największe ilości wody, zebrane w jeziorach czy morzach, nie mogą być wykorzystane w silnikach hydraulicznych tak długo, aż nie znajdziemy zbiornika niżej położonego, do którego woda mogłaby odpływać. Podobnie i w silnikach cieplnych, do tego, by one mogły dostarczać pracę, należy przenieść pewną ilość ciepła z ciała gorętszego na zimniejsze. Jak w silnikach hydraulicznych jest potrzebna różnica spadów, różnica wysokości zbiorników wody, górnego – dopływowego i dolnego – odpływowego, tak tu jest konieczna różnica temperatur. Chcąc więc czerpać stale pracę z silnika cieplnego, musimy mieć dwa źródła ciepła, górne i dolne, grzejnicę i chłodnicę, które różnią się temperaturami, np. palenisko kotła lub komora spalania silnika spalinowego oraz skraplacz silnika parowego lub atmosfera. Tę różnicę temperatur musimy podtrzymywać; z chwilą kiedy różnica zniknie, silnik traci zdolność do zamiany ciepła na pracę.

Chociaż posiadamy dwa zbiorniki czy źródła ciepła o różnych temperaturach, to przy bezpośrednim zetknięciu się ciepło przejdzie z ciała cieplejszego na zimniejsze bez zamiany na pracę i nastąpi tylko nieodwracalne zjawisko wyrównania temperatur (przewodnictwo). Chcąc ciepło zamienić na pracę musimy ciepło ze źródła górnego do dolnego przeprowadzić przy pośrednictwie czynnika, czyli ciała czynnego (gaz, para) w silniku, otrzymując wymuszoną przemianę, podczas której ciepło zamieniamy na pracę.

Dzieje się to w silniku cieplnym w sposób następujący: aby czynnik mógł stale dostarczać pracę, musi stale powracać do stanu pierwotnego, czyli musi wykonać obieg. Praca otrzymywana przy rozprężaniu się czynnika nie może być całkowicie zużyta przy sprężaniu do stanu wyjściowego, bo wówczas silnik nie oddawałby pracy na zewnątrz, aby więc podczas obiegu mogła być oddana praca, musi być czynnik chłodzony. Tak więc stałe otrzymywanie pracy z silnika wymaga: dostarczania ciepła ze źródła podczas rozprężania się czynnika i oddawania ciepła do chłodnicy przy jego sprężaniu.

Warunki zamiany ciepła na pracę sformułował Carnot w następujący sposób: ***silnik cieplny nie może pracować nie pobierając ciepła ze źródła ciepła i nie oddając go do źródła zimna, inaczej mówiąc, bez spadku ciepła.***

Ten sposób wyrażania się pochodził stąd, że kiedy w r. 1824 Carnot swą pracę ogłaszał, ciepło przedstawiano jako nieważki płyn. Mimo że pogląd na istotę ciepła później uległ gruntownej zmianie - obserwacja Carnota pozostała słuszna, a tylko sposób jej wyrażania odpowiednio został zmieniony.

Mianowicie Clausius w r. 1849 wygłosił to samo prawo w następującej formie: ***ciepło nie może nigdy przejść z ciała zimniejszego do cieplejszego, jeżeli jednocześnie nie zachodzi inna, stojąca z tym w związku zmiana w układzie, w ogólności dostarczenie pracy z zewnątrz.***

Prawo wyżej przytoczone nosi nazwę prawa Carnota – Clausiusa, nie zostało ściśle udowodnione, jednak uważamy je za słuszne, gdyż nie znamy faktów, które by temu prawu przeczyły, a przeciwnie, dookoła widzimy ciągle zjawiska potwierdzające jego słuszność.

Prawo to zostało przez Lorda Kelvina (Thomsona) podniesione do rangi pewników i tworzy tzw. ***drugą zasadę termodynamiki.***

Prawo Carnota – Clausiusa, o koniecznym do zamiany ciepła na pracę warunku istnienia dodatniej różnicy temperatur oraz o niemożliwości przechodzenia ciepła z ciała zimniejszego na cieplejsze bez pomocy z zewnątrz, zostało wyrażone przez Oswalda jeszcze w innej formie: ***niemożliwa jest praca silnika cieplnego przy jednym tylko źródle ciepła.*** Taki silnik nazwał Oswald ***perpetuum mobile drugiego rodzaju.*** Silnik taki pozwalałby wytwarzać nieograniczone ilości energii mechanicznej, choćby z ciepła otoczenia, w ogóle ze źródeł ciepła, bez spadku temperatur. Silnik taki nie wytwarzałby pracy z niczego, zatem możliwość jego istnienia nie przeczy pierwszej zasadzie termodynamiki, natomiast przeczy prawu Carnota – Clausiusa. Możemy więc powiedzieć, że perpetuum drugiego rodzaju jest niemożliwe, choćby było wykonane jako mechanizm idealny, bez oporów tarcia.

Ponieważ perpetuum drugiego rodzaju jest niemożliwe, czyli musimy zawsze pracować przy dwóch źródłach ciepła, zatem podczas obiegu część ciepła musi przejść do dolnego źródła, a przez to ciepła na pracę całkowicie zamienić nie można. Ta część energii cieplnej, która nie daje się przetworzyć na pracę, nazywana jest czasem częścią nieużytkową ciepła.

6.8. Drugie równanie termodynamiki dla przemian odwracalnych

Wskutek tego, że do układu przetwarzającego ciepło na pracę czyli do silnika należy doprowadzić więcej ciepła niż żądana ilość pracy, gdyż – jak to wynika z drugiej zasady termodynamiki – część ciepła przejdzie przez silnik bez zamiany ciepła na pracę, silnik cieplny będzie miał zawsze sprawność mniejszą od jedności.

Ponieważ $Q_1 = Q_+ + Q_2$, a $L = Q$, więc sprawność silnika

$$\eta = \frac{L}{Q + |Q_2|} = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

przy czym $\eta < 1$ bo $L < Q_1$.

Wiadomo już z poprzednich rozważań o obiegu Carnota, że najwyższą sprawność dla danych warunków fizycznych układu można uzyskać w silniku odwracalnym, więc w silniku Carnota, dla którego sprawność

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T - T_0}{T}$$

gdzie: T i T_0 oznaczają odpowiednio temperatury grzejnicy, z której czerpane jest ciepło, i chłodnicy, której oddaje się ciepło nie zamienione w silniku na pracę.

Z ostatniego równania

$$\frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T - T_0}{T}$$

wynika że

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

skąd

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_0}{T} \quad \text{albo} \quad \frac{Q_1}{T} = \frac{|Q_2|}{T_0}$$

a więc

$$\frac{Q_1}{T} - \frac{|Q_2|}{T_0} = 0 \tag{6.8.1}$$

Równaniem to dając zależność pomiędzy ilościami ciepła pobieranymi ze źródeł ciepła w obiegu Carnota i temperaturami tych źródeł, jest matematycznym ujęciem drugiego prawa termodynamiki w zastosowaniu do obiegu Carnota.

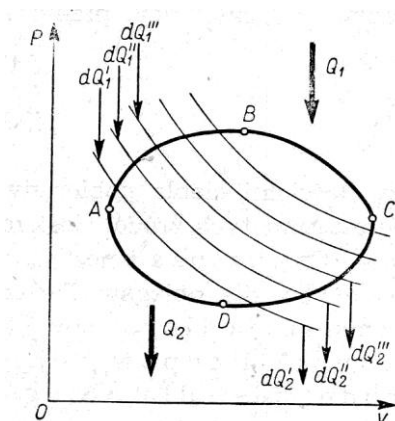
Równanie to wyraża, że algebraiczna suma ilorazów ilości ciepła wymienionego przez czynnik z grzejnicą i chłodnicą i odpowiedniej temperatury bezwzględnej jest dla obiegu Carnota równa 0.

6.9. Całka Clausiusa

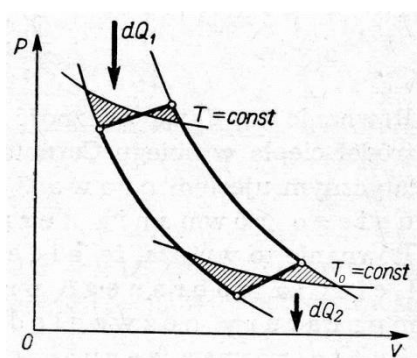
Równanie

$$\frac{Q_1}{T} = \frac{|Q_2|}{T_0}$$

dotyczące odwracalnego obiegu Carnota można uogólnić dzieląc dowolny obieg odwracalny (rys. 6.4) za pomocą nieskończenie wielu izentrop na nieskończenie wiele elementarnych obiegów Carnota. Otrzymamy nieskończenie wiele pól przedstawiających obiegi elementarne ograniczone częściami krzywych danego obiegu i dwiema izentropami. Jeśli w obiegu elementarnym przez jego skrajne elementy przeprowadzimy izotermy T i T_0 (rys. 6.5), otrzymamy nowy elementarny obieg, który będzie obiegiem Carnota, różniącym się od obiegu elementarnego wielkością zakreskowanych pól, przedstawiających wielkości nieskończenie małe. W miarę zmniejszania odległości pomiędzy izentropami różnica pomiędzy obiegiem elementarnym i zastępczym obiegiem Carnota zmniejsza się i w granicy zanika.



Rys. 6.4 Podział dowolnego obiegu odwracalnego na elementarne obiegi Carnota



Rys. 6.5. Elementarny obieg składowy

Dla każdego elementarnego obiegu Carnota równanie (6.8.1) przybierze postać

$$\frac{dQ_1}{T} - \frac{dQ_2}{T_0} = 0$$

Sumując następnie te obiegi elementarne w granicach całego obiegu odwracalnego otrzymuje się

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

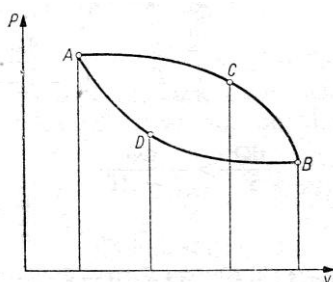
przy czym całkowanie powinno odbywać się według linii zamykającej obieg ABCD.

Wyrażenie to nosi nazwę całki Clausiusa, która może być uznana jako matematyczne ujęcie drugiego prawa termodynamiki dla wszystkich obiegów odwracalnych. Mówi ono, że dla obiegów odwracalnych całka Clausiusa jest równa zero.

6.10. Entropia

Niech czynnik podlega pewnej odwracalnej przemianie otwartej przechodząc ze stanu A przez C do B (rys. 6.6); wówczas całka Clausiusa osiągnie pewną wartość

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = a$$



Rys. 6.6. Dowlone odwracalne przemiany tworzące obieg

Jeśli teraz z tego samego stanu wyjściowego A gaz przejdzie do stanu B przez stan pośredni D, to wartość całki wyniesie

$$\int_{ADB} \frac{dQ}{T} = b$$

Obie te odwracalne przemiany utworzą łącznie obieg zamknięty odwracalny ACBDA, dla którego całka Clausiusa równa się zeru; zatem

$$\oint_{ACBDA} \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} - \int_{ADB} \frac{dQ}{T} = 0$$

a więc

$$a - b = 0; \quad a = b$$

czyli

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

A zatem, jeśli przemiana jest odwracalna, to niezależnie od jej rodzaju wartość całki Clausiusa jest taka sama, gdyż zależy tylko od stanu gazu na początku i końcu przemiany, nie zaś od sposobu przejścia z jednego stanu do drugiego. Stąd wynika, że wielkość dQ/T jest różniczką zupełną pewnej funkcji stanu. Funkcja ta została wprowadzona do termodynamiki przez Clausiusa i nazwana entropią S . A zatem

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

gdzie dQ – ciepło doprowadzone do czynnika z zewnętrznego źródła w przemianie elementarnej (w związku z założeniem, że przemiana przebiega odwracalnie jest ono równe całkowitemu ciepłu pochłoniętemu przez czynnik), T - temperatura bezwzględna rozpatrywanego czynnika termodynamicznego.

Wobec tego, że ciepło przemiany zależy nie tylko od stanu początkowego i końcowego przemiany, lecz i od jej drogi, nie jest ono funkcją stanu, a zatem wielkość dQ nie jest różniczką zupełną. Natomiast podzielenie wielkości dQ przez temperaturę bezwzględną pozwala otrzymać wielkość dS , która jest różniczką zupełną, ponieważ entropia S jest parametrem stanu i nie zależy od drogi przemiany. Matematycznie oznacza to, że temperatura jest czynnikiem całkującym pozwalającym zamienić wyrażenie dQ na różniczkę zupełną dS funkcji S .