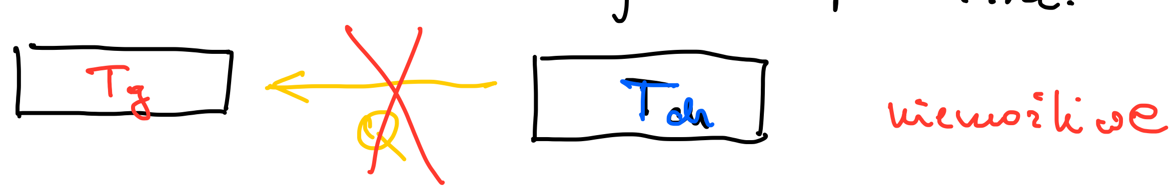
Koło olimpijskie – klasa III 12.12.2020

#7 Termodynamika fenomenologiczna

II zasada termodynamiki

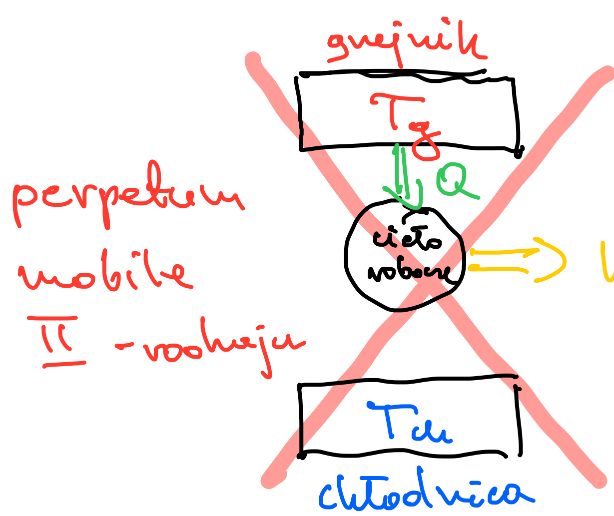
* Zasada Clausiusa (ZC)

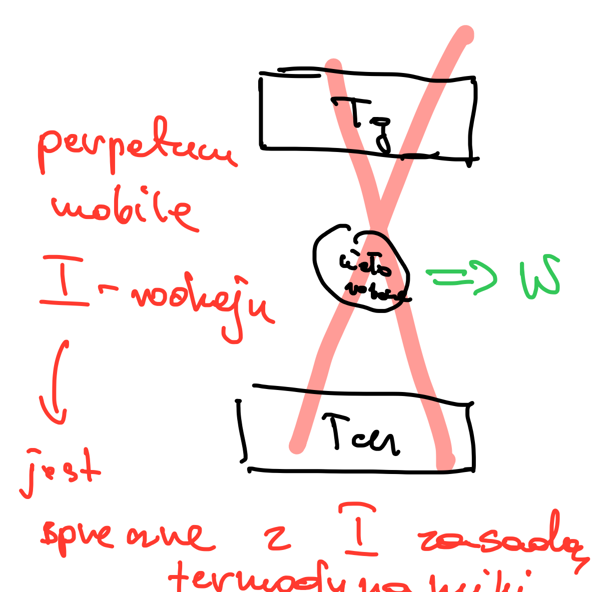
Nie istnieje pompa cieplna, której działania jedynym efektem jest przekazanie pewnej ilości ciepła od ciała o mniejszej temperaturze do ciała o większej temperaturze.



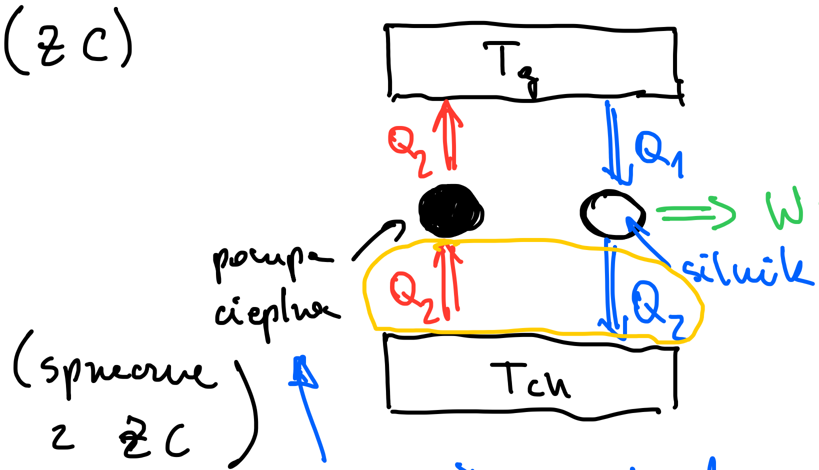
* Zasada Kelvina (ZK)

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

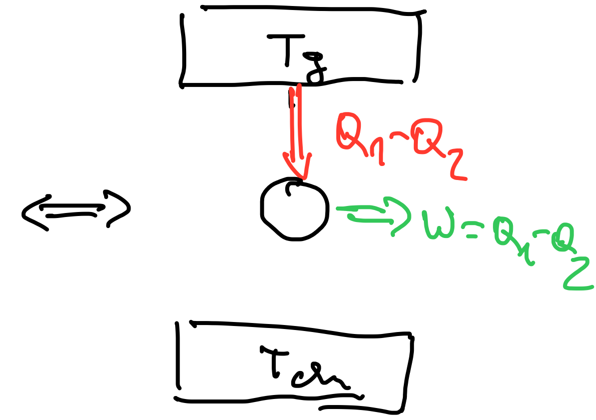




(ZK) ⇒ (ZC)



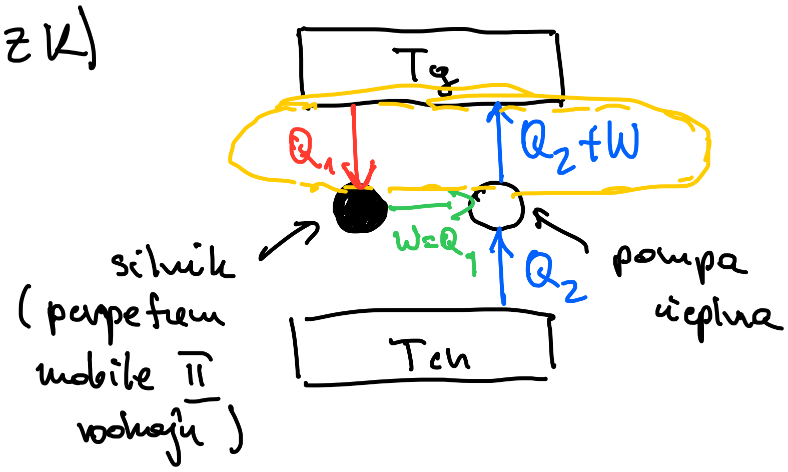
⟺



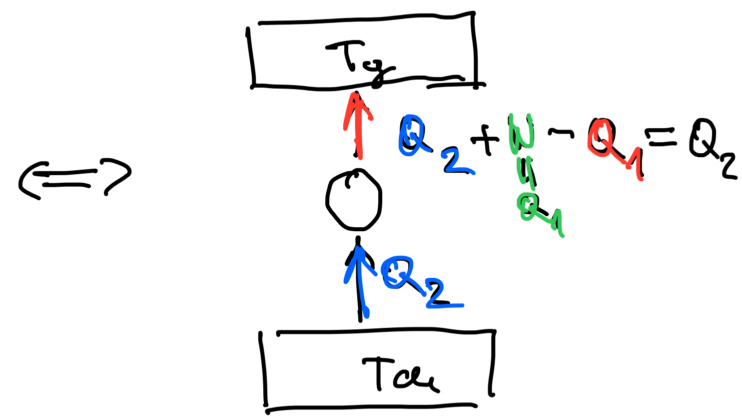
wynika stąd, że nie może działać tak ta pompa cieplna

wiemy, że to jest nieprawda

(ZC) ⇒ (ZK)



⟺



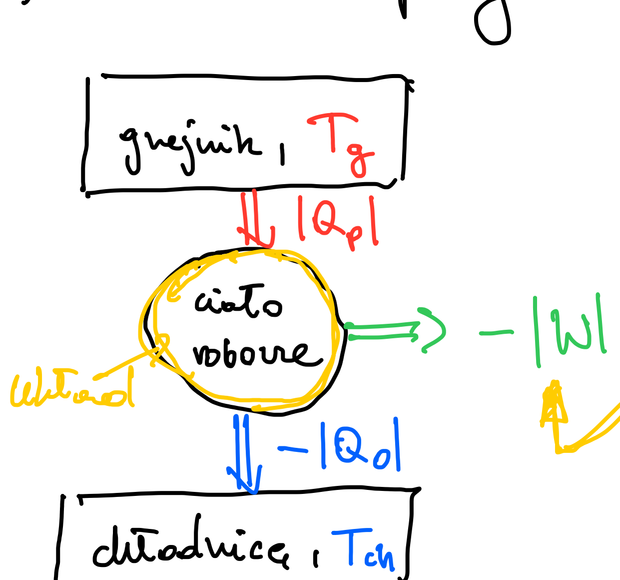
sprzeczne z zasadą Clausiusa

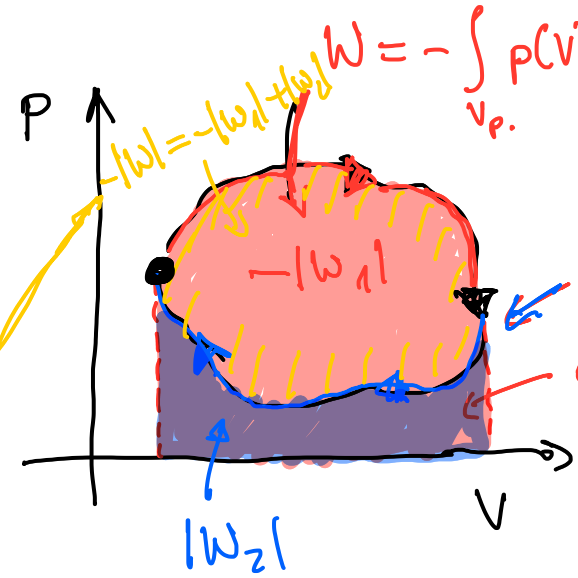
Wynika stąd, że takie perpetuum mobile II rodzaju jest niedozwolone.

(zasada Clausiusa) ⟺ (zasada Kelvina)

Maszyny cieplne

1°) Silnik cieplny





$$W = -\int_{V_p}^{V_k} p(V)\,dV$$

$dV > 0$ (praca jest oddawana do otoczenia)

$dV < 0$ (praca jest wykonywana przez otoczenie)

energia oddana do otoczenia w postaci pracy

$$0=\oint dU = \underbrace{-\oint p(V)\,dV}_{-|W|} + \underbrace{\oint dQ}_{|Q_p|-|Q_o|} = -|W| + |Q_p| - |Q_o| = 0$$

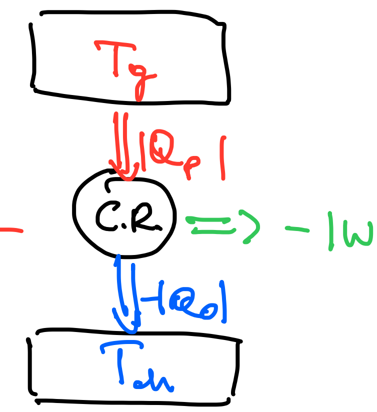
jest to funkcję stanu

całka po jednym cyklu

$$\Rightarrow |W| = |Q_p| - |Q_o|$$

Sprawność silnika:

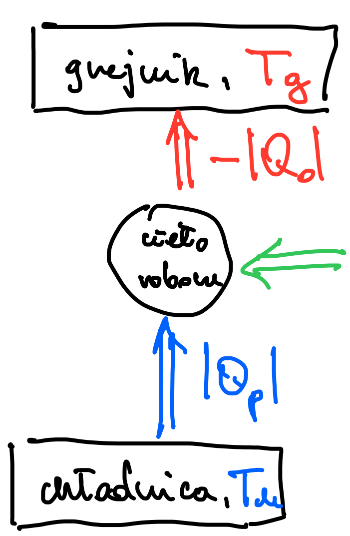
$$\eta_{silnika} = \frac{\text{„zysk"}}{\text{„koszt"}} = \frac{|W|}{|Q_p|} = 1 - \frac{|Q_o|}{|Q_p|} < 1$$

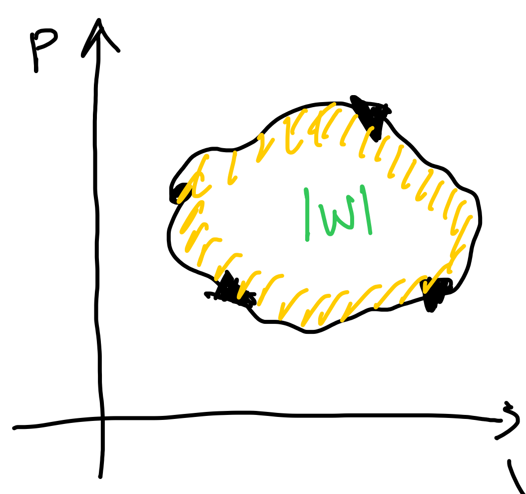


$|Q_p| = |Q_g|$

$|Q_o| = |Q_{ch}|$

2°) Lodówka





$$0=\oint dU = \underbrace{-\oint p(V)\,dV}_{|W|} + \underbrace{\oint dQ}_{|Q_p|-|Q_o|} = |W| + |Q_p| - |Q_o| = 0$$

$$\Rightarrow |W| = |Q_o| - |Q_p|$$

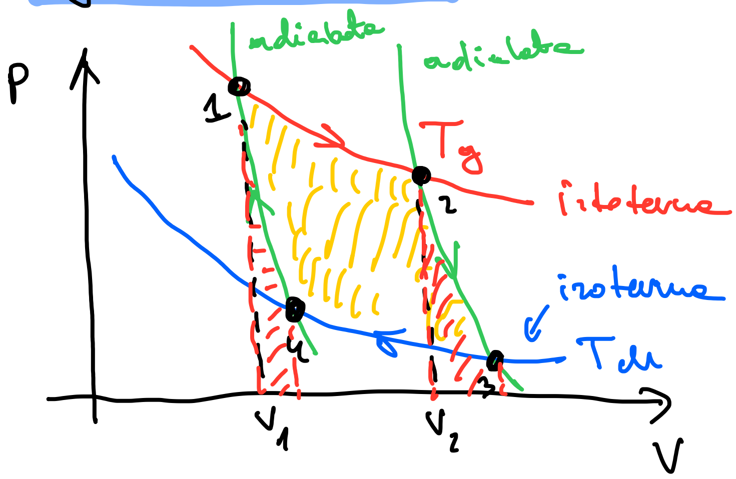
$$\eta_{lodówki} = \frac{\text{„zysk"}}{\text{„koszt"}} = \frac{|Q_p|}{|W|} = \frac{|Q_p|}{|Q_o|-|Q_p|} = \left(\frac{|Q_o|}{|Q_p|} - 1\right)^{-1}$$

3°) Pompa cieplna = lodówka

$|Q_p| = |Q_{ch}|$, $|Q_o| = |Q_g|$

$$\eta_{pompa\ cieplna} = \frac{\text{„zysk"}}{\text{„koszt"}} = \frac{|Q_o|}{|W|} = \frac{|Q_o|}{|Q_o|-|Q_p|} = \left(1 - \frac{|Q_o|}{|Q_p|}\right)^{-1}$$

Cykl Carnota



Gaz doskonały = ciało robocze.
(jednoatomowy $c_V = \frac{3}{2}R$)

• $1 \to 2$: izoterma $T = T_g$

$$\Delta U_{1\to 2} = 0 \Rightarrow Q_{1\to 2} = -W_{1\to 2}$$

bo $\Delta T = 0$

objętość rośnie, więc $W_{1\to 2} < 0$

$Q_{1\to 2} > 0$ – ciepło pobierane

$|Q_{1\to 2}| = |Q_p|$

$$W_{1\to 2} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,dV = -nRT_g \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_g \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) =$$

$p(V) = \frac{nRT_g}{V}$

$$= nRT_g \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$Q_{1\to 2} = -nRT_g \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

• $2 \to 3$: adiabata $Q_{2\to 3} = 0$

$$\Delta U_{2\to 3} = W_{2\to 3} = n c_V \Delta T = n c_V (T_{ch} - T_g) < 0$$

• $3 \to 4$: izoterma $T = T_{ch}$

$$\Delta U_{3\to 4} = 0, \text{ bo } \Delta T = 0 \Rightarrow W_{3\to 4} = -Q_{3\to 4}$$

objętość maleje, czyli $W_{3\to 4} > 0 \Rightarrow Q_{3\to 4} < 0$

ciepło jest oddawane

$|Q_{3\to 4}| = |Q_o|$

$$W_{3\to 4} = -\int_{V_3}^{V_4} p(V)\,dV = nRT_{ch} \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$|Q_{3\to 4}| =$
$= nRT_{ch} \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$

•) 4→1: adiabata $\quad Q_{4\to 1} = 0$

$$\Delta U_{4\to 1} = W_{4\to 1} = n c_v (T_g - T_{ch}) = -n c_v (T_{ch} - T_g)$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{|Q_o|}{|Q_p|} = 1 - \frac{+\cancel{n}R T_{ch} \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{-\cancel{n}R T_g \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)} = 1 - \frac{T_{ch}}{T_g}$$

$$p_1 V_1^{\varkappa} = p_4 V_4^{\varkappa} \qquad\qquad pV = nRT$$

$$p_2 V_2^{\varkappa} = p_3 V_3^{\varkappa}$$

$$p_1 V_1 = nRT_g = p_2 V_2$$

$$p_4 V_4 = nRT_{ch} = p_3 V_3$$

$$nRT_g V_1^{\varkappa-1} = nRT_{ch} V_4^{\varkappa-1} \Rightarrow V_1 = V_4 \left(\frac{T_{ch}}{T_g}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}}$$

$$nRT_g V_2^{\varkappa-1} = nRT_{ch} V_3^{\varkappa-1} \Rightarrow V_2 = V_3 \left(\frac{T_{ch}}{T_g}\right)^{1/\varkappa-1}$$

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

$$\frac{|Q_o|}{|Q_p|} = \frac{|Q_{ch}|}{|Q_g|} = \frac{T_{ch}}{T_g} \Rightarrow \frac{|Q_{ch}|}{T_{ch}} = \frac{|Q_g|}{T_g}$$

1°) Istnienie entropii

Istnieje taka wielkość: $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 = \frac{Q_g}{T_g} - \frac{Q_{ch}}{T_{ch}} = 0$

Sugeruje to, że stosunek ciepła i temperatury jest pewną funkcją stanu.

f. procesu

$$dW = -p\,dV \longrightarrow dQ = T\,dS$$

f. stanu f. stanu f. procesu f. stanu f. stanu

Możemy wprowadzić entropię: $\underline{dQ = T\,dS}$ ← entropia

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$ ← prawda dla procesu odwracalnego

$$\begin{cases} \Delta S = 0 & \text{– dla procesu odwracalnego} \\ \Delta S > 0 & \text{– dla procesu nieodwracalnego} \end{cases}$$

Proces odwracalny to taki w którym zarówno stan układu jak i otoczenia mogą powrócić do stanu początkowego.

Entropia dla gazu doskonałego:

$$dU = n c_V\, dT = -p\,dV + T\,dS$$

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + \underline{\underline{\frac{p}{T}}}\, dV = n c_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

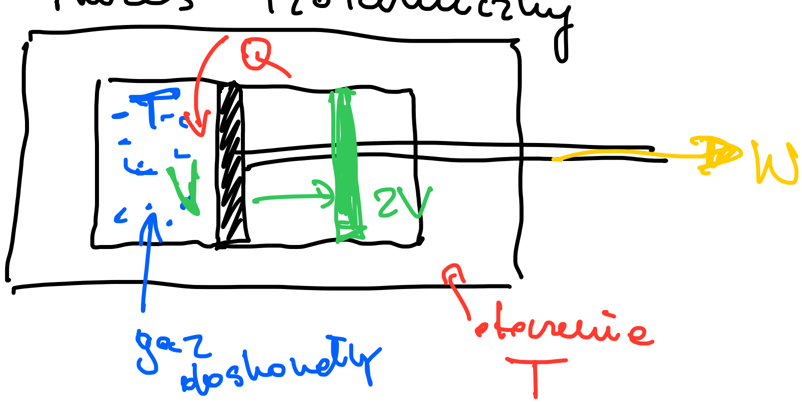
Całkujemy:

$$S(T,V) = n c_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

↖ gaz doskonały; ↖ stała całkowania

2°) Odwracalność

Proces izotermiczny



$$W = -\int_V^{2V} p(V)\,dV =$$

$$= -nRT \ln\left(\frac{2V}{V}\right) =$$

$$= -nRT \ln 2$$

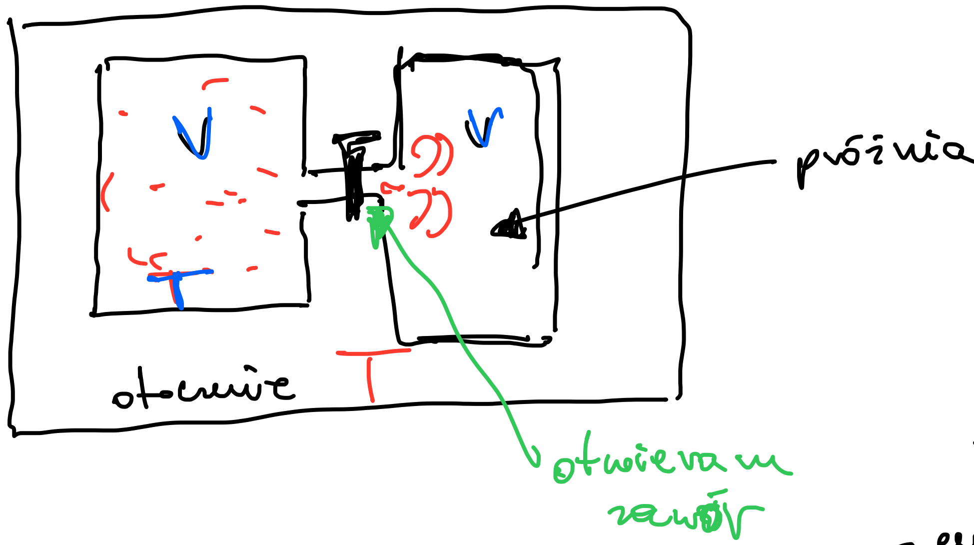
$T = \text{const}$

rozprężamy gaz kwazistatycznie przy stałej temperaturze.

$$Q = nRT \ln 2$$

$$\Delta U = 0, \text{ bo } \Delta T = 0$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta S_{\text{otoczenia}} &= -\frac{Q}{T} = -nR\ln 2 \\ \Delta S_{\text{układu}} &= \frac{Q}{T} = nR\ln 2 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta S_{\text{całości}} = 0$$



$W = 0$, bo gaz nic nie przepycha

$\Delta U = 0$, bo $\Delta T = 0$

$\Rightarrow Q = 0$

$$\Delta S_{układu} = nRT \ln 2$$

entropia jest funkcją stanu i st. końc. i początkowy gazu jest taki jak wyżej

$$\Delta S_{otoczenia} = 0$$

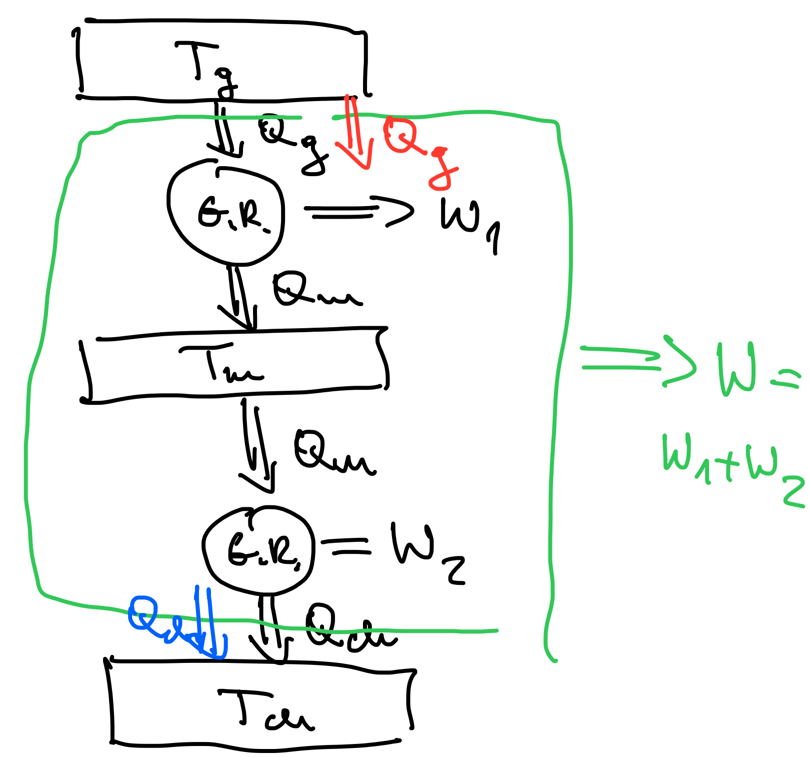
$$\Rightarrow \Delta S_{całości} = nR \ln 2 > 0$$

3°) Skala temperatur Kelvina

$$\frac{|Q_d|}{|Q_g|} = f(T_d, T_g)$$

$$\frac{|Q_m|}{|Q_g|} = f(T_m, T_g)$$

$$\frac{|Q_d|}{|Q_m|} = f(T_m, T_d)$$



$$\frac{|Q_d|}{|Q_g|} = \frac{|Q_d|}{|Q_m|} \cdot \frac{|Q_m|}{|Q_g|} \Rightarrow f(T_g, T_d) = f(T_g, T_m) \cdot f(T_m, T_d)$$

wtedy
$$f(T_g, T_d) = \frac{g(T_d)}{g(T_g)} = \frac{|Q_d|}{|Q_g|}$$

$g(T) = a \cdot T$ – monotoniczna funkcja temperatury.

Kelvin wybrał $a = 1$, wtedy T to temp. bezwzględna

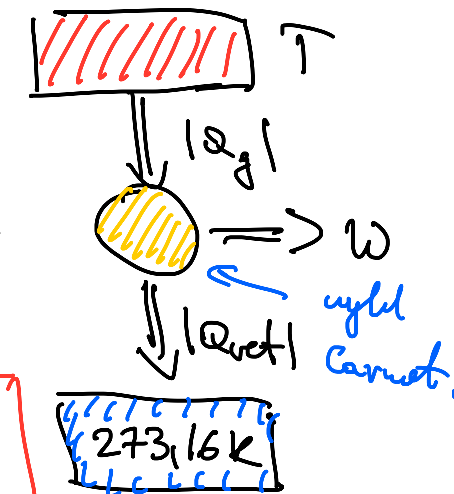
Skala Kelvina:

$$\frac{|Q_{ref}|}{|Q_g|} = \frac{273{,}16\,K}{T}$$

← temp. punktu potrójnego wody

temperatura referencyjna

Mierząc sprawność silnika Carnot dostajemy skalę temperatur Kelvina



$$\boxed{T[K] = \theta[°C]\frac{K}{°C} + 273{,}15\,K}$$