Άσκηση:

Ένα σώμα θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_P και θερμοκρασίας T_1 έρχεται σε θερμική ισορροπία με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_2 υπό σταθερή εξωτερική πίεση με την μεσολάβηση θερμικής μηχανής που λειτουργεί αντιστρεπτά. α) Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπία και της εντροπίας του σώματος, της δεξαμενής και του συνολικού συστήματος. β) Να υπολογίσετε το διαθέσιμο έργο.

Λύση:

α) Εφόσον το σώμα έρχεται σε επαφή με δεξαμενή, η τελική θερμοκρασία είναι αυτή της δεξαμενής. Η συνθήκη που καθορίζει τις μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας είναι ότι η διεργασία πραγματοποιείται συνολικά αδιαβατικά και αντιστρεπτά, άρα η συνολική εντροπία παραμένει σταθερή. Αν θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία και η εντροπία του σώματος και της δεξαμενής είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της πιέσεως, γράφουμε:

$$H = H(T,P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \text{ και } S = S(T,P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\,.$$

Επειδή η πίεση διατηρείται σταθερή, έχουμε $dP = 0$ και ο δεύτερος όρος εκπίπτει. Δεν εξετάζουμε το ενδεχόμενο αλλαγής φάσεως του σώματος, αφού δεν έχουμε τέτοια δεδομένα. Για την δεξαμενή δεν τίθεται τέτοιο θέμα, αφού δεν μπορεί να αλλάξει η θερμοκρασία της.

Για το σώμα:

$$\Delta S_\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_P}{T}dT = C_P(\ln T_2 - \ln T_1) = C_P \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H_\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P(T_2 - T_1)$$

Για την δεξαμενή:

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S_\Sigma + \Delta S_\Delta = 0 \Rightarrow \Delta S_\Delta = -\Delta S_\Sigma = -C_P \ln\frac{T_2}{T_1}$$

Επίσης $\Delta S_\Delta = \dfrac{\Delta H_\Sigma}{T_2} \Rightarrow \Delta H_\Sigma = T_2 \Delta S_\Delta = T_2\left(-C_P \ln\dfrac{T_2}{T_1}\right) = C_P T_2 \ln\dfrac{T_1}{T_2}$

Για το συνολικό σύστημα: $\Delta S = 0$

$$\Delta H = \Delta H_\Sigma + \Delta H_\Delta = C_P(T_2 - T_1) + C_P T_2 \ln\frac{T_1}{T_2} = C_P\left(T_2 - T_1 - T_2 \ln\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Το σύνθετο σύστημα, το οποίο αποτελείται από το σώμα, την δεξαμενή θερμότητας και την θερμική μηχανή (η οποία επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση), παράγει έργο που μπορεί να υπολογιστεί από τον πρώτο νόμο. $\Delta U = W + q$

Εφόσον το συνολικό σύστημα είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον (αδιαβατική διεργασία), δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον, δηλ. $q = 0$ και $\Delta U = W$.

Το χρήσιμο έργο $W_{\chi\rho}$ είναι ό,τι απομένει αφού αφαιρέσουμε το έργο λόγω μεταβολής όγκου υπό σταθερή πίεση.

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV + W_{\chi\rho} \Rightarrow W = -P\Delta V + W_{\chi\rho} \Rightarrow -W_{\chi\rho} = W + P\Delta V = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) \equiv \Delta H \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -W_{\chi\rho} = C_P\left(T_2 - T_1 - T_2 \ln\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Το τελικό αποτέλεσμα είναι πάντα θετικό, ανεξάρτητα από το αν $T_1 > T_2$ ή $T_1 < T_2$, όπως αποδείξαμε σε άλλη, παρόμοια άσκηση.

Το ουσιαστικό αποτέλεσμα είναι το εξής. Αν έχουμε ένα θερμό ή ψυχρό αντικείμενο, μπορούμε να το αφήσουμε στον αέρα (η δεξαμενή στην προκειμένη περίπτωση) για να αποκτήσει την θερμοκρασία του χώρου, π.χ. για να μπορούμε να το πιάσουμε ή να το φάμε. Η αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας δεν αποφέρει κάποιο χρήσιμο έργο. Αν όμως έχουμε κάψει ένα λίτρο πετρέλαιο θα θέλαμε να αποκομίσουμε χρήσιμο έργο από την αντίδραση και όχι να προσθέσουμε απλώς μερικά kJ και αρκετά m^3 CO_2 στην ατμόσφαιρα. Το ιδανικά μέγιστο έργο που μπορούμε να αποκομίσουμε είναι αυτό που υπολογίσαμε σε αυτή την άσκηση

22/3/2020