

Fizyka 1B

Wykład 15

dr Piotr Sitarek, prof. uczelni

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wydział Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej

Egzamin

**I termin egzaminu – 9 lutego (poniedziałek)
godzina 11.00**

OZE – sala 1.27 bud. C-13

ENG – sala 1.28 bud. C-13

Termodynamika

- Model cząsteczkowy gazu doskonałego
- Ciśnienie, temperatura i średnia prędkość kwadratowa cząsteczek
- Ciepło właściwe i zasada ekwipartycji energii
- Rozkład prędkości cząsteczek gazu doskonałego
- Praca, ciepło i energia wewnętrzna
- Pierwsza zasada termodynamiki
- Procesy termodynamiczne
- Proces adiabatyczny gazu doskonałego
- Procesy odwracalne i nieodwracalne
- Silniki cieplne, chłodziarki i pompy ciepła
- Druga zasada termodynamiki
- Cykl Carnota
- Entropia

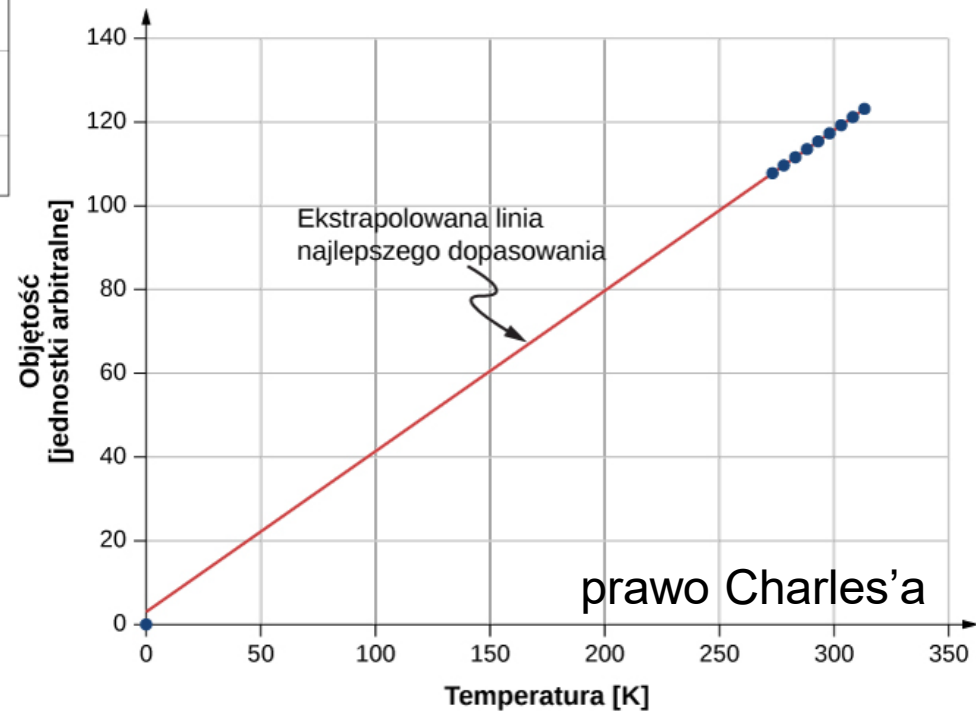
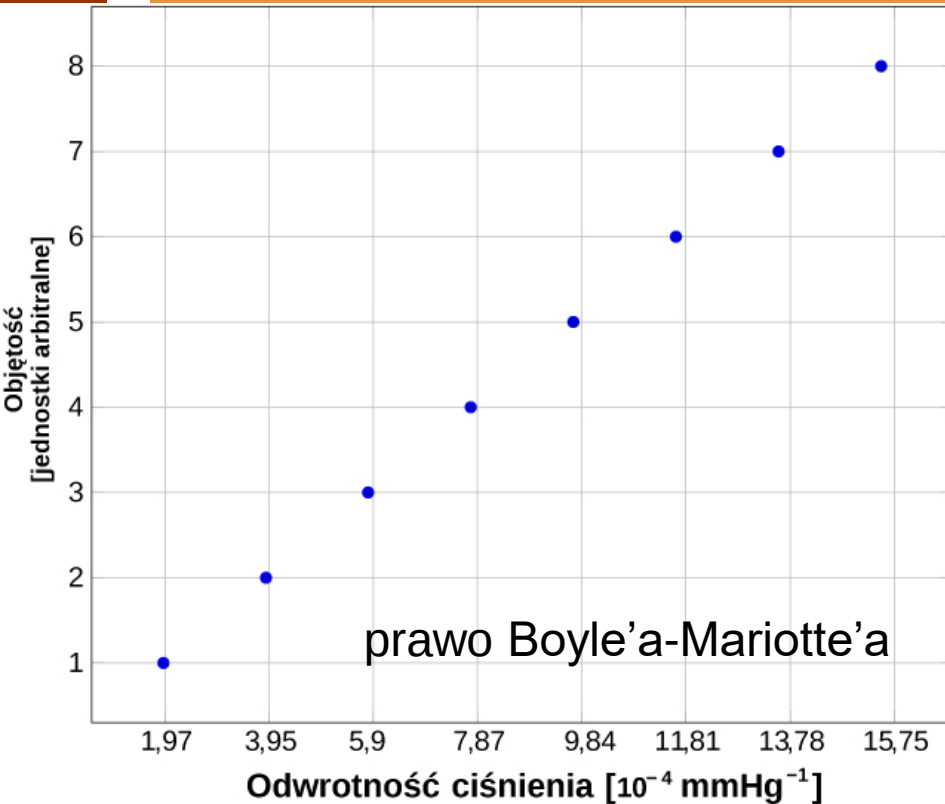
Model cząsteczkowy gazu doskonałego

- W cieczech i ciałach stałych cząsteczki znajdują się blisko siebie i ich zachowanie jest silnie ograniczone przez oddziaływania międzycząsteczkowe.
- Typowe odległości między cząsteczkami w gazie są duże w porównaniu z rozmiarami tych cząsteczek więc siły, z jakimi cząsteczki oddziałują na siebie, uważa się za pomijalne, z wyjątkiem sytuacji, w których cząsteczki wchodzą w bezpośredni kontakt ze sobą podczas zderzeń.
- W temperaturach znacznie wyższych od temperatury wrzenia cieczy cząsteczki poruszają się z dużymi prędkościami, dzięki czemu gazy szybko się rozprężają, dążąc do wypełnienia całej dostępnej objętości.

Model cząsteczkowy gazu doskonałego

- Gazy rozprężają się lub sprężają bardzo szybko wraz ze zmianami temperatury.
- Współczynnik rozszerzalności objętościowej dla różnych gazów ma bardzo podobną wartość – $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
- Dlaczego wszystkie gazy zachowują się niemal tak samo, podczas gdy różne ciecze i różne ciała stałe cechuje szeroki zakres wartości współczynników rozszerzalności?

Model cząsteczkowy gazu doskonałego



Model cząsteczkowy gazu doskonałego

- Z wielu przeprowadzonych doświadczeń wynika, że dla gazów o małej gęstości, których cząsteczki zajmują pomijalnie mały ułamek objętości całkowitej gazu, znajdujących się w temperaturze znacznie powyżej punktu wrzenia cieczy, te proporcjonalności stanowią dobre przybliżenie ich własności.
- Gaz spełniający te warunki graniczne jest nazywany gazem doskonałym.

- **Równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)** stwierdza, że

$$pV = Nk_B T$$

- gdzie p jest ciśnieniem bezwzględnym gazu, V jest zajmowaną przez niego objętością, N jest liczbą cząsteczek w gazie, a T jest jego temperaturą bezwzględną (w kelwinach).
- Stała k_B jest nazywana stałą Boltzmann

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Model cząsteczkowy gazu doskonałego

- Równanie stanu gazu doskonałego opisuje własności dowolnego gazu rzeczywistego, gdy jego gęstość jest wystarczająco mała lub gdy jego temperatura jest wystarczająco wysoka, tak aby znajdował się w stanie dalekim od skroplenia.
- Dla stałej liczny cząsteczek gazu N , możemy zapisać:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Model cząsteczkowy gazu doskonałego

Wyznaczanie liczby cząsteczek w jednym metrze sześciennym gazu

- Obliczmy liczbę cząsteczek powietrza pobieranego przez młodą osobę podczas jednego wdechu o objętości 500 ml w warunkach standardowych, czyli w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1 atm.

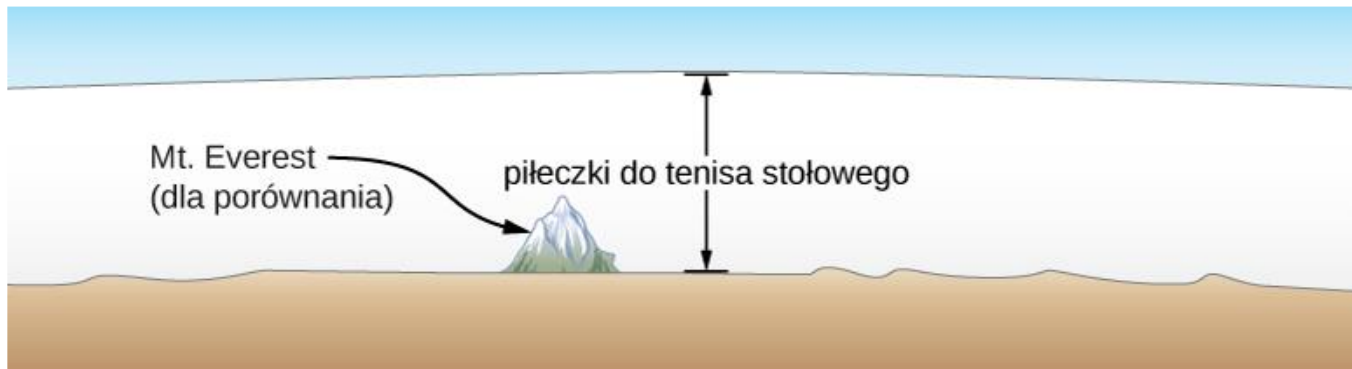
Model cząsteczkowy gazu doskonałego

Mole i liczba Avogadra

- Molem nazywamy taką ilość danej substancji, która zawiera taką samą liczbę cząsteczek jak liczba atomów w 12 g izotopu węgla ^{12}C .
- Liczba cząsteczek w jednym molu nazywana jest liczbą Avogadra N_A , a obecnie wyznaczona jej wartość wynosi

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Możemy napisać $N = N_A n$, gdzie n oznacza liczbę moli danej substancji.



Na poziomie makroskopowym liczba piłeczek pingpongowych równa liczbie Avogadra mogłaby pokryć Ziemię do wysokości ok. 40 km. Na ilustracji porównujemy tę wielkość z wysokością Mt. Everest liczoną względem poziomu morza (8848m).

Model cząsteczkowy gazu doskonałego

- Prawo gazu doskonałego z użyciem liczby moli n ma postać

$$pV = nRT$$

- W jednostkach układu SI

$$R = N_A k_B = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K} = 8,31 \text{ J / (mol K)}$$

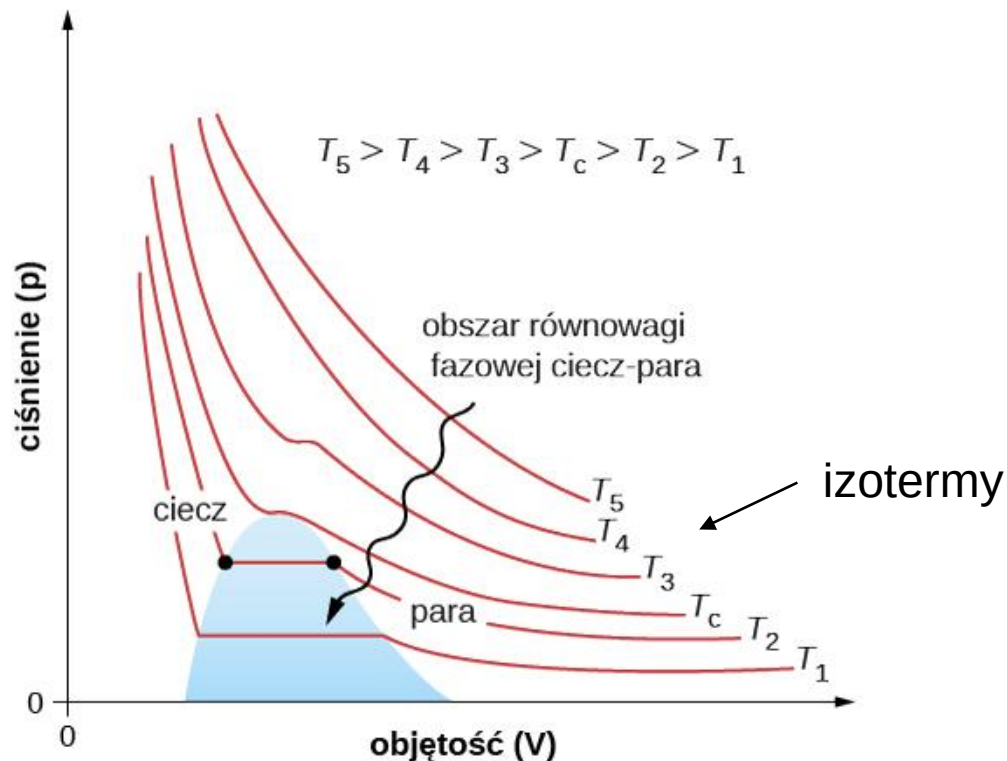
Równanie van der Waalsa

- Równanie stanu gazu doskonałego jest równaniem przybliżonym.
- Jak można je ulepszyć?
- Takie ulepszenia zawiera **równanie van der Waalsa**, gdzie uwzględnia się dwa czynniki.
 - siły przyciągania międzycząsteczkowego, które narastają wraz ze wzrostem gęstości i zmniejszają ciśnienie gazu – do ciśnienia dodaje się składnik proporcjonalny do kwadratu gęstości molowej pomnożony przez stałą dodatnią a .
 - objętość zajmowaną przez cząsteczki – od objętości zajmowanej przez gaz odejmuje się objętość mola cząsteczek, oznaczoną przez stałą b , pomnożoną przez liczbę moli n , co daje rzeczywistą objętość dostępną dla poruszających się cząsteczek gazu.
- Stałe a i b wyznacza się doświadczalnie dla każdego rodzaju gazu.

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

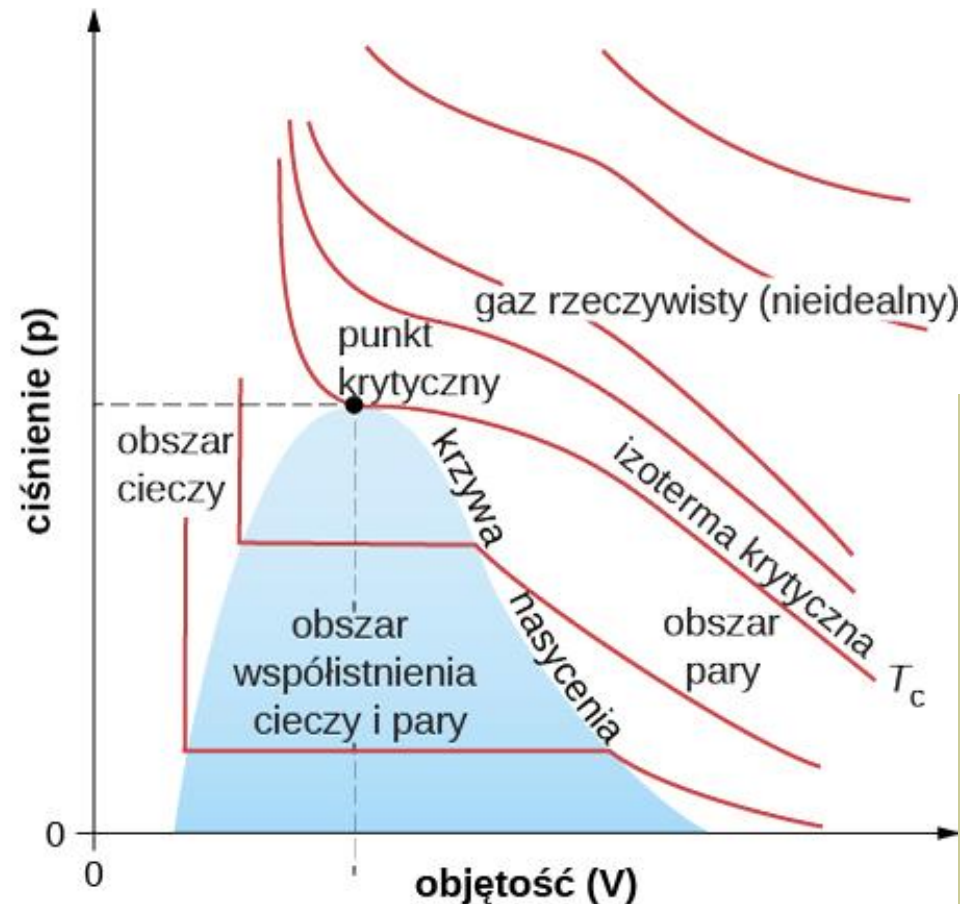
Diagramy pV

- Można analizować własności substancji za pomocą wykresów (diagramów) pV , które są graficznym przedstawieniem zależności ciśnienia w danej substancji od jej objętości.
- Dla gazu doskonałego $pV = \text{const}$, co oznacza, że ciśnienie gazu wzrasta, gdy maleje jego objętość - zależność tę przedstawia hiperbola.



Diagramy pV

- W obszarze niskich temperatur występuje przejście fazowe gaz–ciecz.
- Pojęcie „pary” odpowiada fazie gazowej, która istnieje w temperaturze poniżej temperatury wrzenia.
- Ciśnieniem krytycznym nazywamy maksymalne ciśnienie, przy którym jeszcze może istnieć dana substancja w fazie ciekłej.



Kinetyczna teoria gazów

- Kinetyczna teoria gazów wiąże makroskopowe własności gazów z ruchem cząsteczek, z jakich gazy są zbudowane.
- Przyjmiemy założenia o cząsteczkach gazu doskonałego:
 - Mamy do czynienia z ogromną liczbą cząsteczek – wszystkie cząsteczki są identyczne i każda posiada masę.
 - Cząsteczki podlegają prawom dynamiki Newtona i znajdują się w nieustannym ruchu, który jest przypadkowy i izotropowy - ruch cząsteczek jest równie prawdopodobny w każdym z kierunków.
 - Cząsteczki są znacznie mniejsze od średniej odległości między nimi, skąd wynika, że stała van der Waalsa b , jest pomijalna.
 - Cząsteczki doznają idealnie sprężystych zderzeń ze ściankami zbiornika i między sobą.
 - Pozostałe siły działające na cząsteczki, włączając grawitację i siły przyciągania opisywane przez stałą van der Waalsa a , są pomijalne.
- Prowadzi to do zależności

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

Kinetyczna teoria gazów

$$pV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$$

$$\frac{1}{3}Nm\overline{v^2} = Nk_B T$$

- stąd średnia **energia kinetyczna** cząsteczki gazu (doskonałego) jest wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej gazu

$$\overline{E}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

- Dla gazów monoatomowych, na **energię wewnętrzną** ich atomów składa się tylko ich translacyjna energia kinetyczna

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

- Można określić także tzw. **średnią prędkością kwadratową** cząsteczki gazu

$$v_k = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- Nie jest średnią wartością prędkości ani prędkością najbardziej prawdopodobną cząsteczek gazu!

Ciśnienie pary nasyconej, ciśnienie parcjalne

- Ciśnienie jednego składnika gazu będącego mieszaniną różnych gazów, gdy wypełnia on całą dostępną objętość naczynia, nazywane jest **ciśnieniem cząstkowym (parcjalnym)** gazu.
- Jeżeli co najmniej dwa gazy zostaną zmieszane, to w wyniku zderzeń międzycząsteczkowych osiągają stan równowagi termodynamicznej.
- Z teorii kinetycznej gazów wynika, że jeżeli gazy posiadają tę samą temperaturę, to ich cząsteczki posiadają tę samą średnią energię kinetyczną ruchu postępowego.
- Wobec tego każdy gaz w mieszaninie spełnia osobno równanie stanu gazu doskonałego i wywiera takie ciśnienie na ściany zbiornika jakby wypełniał go sam.
- Wynika stąd, że w mieszaninie gazów ciśnienie całkowite jest sumą ciśnień parcjalnych składników, założywszy, że spełniają one założenia modelu gazu doskonałego i nie zachodzą jakiegokolwiek reakcje chemiczne między składnikami mieszaniny.
- Prawo to jest znane jako **prawo Daltona ciśnień cząstkowych**.

Ciśnienie pary nasyconej, ciśnienie parcjalne

- Szczególnym przypadkiem ciśnienia cząstkowego jest **ciśnienie pary nasyconej**, które jest ciśnieniem pary będącej w równowadze fazowej z cieczą (lub ciałem stałym w przypadku sublimacji).
- W dowolnej temperaturze ciśnienie cząstkowe wody w powietrzu nie może przekroczyć ciśnienia pary nasyconej wody w tej temperaturze, ponieważ po osiągnięciu tego ciśnienia woda wykrapla się z powietrza.
- Przykładem takiego skraplania się (kondensacji) jest rosa.
- Temperatura, w której następuje taka kondensacja dla powietrza, nazywana jest **punktem rosy**.

Zasada ekwipartycji energii

- Ciepło molowe przy stałej objętości definiujemy jako

$$C_V = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \text{ przy } V = \text{const}$$

$$\Delta Q = nC_V \Delta T$$

- Jeżeli objętość pozostaje stała, to nie występują przemieszczenia ścianek zbiornika i nie jest wykonywana praca, czyli energia wewnętrzna gazu może zmienić się wyłącznie na skutek przepływu ciepła

$$\Delta U = \Delta Q$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot nR\Delta T = \Delta Q$$

- i dla jednoatomowego gazu doskonałego

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

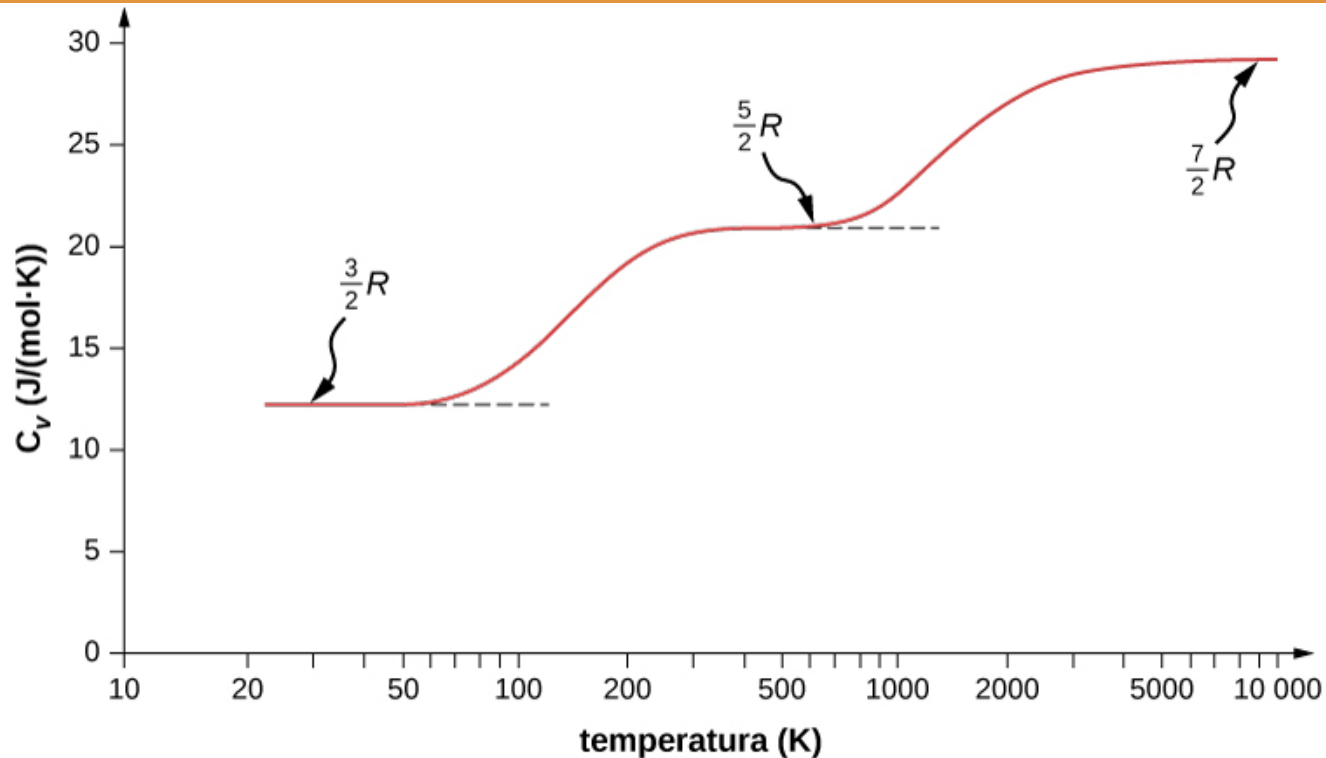
Zasada ekwipartycji energii

- **Stopień swobody** definiujemy jako niezależny możliwy ruch cząsteczki tak, jak każdy z trzech kierunków jej przemieszczenia.
- Oznaczając przez d liczbę stopni swobody, ciepło molowe przy stałym ciśnieniu dla monoatomowego gazu doskonałego możemy zapisać w postaci

$$C_V = \frac{d}{2}R$$

- np. $d = 3$ dla gazu jednoatomowego.
- **Zasada ekwipartycji energii** mówi, że energia układu termodynamicznego znajdującego się w stanie równowagi jest równomiernie rozdzielona pomiędzy jego stopnie swobody.
- Zgodnie z tym ciepło molowe gazu doskonałego jest proporcjonalne do liczby jego stopni swobody d .

Zasada ekwipartycji energii



Ciepło molowe w stałej objętości dla wodoru w funkcji temperatury (w skali logarytmicznej). Trzy stopnie odpowiadają różnym stopniom swobody cząsteczki aktywowanym przez odpowiednie energie. –

- translacyjna energia kinetyczna odpowiada trzem stopniom swobody,
- rotacyjna kolejnym dwóm,
- wibracyjna jeszcze dwóm.

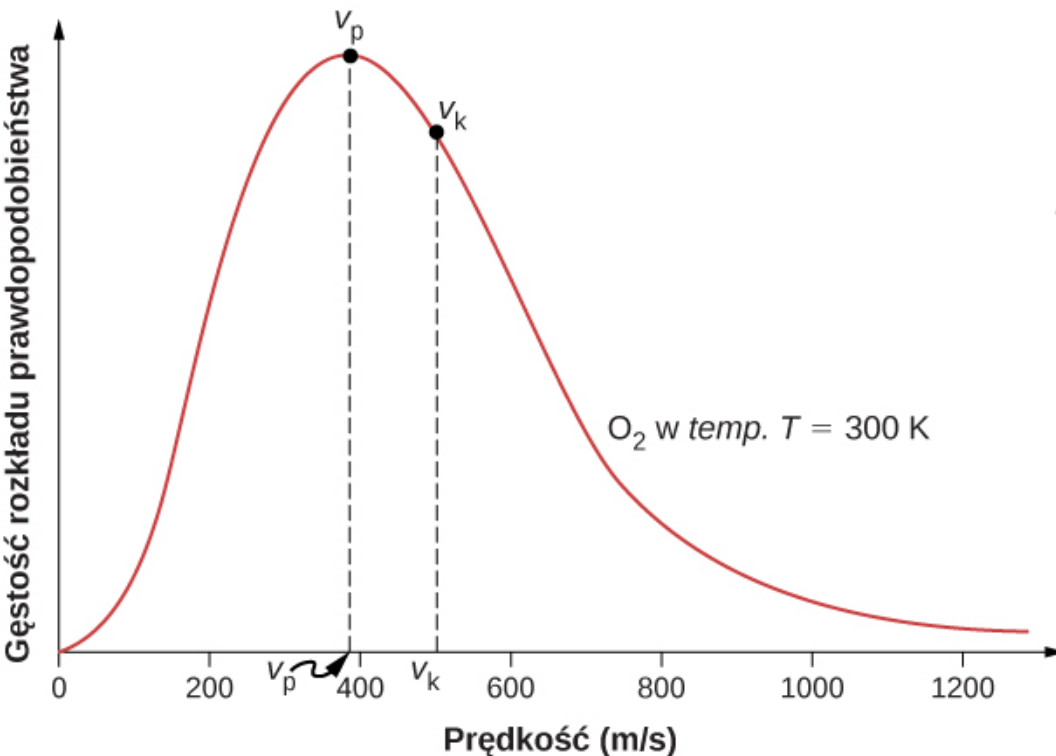
Zasada ekwipartycji energii

Gaz C_V / R w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 atm

Ar	1,5
He	1,5
Ne	1,5
CO	2,5
H ₂	2,47
N ₂	2,5
O ₂	2,53
F ₂	2,8
CO ₂	3,48
H ₂ S	3,13
N ₂ O	3,66

Rozkład Maxwella-Boltzmann

- Cząsteczki w gazie poruszają się z przypadkowymi wartościami prędkości i w przypadkowych kierunkach, ale w gazie zawierającym wiele cząsteczek rozkład dopuszczalnych przedziałów wartości ich prędkości jest jednoznacznie określony i możliwy do wyznaczenia.
- Jest on znany jako **rozkład Maxwella-Boltzmann**.



$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2 / (2k_B T)}$$

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

Praca, ciepło i energia wewnętrzna

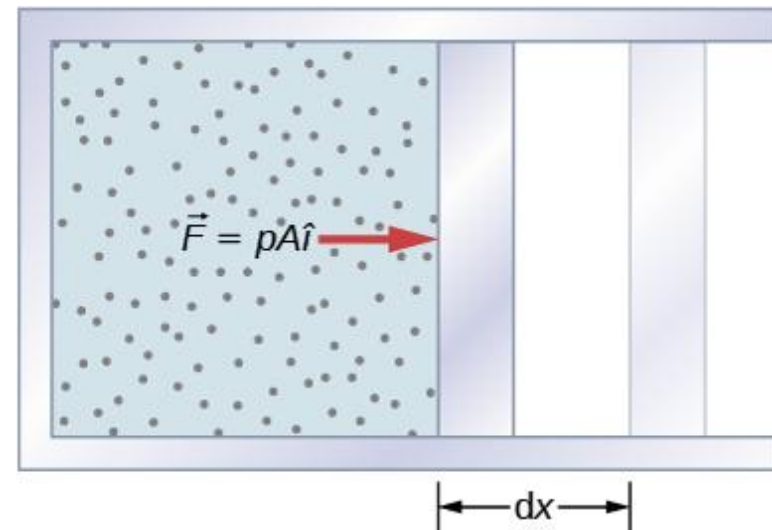
- Gaz zamknięty w cylindrze, którego jeden z końców zaopatrzony jest w tłok.
- Kiedy gaz rozszerza się i wypycha tłok, wywiera siłę na danym odcinku i wykonuje pracę na tłoku.
- Kiedy przesuwany do wnętrza cylindra tłok ściska gaz, praca również jest wykonywana, ale w tym przypadku na gazie.
- Ta całka ma sens tylko dla procesu kwazistatycznego, co oznacza, że proces zachodzi nieskończenie małymi krokami, utrzymując układ w stanie równowagi termicznej

$$dW = pAdx$$

$$dV = Adx$$

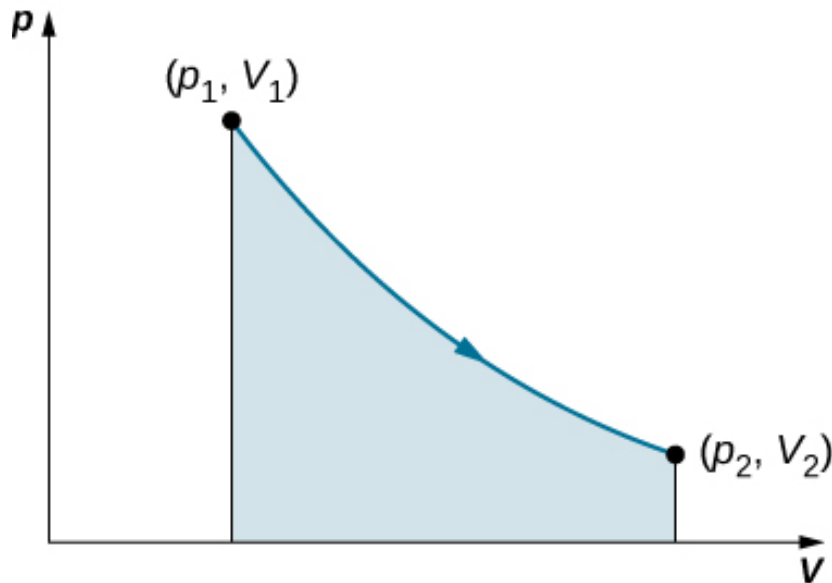
$$dW = pdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



Praca, ciepło i energia wewnętrzna

- Jeżeli układ wykonuje pracę (rozprężanie gazu), to praca ma znak dodatni.
- Jeżeli nad układem jest wykonana praca (sprężanie gazu), to praca ma znak ujemny.



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV$$

gdy temperatura pozostaje stała

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Praca, ciepło i energia wewnętrzna

- Energia wewnętrzna jednoatomowego gazu doskonałego zależy jedynie od energii kinetycznej ruchu postępowego i wynosi

$$U = \sum_i \overline{E_{ki}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \overline{v_i^2}$$

lub

$$U = nN_A \cdot \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} nRT$$

gdzie n jest liczbą moli.

Pierwsza zasada termodynamiki

- Z każdym stanem równowagowym układu związana jest jego energia wewnętrzna U . Zmiana U dla każdego przejścia między dwoma stanami równowagi wyraża się jako

$$\Delta U = Q - W$$

gdzie Q to ciepło wymieniane przez układ, a W – praca wykonywana przez układ lub nad nim.

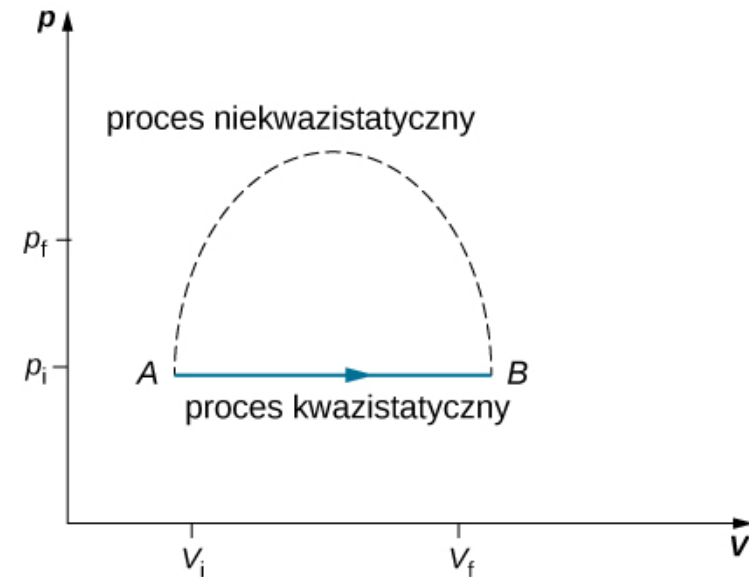
Termodynamiczna konwencja znakowa dla ciepła i pracy

Proces	Konwencja
Ciepło dostarczane do układu	$Q > 0\text{J}$
Ciepło odbierane od układu	$Q < 0\text{J}$
Praca wykonywana przez układ	$W > 0\text{J}$
Praca wykonywana nad układem	$W < 0\text{J}$

- Pierwsza zasada termodynamiki jest sformułowaniem zasady zachowania energii.
- Mówi nam ona, że układ termodynamiczny może wymieniać energię ze swoim otoczeniem poprzez przekazywanie ciepła lub wykonywanie pracy.

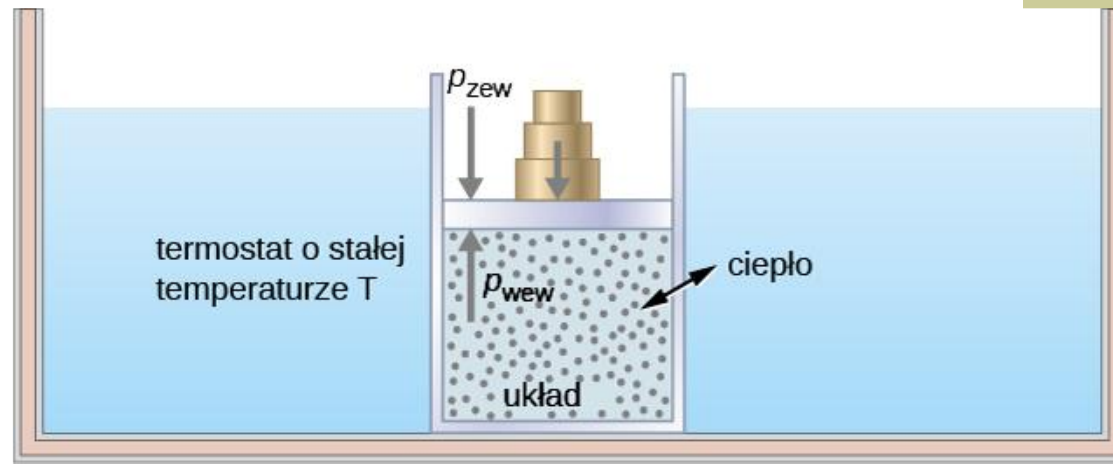
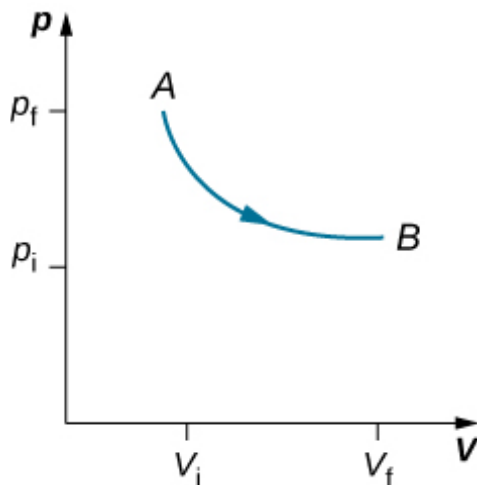
Procesy kwazistatyczne i niekwazistatyczne

- Proces kwazistatyczny to taki idealny lub wymyślony proces, w którym zmiana stanu zachodzi nieskończenie powoli, tak że w każdej chwili możemy uznać, iż układ znajduje się w równowagowym stanie termodynamicznym ze sobą i swoim środowiskiem.
- Procesy kwazistatyczne zachodzą na tyle wolno, że układ pozostaje w równowagowym stanie termodynamicznym w każdej chwili, mimo że zmienia się w czasie.
- Procesy kwazistatyczne nie mogą być tak naprawdę eksperymentalnie zrealizowane dla jakiejkolwiek skończonej zmiany układu, czyli wszystkie procesy zachodzące w przyrodzie są niekwazistatyczne.



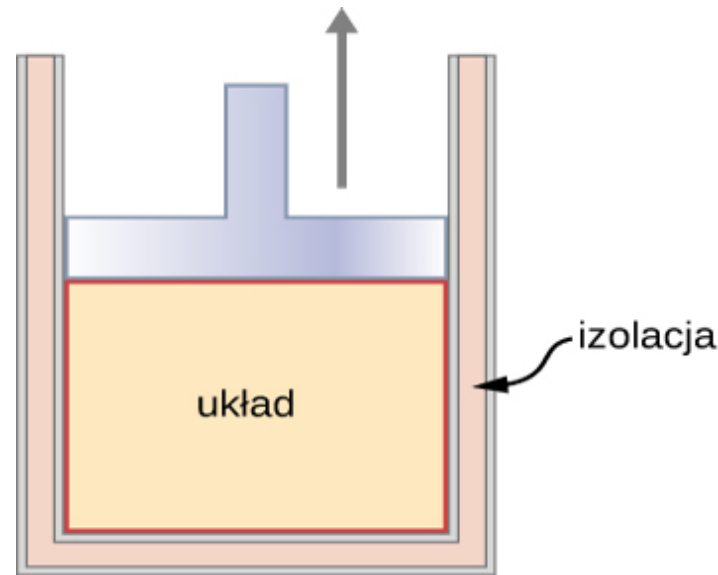
Procesy izotermiczne

- Proces izotermiczny jest zmianą stanu układu przy stałej temperaturze.
- Proces ten możemy osiągnąć poprzez utrzymywanie układu w stanie równowagi termicznej za pomocą dużego termostatu.
- Kiedy obciążniki zostaną usunięte spowoduje to podnoszenie się tłoka, co prowadzi do wzrostu objętości układu.
- Rozszerzanie się gazu ochładza go do niższej temperatury.
- Powoduje to przepływ ciepła z termostatu aż do wyrównania się temperatur.
- Jeśli obciążniki są usuwane nieskończenie małymi krokami, ciśnienie układu będzie spadać nieskończenie wolno. Tym oto sposobem proces izotermiczny może być przeprowadzony kwazistatycznie.



Procesy adiabatyczne

- W procesie adiabatycznym układ jest oddzielony od swojego środowiska.
- Dlatego ciepło nie może przepływać do układu ani z niego wypływać.
- Proces adiabatyczny może być przeprowadzony zarówno kwazistatycznie jak i niekwazistatycznie.
- Kiedy układ się rozszerza adiabatycznie, musi wykonywać pracę nad otoczeniem, a więc jego energia musi spadać, co znajduje odbicie w spadającej temperaturze układu.
- Rozszerzanie adiabatyczne prowadzi do obniżenia temperatury, natomiast sprężanie adiabatyczne prowadzi do jej wzrostu.



Procesy kołowe

- Mówimy, że układ przechodzi proces kołowy zwany też cyklem, jeśli końcowy stan układu jest taki sam jak początkowy.

$$\Delta U = 0J$$

- Kiedy do procesu kołowego zastosujemy pierwszą zasadę termodynamiki, otrzymamy prosty związek między ciepłem dodanym do układu a pracą wykonaną przez układ podczas cyklu

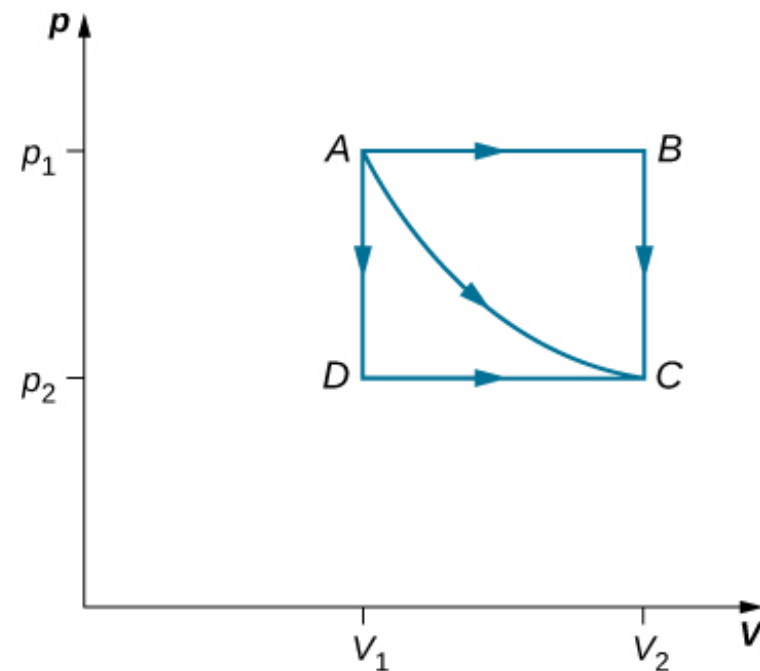
$$Q = W \text{ (proces kołowy)}$$

- Procesy termodynamiczne dzielimy również ze względu na to, czy są odwracalne, czy nie.
- Proces odwracalny to taki, którego drogę można odwrócić w wyniku małych zmian zmiennych termodynamicznych.
- Taki proces musi więc być kwazistatyczny.
- Proces kwazistatyczny niekoniecznie jest odwracalny.

Procesy izobaryczne i izochoryczne

- Rozprężanie izotermiczne (A-C), może być zrealizowane także w inny sposób – w procesach A-B i B-C.
- Gaz o ciśnieniu p_1 najpierw rozszerza się **izobarycznie** (ciśnienie stałe) i kwazistatycznie z V_1 do V_2 , po czym ochładza się kwazistatycznie przy stałej objętości V_2 (**izochorycznie**), aż jego ciśnienie spadnie do p_2 .

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_1(V_2 - V_1)$$



Proces adiabatyczny

- Można pokazać, że dla gazu doskonałego

$$C_p = C_V + R$$

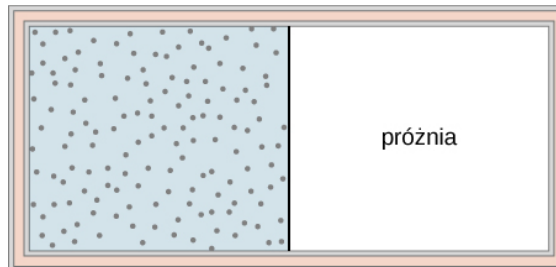
Molowe pojemności cieplne rozrzedzonych gazów doskonałych

Rodzaj cząsteczek	Gaz	C_p (J / (mol K))	C_V (J / (mol K))	$C_p - C_V$ (J / (mol K))
Jednoatomowa	Doskonały	$\frac{5}{2}R = 20,79$	$\frac{3}{2}R = 12,47$	$R = 8,31$
Dwuatomowa	Doskonały	$\frac{7}{2}R = 29,10$	$\frac{5}{2}R = 20,79$	$R = 8,31$
Wieloatomowa	Doskonały	$4R = 33,26$	$3R = 24,94$	$R = 8,31$

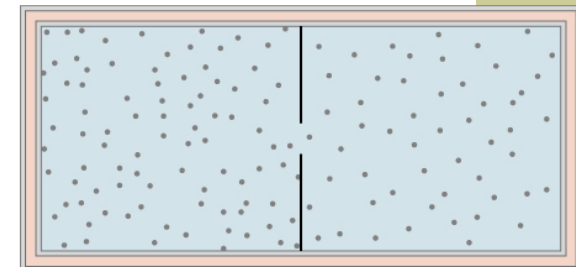
- Pojemności cieplne gazów rzeczywistych są nieco wyższe niż te przewidziane przez wyrażenia na C_p i C_V - vibracje cząsteczek wieloatomowych mają znaczący wpływ na pojemność cieplną, nawet w temperaturze pokojowej.

Proces adiabatyczny

- Podczas adiabatycznego sprężania gazu doskonałego ($Q = 0$) praca jest wykonywana na gazie i jego temperatura wzrasta.
- Podczas adiabatycznego rozprężania to gaz wykonuje pracę i jego temperatura spada.
- Sprężania adiabatyczne w rzeczywistości występują np. w cylindrach samochodu, gdzie sprężanie mieszanki paliwowo-powietrznej zachodzi tak szybko, że mieszanka nie ma czasu na wymianę ciepła ze swoim otoczeniem.
- Inny interesujący proces adiabatyczny to rozprężanie swobodne gazu.
- Kiedy membrana zostanie przekłuta, gaz zacznie gwałtownie przechodzić do pustej komory zbiornika, gdzie będzie się swobodnie rozprężać.
- Ponieważ gaz rozpręża się „do próżni”, nie wykonuje pracy ($\Delta U = 0$).
- Rozprężanie jest adiabatyczne, ponieważ zbiornik jest izolowany termicznie.



początkowy stan równowagowy



końcowy stan równowagowy

Proces adiabatyczny

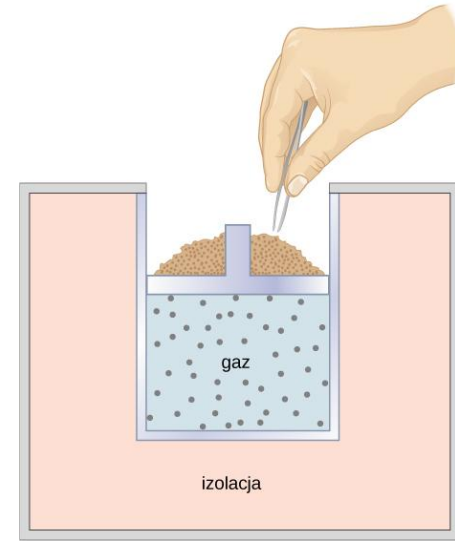
- Kwazistatyczne rozprężanie adiabatyczne gazu doskonałego jest pokazane poniżej - izolowany cylinder zawiera 1 mol gazu doskonałego.
- Gaz rozpręża się kwazistatycznie na skutek usuwania pojedynczych ziarenek piasku z góry tłoka.
- Stosując się do warunków eksperymentu i korzystając z I zasady termodynamiki, dostajemy

$$C_V V dp + (C_V + R)p dV = 0 J$$

$$C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} = 0 J$$

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V}$$



Proces adiabatyczny

- Dla gazu doskonałego w kwazistatycznym procesie adiabatycznym dostajemy więc

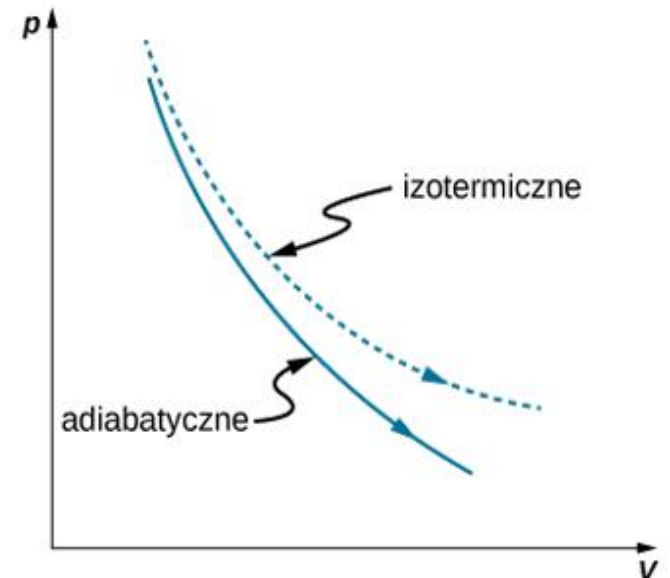
$$pV^{\kappa} = \text{const}$$

- lub

$$p^{1-\kappa} T^{\kappa} = \text{const}$$

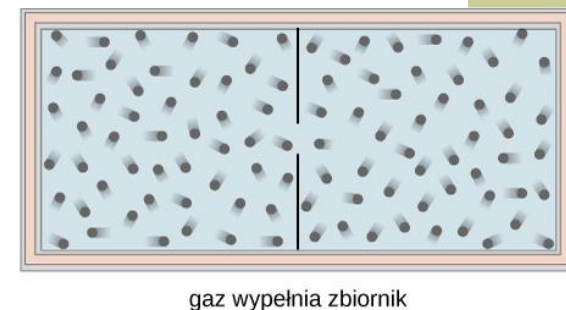
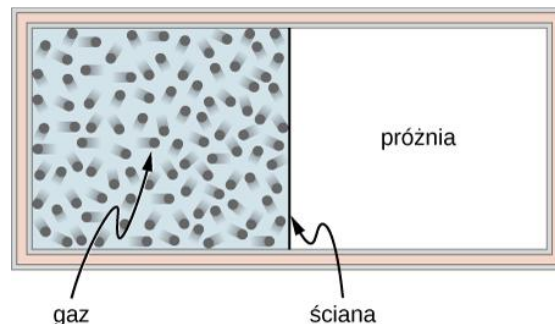
- czy

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}$$



Procesy odwracalne i nieodwracalne

- Proces odwracalny to taki proces, po zejściu którego układ i środowisko mogą powrócić do stanu początkowego, idąc wstecz po drodze termodynamicznej procesu.
- Warunkiem koniecznym dla procesu odwracalnego jest kwazistatyczność.
- Zauważmy, że dość łatwo jest przywrócić początkowy stan układu; znacznie trudniejsze jest jednocześnie odtworzenie pierwotnego stanu otoczenia.
- Proces odwracalny to w rzeczywistości proces idealny, który rzadko kiedy zachodzi.
- Możemy sprawić, że niektóre procesy będą zbliżone do odwracalnych i wykorzystać te procesy odwracalne jako punkt odniesienia.



Druga zasada termodynamiki

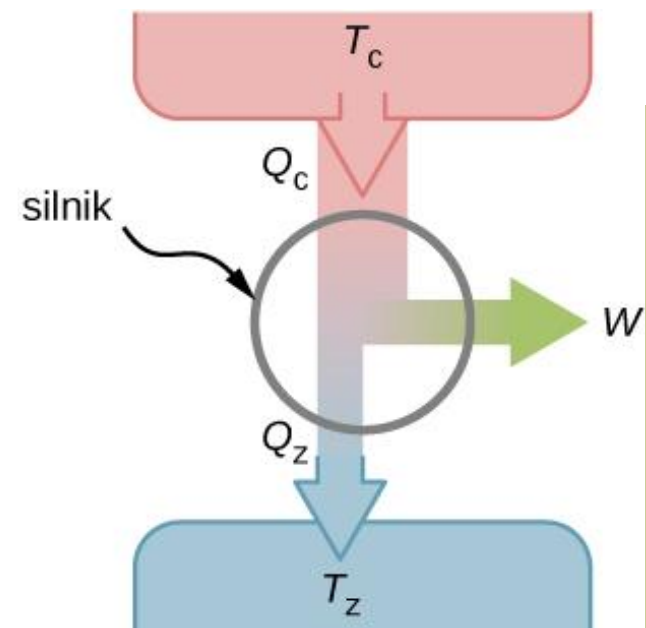
- Z własnego doświadczenia wiemy, że ciepło przepływa z cieplejszego ciała do zimniejszego.
- Podsumowując: ciepło nigdy nie przepływa spontanicznie z ciała zimniejszego do cieplejszego, co określa **druga zasada termodynamiki** (sformułowanie Clausiusa).
- Powyższe stwierdzenie jest jednym z kilku sposobów sformułowania drugiej zasady termodynamiki.
- Zarówno procesy izotermiczne, jak i adiabatyczne (diagramy pV), są w zasadzie odwracalne, gdyż układ jest zawsze w stanie równowagowym i może się poruszać w przód i w tył wzdłuż podanych krzywych.

Proces	Stała wielkość i wynikający fakt
Izobaryczny	Stałe ciśnienie $W = p\Delta V$
Izochoryczny	Stała objętość $W = 0J$
Izotermiczny	Stała temperatura $\Delta T = 0K$
Adiabatyczny	Nie ma przepływu ciepła $Q = 0J$

Silniki cieplne

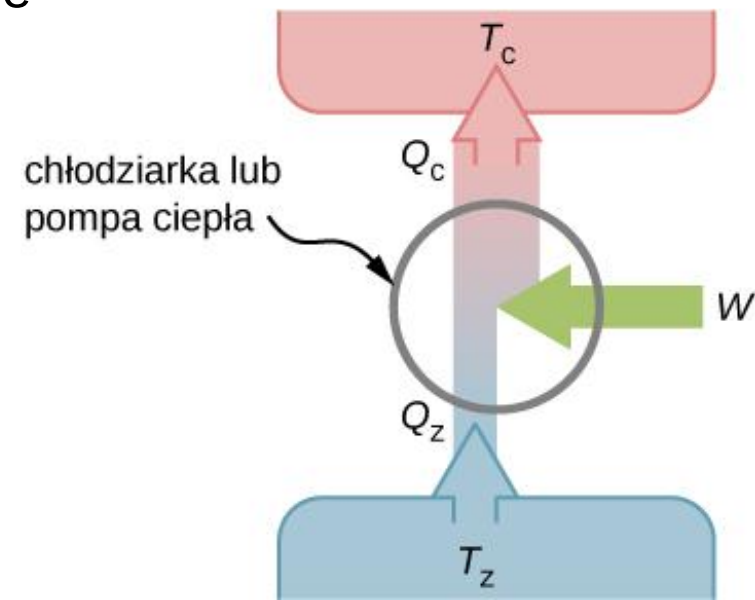
- Silnik cieplny to urządzenie, które pobiera ciepło ze źródła i zamienia je w energię mechaniczną, używaną następnie do różnych celów.
- Dobrym przykładem jest silnik parowy w lokomotywie, w którym zachodzi przemiana energii cieplnej na mechaniczną, potrzebną do napędzania pociągu.
- Silnik (w zasadzie odwracalny):
 - pobiera ciepło Q_c ze źródła ciepła (ciepłego rezerwuaru) o temperaturze T_c ,
 - używa części tej energii do wykonania pracy użytecznej W ,
 - a następnie oddaje pozostałą energię w formie ciepła Q_z do chłodnicy (zimnego rezerwuaru) o temperaturze T_z .
- Sprawność silnika:

$$e = \frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{Q_z}{Q_c}$$



Chłodziarki i pompy ciepła

- Są także specjalne typy silników cieplnych, które działają w odwrotnym kierunku.
 - Przykładami takich silników są chłodziarka i pompa ciepła.
 - W przypadku chłodziarki ciepło jest pobierane z zimnego rezerwuaru, a w przypadku pompy ciepła dostarczane do ciepłego rezerwuaru.
 - Chłodziarka (lub pompa ciepła) pobiera ciepło Q_z z zimnego rezerwuaru o temperaturze T_z , oddaje ciepło Q_c do ciepłego rezerwuaru o temperaturze T_c , a praca wykonywana na czynniku roboczym silnika to W .
 - W przypadku lodówki ciepło jest odbierane z żywności wewnątrz lodówki i następnie przekazywane do otoczenia.
- Praca potrzebna do działania lodówki, wykonywana jest przez silniczek przemieszczający czynnik chłodzący.



Chłodziarki i pompy ciepła

- Sprawność lub współczynnik wydajności K_{ch} urządzenia chłodniczego to stosunek ciepła usuniętego z ciepłego rezerwuaru do pracy wykonanej przez czynnik roboczy w jednym cyklu pracy

$$K_{ch} = \frac{Q_z}{W} = \frac{Q_z}{Q_c - Q_z}$$

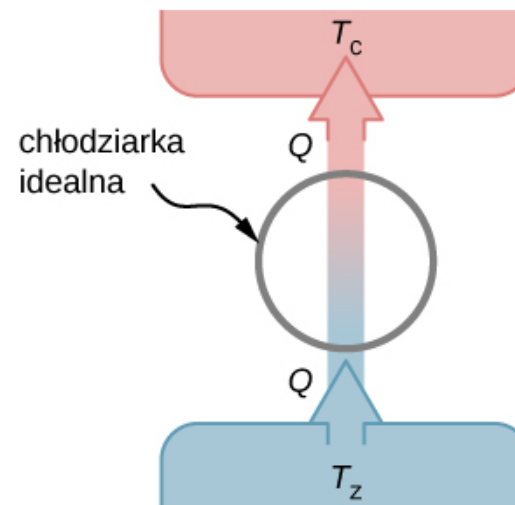
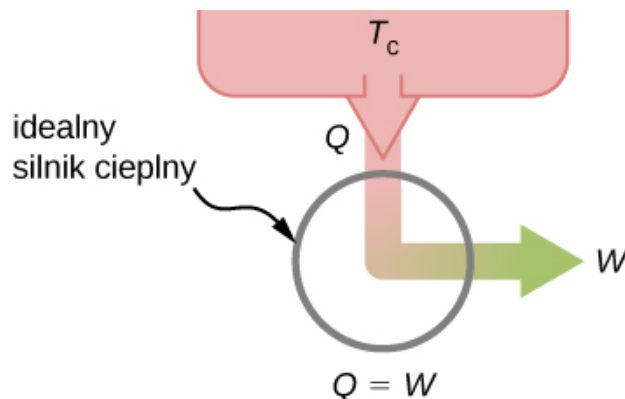
- Z kolei sprawność lub współczynnik wydajności K_p pompy ciepła to stosunek dostarczonego ciepła do pracy wykonanej przez czynnik roboczy w jednym cyklu i wynosi

$$K_p = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_z}$$

Chłodziarki i pompy ciepła

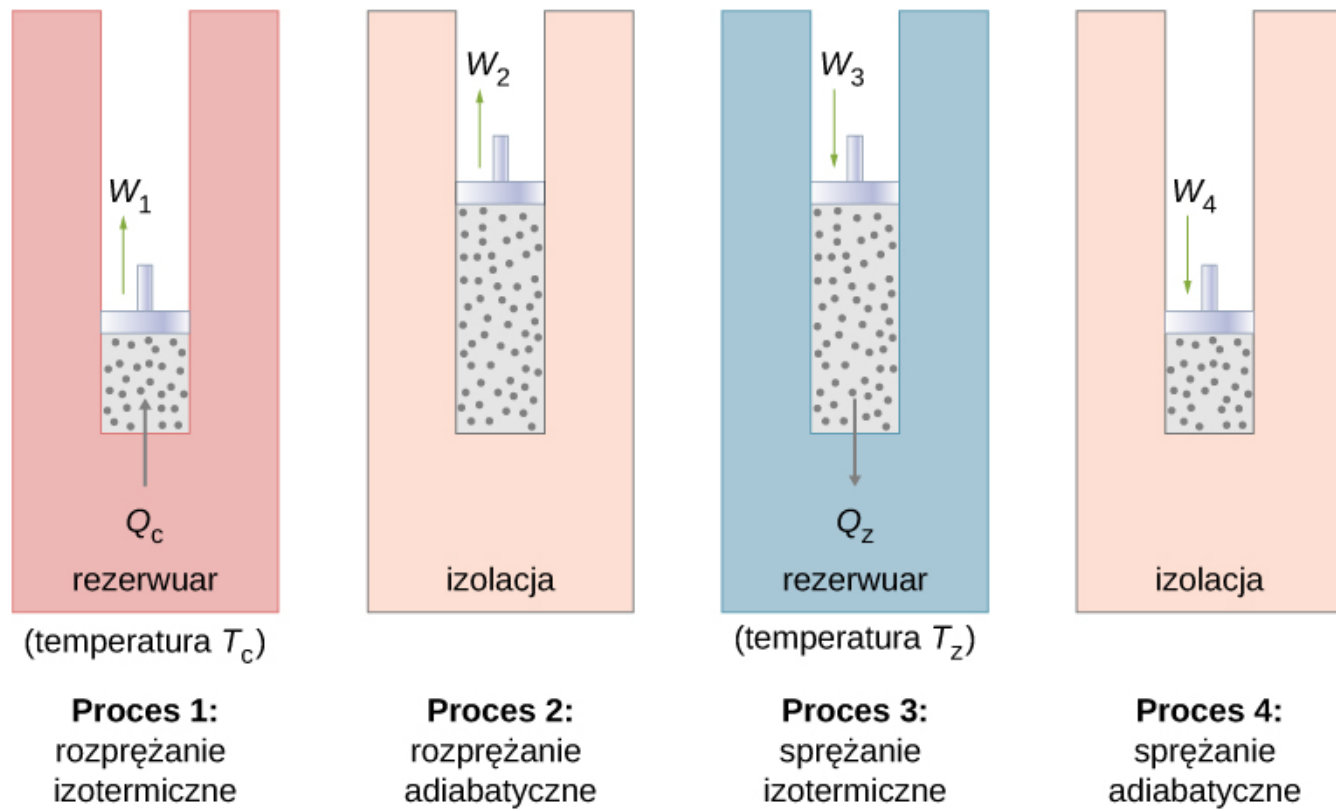
Druga zasada termodynamiki (sformułowanie Kelvina)

- Niemożliwe jest przekształcenie ciepła z pojedynczego źródła w pracę bez żadnego efektu ubocznego.
- Sformułowanie Kelvina nawiązuje do znanego problemu inżynierskiego. Pomimo rozwoju technologicznego nie jesteśmy w stanie skonstruować silnika cieplnego o stuprocentowej sprawności.
- Pierwsza zasada termodynamiki nie wyklucza możliwości skonstruowania silnika idealnego.
- Druga stwierdza, że jest to niemożliwe.



Cykl Carnota

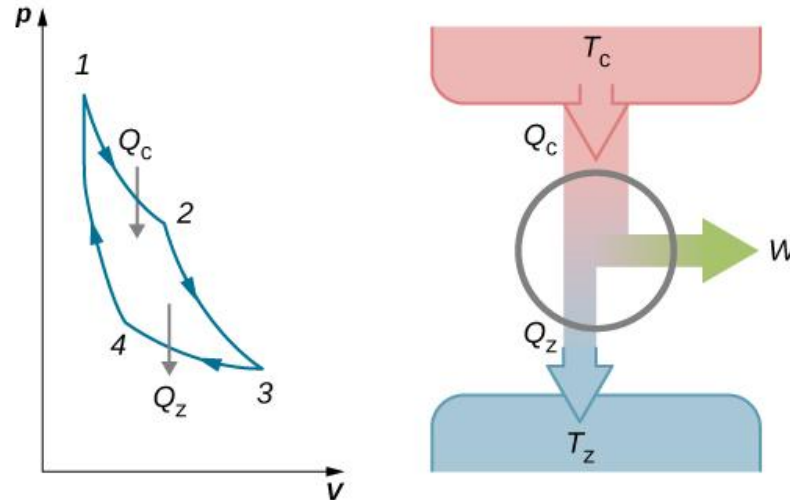
- Sadi Carnot zaproponował hipotetyczny cykl pracy, posiadający największą możliwą sprawność między danymi rezerwuarami.
- Cykl ten znany jest teraz jako cykl Carnota.
- Silnik oparty na tym cyklu określa się silnikiem Carnota.
- Jeśli czynnikiem roboczym jest gaz doskonały, to:



Cykl Carnota

- Jeśli czynnikiem roboczym jest gaz doskonały, to
 - *rozprężanie izotermiczne*. Gaz znajduje się w termicznym kontakcie z ciepłym rezerwuarem o temperaturze T_c i pobiera ciepło Q_c z tego rezerwuaru. Gaz rozpręża się izotermicznie, wykonując przy tym pracę W_1
 - *rozprężanie adiabatyczne*. Gaz jest izolowany i może kontynuować rozprężanie, wykonując przy tym pracę W_2 . Rozprężanie jest adiabatyczne, więc temperatura gazu spada, w tym przypadku od T_c do T_z .
 - *sprężanie izotermiczne*. Gaz jest w kontakcie termicznym z zimnym rezerwuarem o temperaturze T_z i ulega sprężaniu izotermicznemu. Podczas tego procesu praca W_3 wykonywana jest na gazie i oddaje on Q_z ciepła do zimnego rezerwuaru.
 - *sprężanie adiabatyczne*. Gaz jest izolowany termicznie i wraca do swego stanu początkowego w wyniku sprężania. W tym procesie praca W_4 wykonywana jest na gazie. Sprężanie jest adiabatyczne, dlatego temperatura gazu wzrasta, tym razem od T_z do T_c .

Cykl Carnota



- Całkowita praca wykonywana przez gaz w silniku Carnota jest dana przez

$$W = W_1 + W_2 - W_3 - W_4$$

$$W = Q_c - Q_z$$

- Sprawność silnika Carnota, w którym czynnikiem roboczym jest gaz doskonały

$$e = 1 - \frac{T_z}{T_c}$$

Cykl Carnota

- Można stwierdzić, że zgodnie z drugą zasadą termodynamiki: Wszystkie silniki z obiegiem odwracalnym mają tę samą sprawność.
- Wszystkie silniki rzeczywiste, działające między dwoma tymi samymi rezerwuarami, mają mniejszą sprawność niż silniki z obiegiem odwracalnym, działające między tymi samymi dwoma rezerwuarami,

- **Twierdzenie Carnota**

Nie istnieje silnik pracujący między dwoma rezerwuarami o stałych temperaturach, który miałby większą sprawność od silnika odwracalnego, działającego między tymi samymi rezerwuarami.

Entropia

- Drugą zasadę termodynamiki najlepiej można sformułować na podstawie zmiany entropii, oznaczanej symbolem S .
- Entropia, tak jak energia wewnętrzna, jest funkcją stanu.
- Czyli że zmiana entropii jest niezależna od drogi termodynamicznej między dwoma stanami i zależy jedynie od zmiennych termodynamicznych tych dwóch stanów.
- Rozważmy najpierw zmianę entropii ΔS układu podczas procesu odwracalnego przy stałej temperaturze.
- W tym przypadku zmiana entropii układu dana jest wzorem

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

- lub, gdy temperatura się zmienia

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Entropia

- Można pokazać, że na początku i na końcu cyklu entropia silnika Carnota jest taka sama.
- Zależność tę można uogólnić dla innych przypadków: zmiana entropii układu ulegającego pełnemu cyklowi procesu odwracalnego jest zerowa.
- Wyrażenie to można zapisać matematycznie jako

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

Druga zasada termodynamiki (z użyciem entropii)

- Entropia układu zamkniętego nigdy nie maleje.

Dziękuję za uwagę!