

TERMODYNAMIKA. II ZASADA TERMODYNAMIKI, SILNIKI CIEPLNE I PRZEMIANY FAZOWE

4.01.2020

II Zasada termodynamiki

Istnieje ekstensywna i addytywna funkcja stanu S zwana entropią, która jest zdefiniowana na wszystkich stanach równowagi. Entropia jest funkcją ekstensywnych parametrów opisujących układ, np. dla gazu doskonałego

$$S = S(U, V, n)$$

↑ liczba moli gazu

Entropia jest monotonicznie rosnącą funkcją energii wewnętrznej, co możemy zapisać jako

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, n = \text{const}} > 0$$

Dla układów izolowanych (także dla których $n = \text{const}$, $U = \text{const}$) zmiana entropii w procesie termodynamicznym jest dana nierównością

$$\Delta S \geq 0$$

przy czym równość zachodzi wtedy i tylko wtedy gdy proces jest odwracalny, tzn. po odwróceniu tego procesu zarówno układ jak i otoczenie powracają do stanu początkowego.

Entropia przyjmuje wartość maksymalną w stanie równowagi układu (zasada maksimum).

Z tego sformułowania II zasady termodynamiki nie korzysta się w liceum, ale pozwala ono na wyprowadzenie warunków równowagi termicznej oraz mechanicznej. Alternatywnie możemy ją zapisać jako

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} \leftarrow \begin{array}{l} \text{ciepło wymienione} \\ \text{w procesie} \end{array}$$

■ Inne sformułowania II zasady termodynamiki

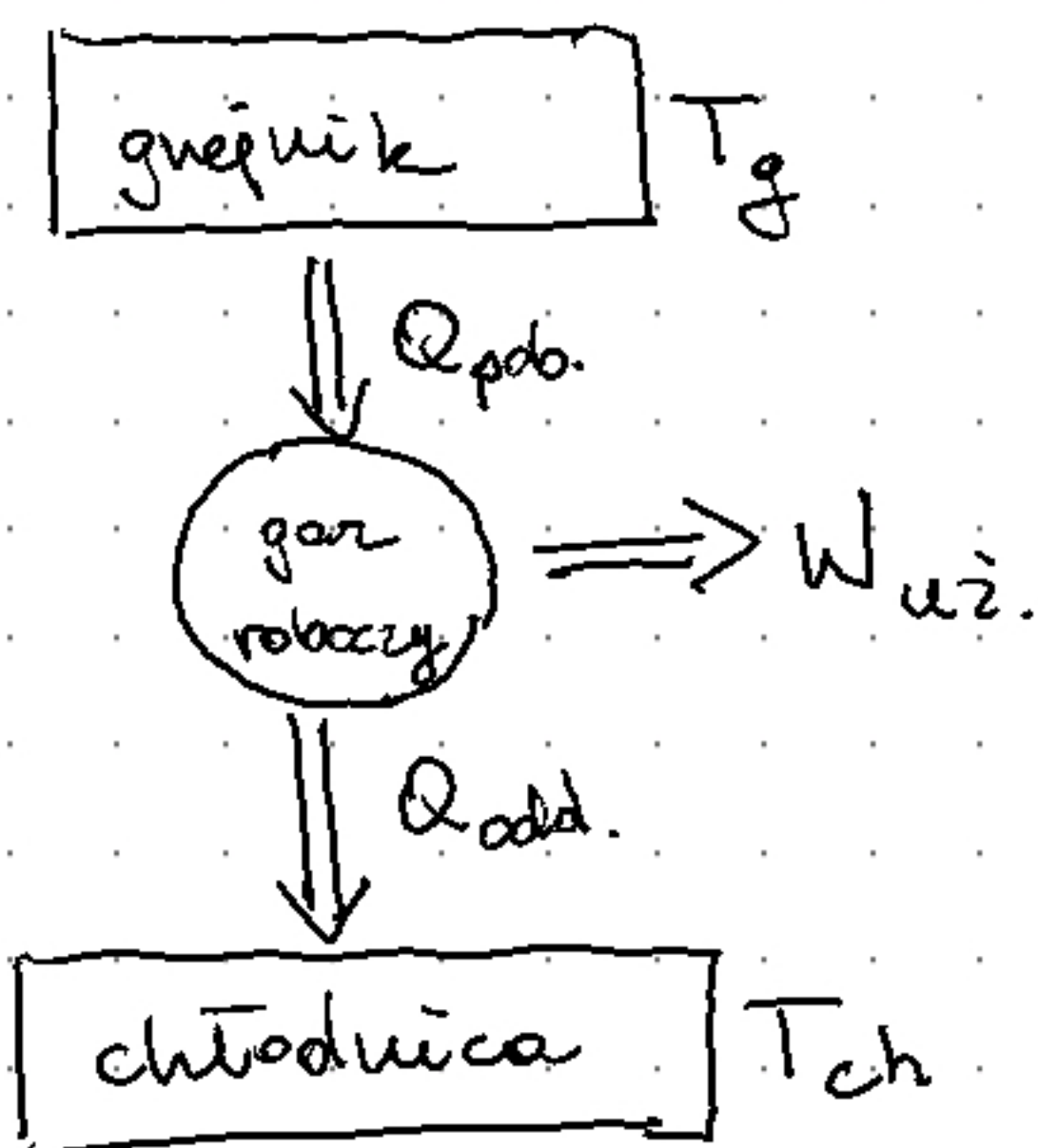
- sformułowanie Clausiusa

Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem byłoby pobranie ciepła ze zbiornika o temperaturze niższej i przekazanie go do zbiornika o temperaturze wyższej, czyli ciepło przepływa od wyższej do niższej temperatury.

- sformułowanie Kelvina

Nie jest możliwy proces, którego jedynym wynikiem byłoby pobranie ciepła i zamienienie go w równoważną ilość pracy. Nie istnieje tzw. perpetuum mobile II rodzaju.

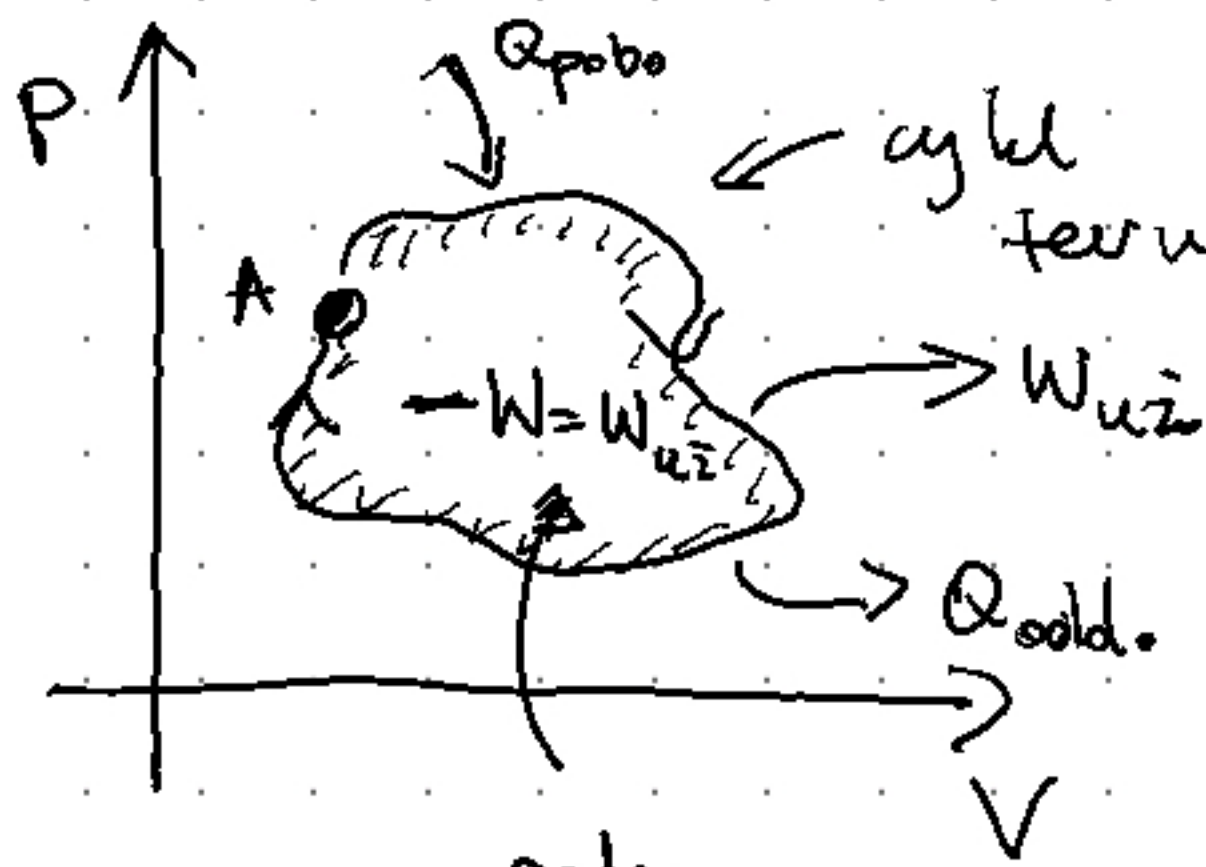
■ Silniki cieplne. Silnik Carnota



Silnik cieplny to urządzenie w którym gaz roboczy przekształca ciepło pobrane w układzie ciśnieniowo w pracę użyteczną.

Gaz roboczy pracuje w cyklu termodynamicznym,

tj. procesie którego stan początkowy oraz stan końcowy są takie same.



cykl termodynamiczny f. stałe

$$\Delta U(A \rightarrow A) = 0 = Q_{pob.} - Q_{odd.} - W_{uz.}$$

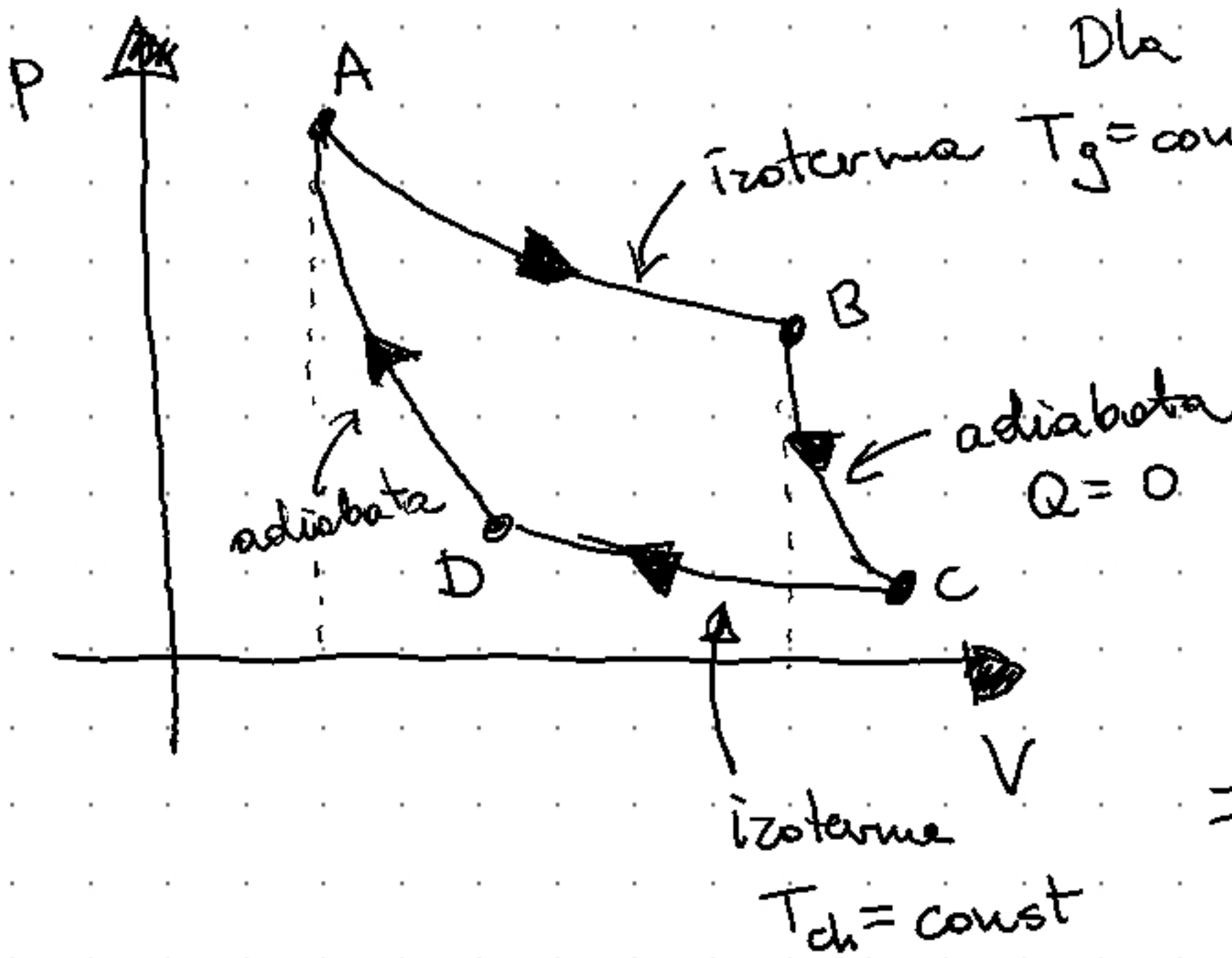
$$\Rightarrow W_{uz.} = Q_{pob.} - Q_{odd.}$$

pole wewnątrz cyklu jest co do wartości równe pracy uzyskiwanej w pracy

Sprawność silnika cieplnego definiujemy jako:

$$\eta = \frac{\text{"zysk"}}{\text{"koszt"}} = \frac{W_{uz.}}{Q_{pob.}} = 1 - \frac{Q_{odd.}}{Q_{pob.}}$$

Szerególnym cyklem termodynamicznym jest odwracalny cykl Carnota, który posiada maksymalną możliwą sprawność.



Dla gazu doskonałego mamy:

• A → B:
 $\Delta U = 0$, bo $T = \text{const}$

$$\Rightarrow W = -Q$$

$$W = \int_A^B p(V) dV = \left\{ pV = nRT \right\} =$$

$$= - \int_A^B \frac{nRT_g}{V} dV = -nRT_g \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B} = -nRT_g \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0$$

↑ bo $V_B > V_A$

oznacza to, że na izoterміe $A \rightarrow B$ gaz pobiera ciepło i wykonuje pracę na otoczeniu

• $B \rightarrow C$:

$$\Delta U = n C_V (T_{ch} - T_g) = W_{B \rightarrow C}$$

↑
bo jest to adiabeta $W_{B \rightarrow C}$

• $C \rightarrow D$:

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = 0 \Rightarrow W_{C \rightarrow D} = -Q_{C \rightarrow D}$$

↑
bo $T_{ch} = \text{const}$

$$W_{C \rightarrow D} = - \int_C^D p(V) dV = -nRT_{ch} \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) > 0,$$

czyli tutaj gaz oddaje ciepło i jest na nim wykonywana praca.
↑
bo $V_D < V_C$

• $D \rightarrow A$:

$$\Delta U = n C_V (T_g - T_{ch}) = W_{D \rightarrow A} = -W_{B \rightarrow C}$$

↑
adiabeta

Oznacza to, że wstawiając $Q_{D \rightarrow A}$ do bilansu energetycznego się znoszą i co więcej

$$P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma \quad ; \quad P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \quad , \quad pV = nRT$$

$$T_g V_A^{\gamma-1} = T_{ch} V_D^{\gamma-1} \quad ; \quad T_g V_B^{\gamma-1} = T_{ch} V_C^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_g}{T_{ch}} = \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_D^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}} = \frac{V_A^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}}$$

a stać $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$

Dzięki temu dostajemy sprawność silnika Carnota:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_{\text{odd.}}}{Q_{\text{pob.}}} = 1 - \frac{|Q_{C \rightarrow D}|}{|Q_{A \rightarrow B}|} =$$

$$= 1 - \frac{nRT_{\text{ch}} \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{nRT_g \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_{\text{ch}}}{T_g},$$

$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_D}{V_C}$

cykli

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{ch}}}{T_g}$$

Co ma to wspólnego z entropią?

Zależy się, że proces ten jest odwracalny, czyli zmiana entropii wynosi

$$\Delta S = 0, \text{ co więcej}$$

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T_g} + \int_B^C \frac{0}{T} + \int_C^D \frac{dQ}{T_{\text{ch}}} + \int_D^A \frac{0}{T} =$$

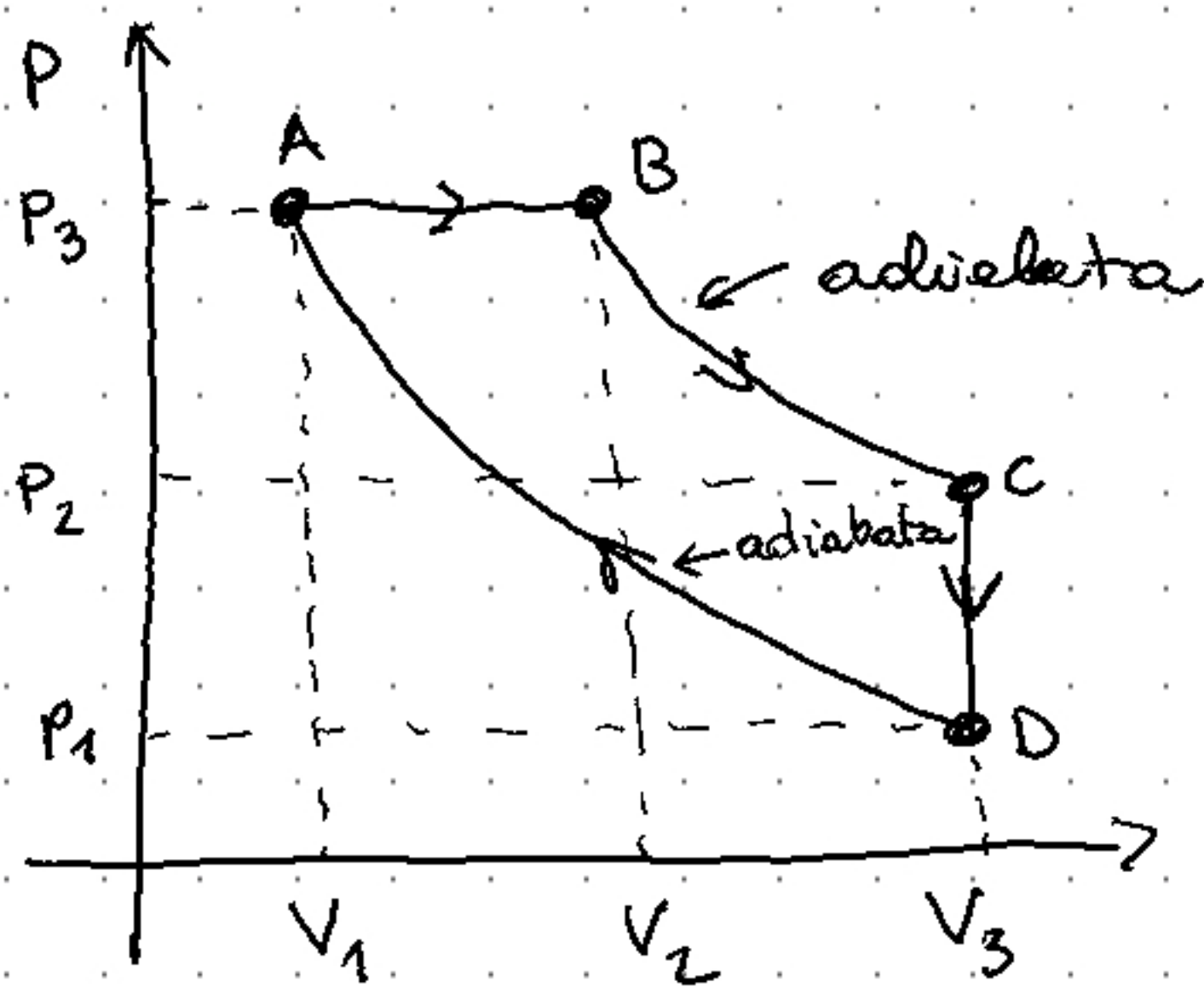
\int_A^B po zamkniętym cyklu
 \int_B^C \downarrow 0
 \int_C^D \leftarrow $dQ=0$, bo to adiabatka
 \int_D^A \uparrow $dQ=0$, bo to adiabatka

$$= \frac{|Q_{A \rightarrow B}|}{T_g} - \frac{|Q_{C \rightarrow D}|}{T_{\text{ch}}} = 0 \Rightarrow \frac{|Q_{\text{odd.}}|}{|Q_{A \rightarrow B}|} = \frac{T_{\text{ch}}}{T_g}$$

Oznacza to, że sprawność cyklu Carnota jest

nówa zawsze $\eta_{\text{Carnota}} = 1 - \frac{T_{\text{chł}}}{T_{\text{g}}}$ dla dowolnego gazu nie tylko doskonałego jest konsekwencją II zasady termodynamiki, stąd też wynika, że dla dowolnego silnika cieplnego, $\eta_{\text{Carnota}} \geq \eta$

Przykład: Cykl Diesla dla gazu doskonałego



• $A \rightarrow B$: - izobara

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n c_V (T_B - T_A) =$$

$$W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$$

$$P_3 V_1 = n R T_A, \quad P_3 V_2 = n R T_B$$

$$\Rightarrow T_B - T_A = \frac{P_3}{n R} (V_2 - V_1)$$

$$W_{A \rightarrow B} = -P_3 \Delta V = -P_3 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = P_3 \frac{c_V}{R} (V_2 - V_1) = -P_3 (V_2 - V_1) + Q_{A \rightarrow B}$$

$$\Rightarrow Q_{A \rightarrow B} = P_3 (V_2 - V_1) \left[\frac{c_V}{R} + 1 \right] = \frac{c_P}{R} P_3 (V_2 - V_1) = n c_P (T_B - T_A)$$

$c_P - c_V = R$

$Q_{A \rightarrow B} > 0$, gaz pobiera ciepło

$W_{A \rightarrow B} < 0$, gaz wykonuje pracę

• $B \rightarrow C$: - adiabata

$$\Delta U_{B \rightarrow C} = W_{B \rightarrow C} = n c_V (T_C - T_B) = \left\{ \begin{array}{l} P_3 V_2 = n R T_B \\ P_2 V_3 = n R T_C \end{array} \right\} =$$

$$W_{B \rightarrow C} = \frac{c_v}{R} (P_2 V_3 - P_3 V_2) = \left\{ P_3 V_2^\gamma = P_2 V_3^\gamma \right\} =$$

$$= \left\{ P_2 = P_3 \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma \right\} = \frac{c_v}{R} P_3 V_3 \left[\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma - \frac{V_2}{V_3} \right] =$$

$$= \frac{c_v}{R} P_3 V_2 \left[\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] < 0 \quad \begin{array}{l} \text{gaz} \\ \text{wykonuje} \\ \text{prace} \end{array}$$

$$Q_{B \rightarrow C} = 0$$

$$\left(\frac{V_2}{V_3} \right) < 1$$

• C → D: - izochora

$$W_{C \rightarrow D} = 0, \text{ bo } V_3 = \text{const}$$

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = Q_{C \rightarrow D} = n c_v (T_D - T_C) = \left\{ \begin{array}{l} P_1 V_3 = n R T_D \\ P_2 V_3 = n R T_C \end{array} \right\} =$$

$$= \frac{c_v}{R} V_3 (P_1 - P_2) = \left\{ \begin{array}{l} P_1 V_3^\gamma = P_3 V_1^\gamma \\ P_2 V_3^\gamma = P_3 V_2^\gamma \end{array} \right\} =$$

$$= \frac{c_v}{R} P_3 V_3 \left[\left(\frac{V_1}{V_3} \right)^\gamma - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma \right] < 0 \quad \begin{array}{l} \text{gaz oddaje} \\ \text{ciepłõ} \end{array}$$

↑
 $V_1 < V_2$

• D → A: adiabata

$$Q_{D \rightarrow A} = 0$$

$$\Delta U_{D \rightarrow A} = W_{D \rightarrow A} = n c_v (T_A - T_D) = \frac{c_v}{R} (P_3 V_1 - P_1 V_3) =$$

$$= \frac{c_v}{R} P_3 \left(V_1 - V_3 \left(\frac{V_1}{V_3} \right)^\gamma \right) = \frac{c_v}{R} P_3 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_3} \right)^{\gamma-1} \right] > 0$$

- nad gazem wykonujemy jest prace

Sprawność silnika diesla:

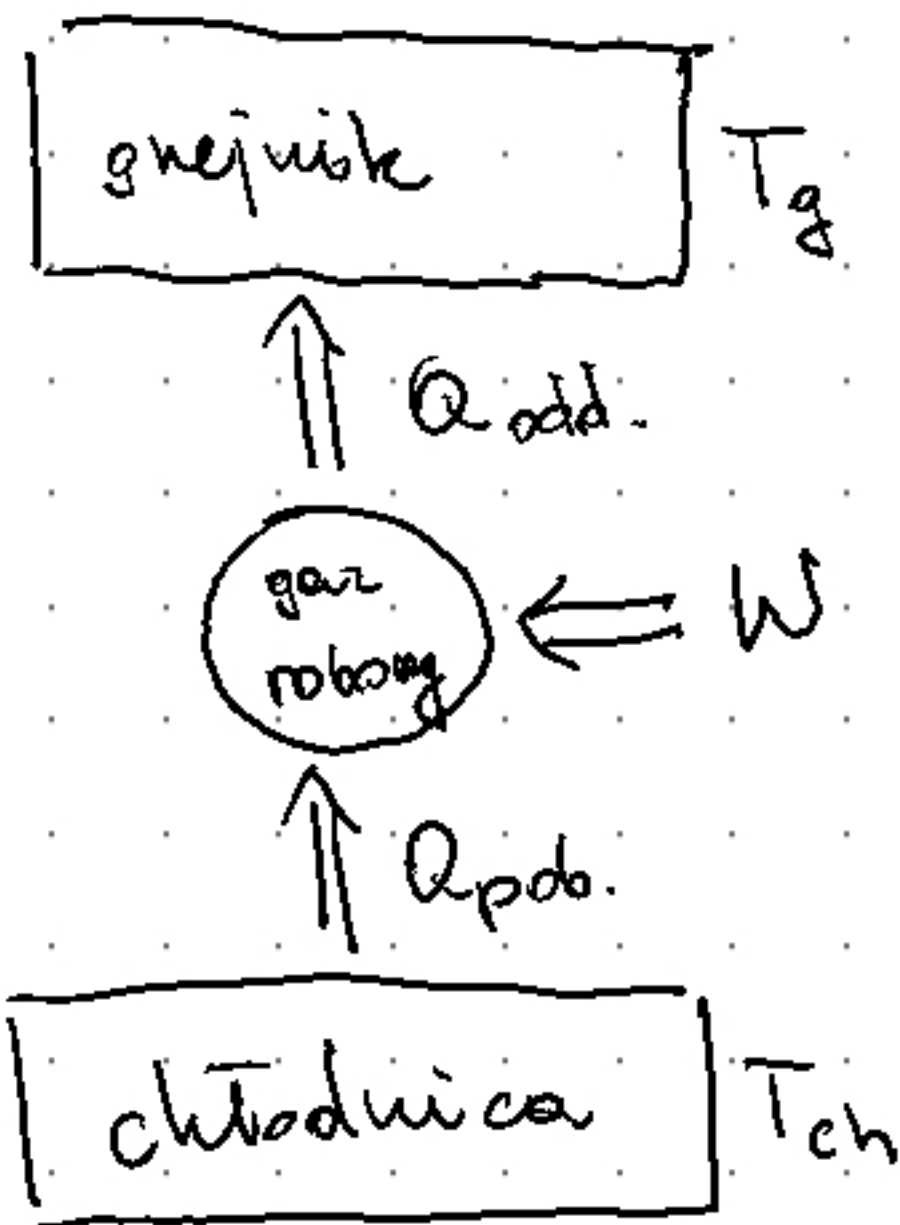
$$\eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{Q_{\text{odd.}}}{Q_{\text{pob.}}} = 1 - \frac{|Q_{C \rightarrow D}|}{|Q_{A \rightarrow B}|} =$$

$$= 1 - \frac{\frac{C_V}{R} P_3 V_3 \left[\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma - \left(\frac{V_1}{V_3} \right)^\gamma \right]}{\frac{C_P}{R} P_3 (V_2 - V_1)} =$$

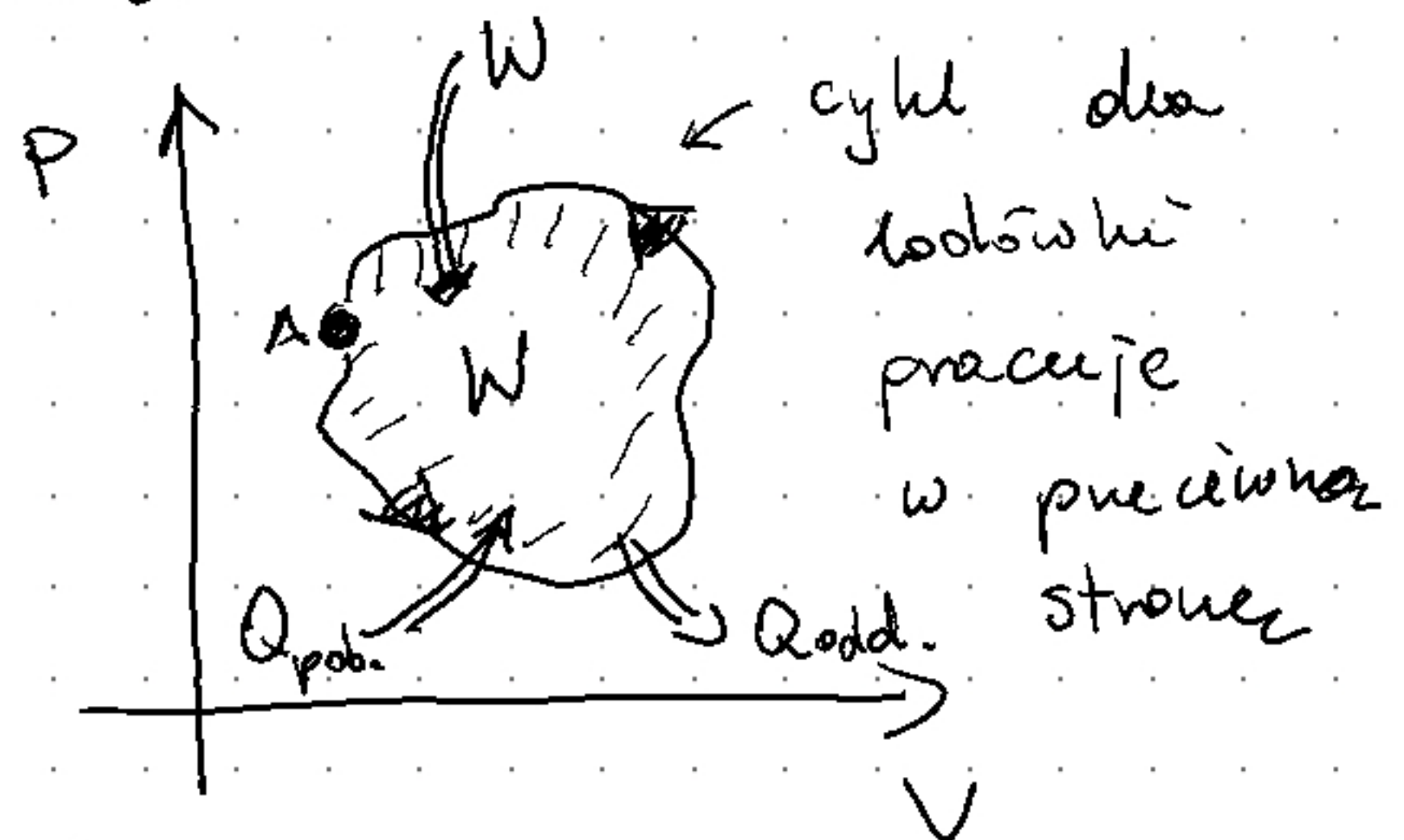
$$\stackrel{\frac{C_V}{C_P} = \frac{1}{\gamma}}{\downarrow} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{V_3}{V_2} \frac{\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \right]}{1 - \frac{V_1}{V_2}} = \left. \begin{array}{l} \alpha = \frac{V_1}{V_2} \\ r = \frac{V_2}{V_3} \end{array} \right\} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma} r^{\gamma-1} \frac{\alpha^\gamma - 1}{\alpha - 1}$$

■ Lodówki i pompy ciepła



Lodówka ma robić chłodne miejsce chłodniejszego i płacimy za to wykonując pracę.



$$\Delta U = 0 = W + Q_{\text{pob.}} - Q_{\text{odd.}} \Rightarrow W = Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}}$$

Sprawność lodówki jest definiowana jako:

$$\eta_{\text{lodowki}} = \frac{\text{"zysk"}}{\text{"koszt"}} = \frac{Q_{\text{pob.}}}{W} = \frac{Q_{\text{pob.}}}{Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}}}$$

Dla lodówki pracującej w oparciu o odwrócony cykl Carnota mamy:

$$\eta_{\text{Carnot}}^{\text{Lodowka}} = \frac{T_{\text{ch}}}{T_{\text{g}} - T_{\text{ch}}}$$

Pompa ciepła działa analogicznie do lodówki, ale co innego uważamy za zysk, bo tym razem chodzi nam o to by jak najwięcej ciepła wpompować do ciepłego pomieszczenia, czyli sprawność pompy ciepłej wynosi

$$\eta_{\text{pompy ciepłej}} = \frac{\text{"zysk"}}{\text{"koszt"}} = \frac{Q_{\text{odd.}}}{W} = \frac{Q_{\text{odd.}}}{Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}}}$$

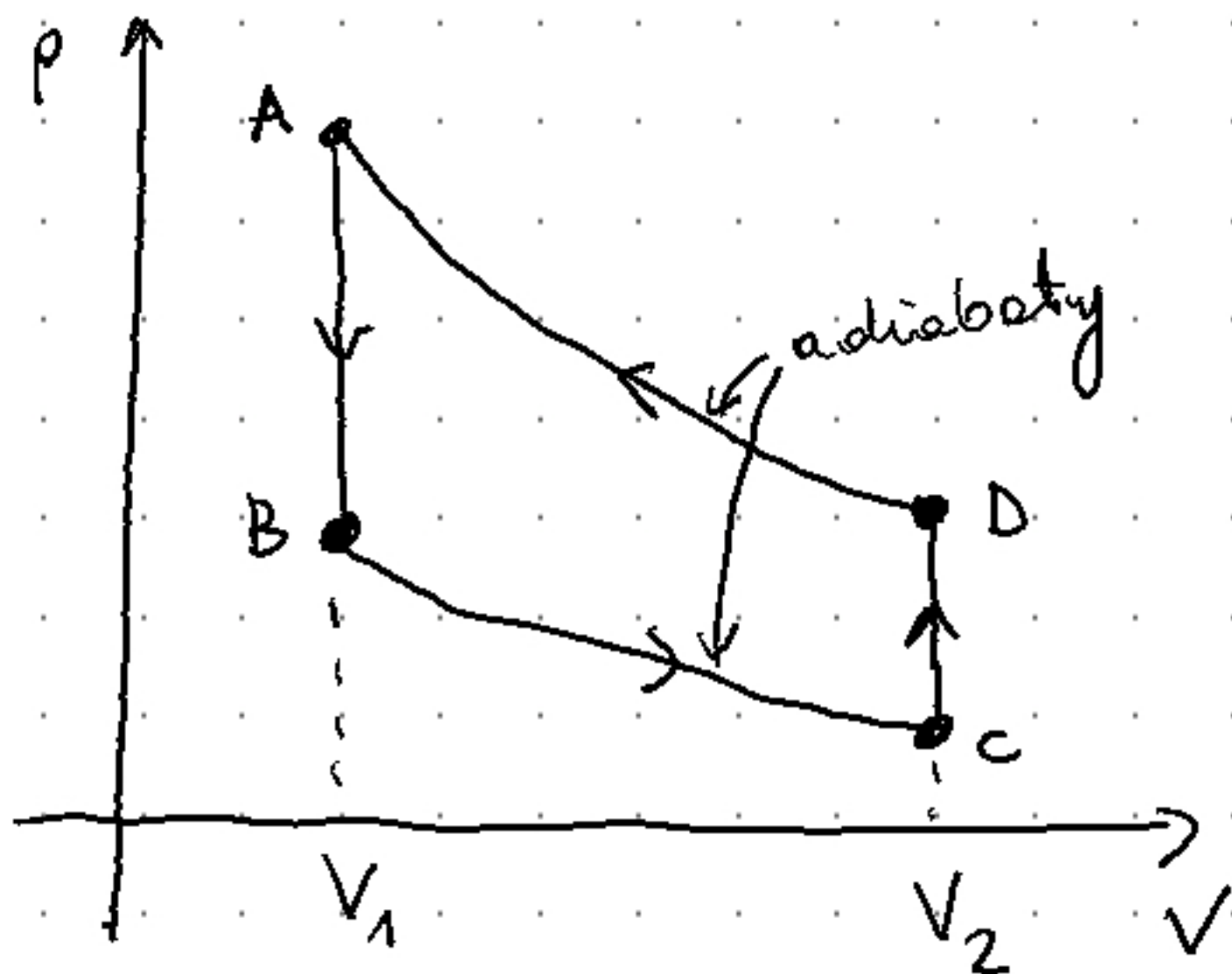
$$= \frac{Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}} + Q_{\text{pob.}}}{Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}}} = 1 + \frac{Q_{\text{pob.}}}{Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}}}$$

$$= 1 + \eta_{\text{lodowki}}$$

W przypadku cyklu Carnota mamy:

$$\eta_{\text{pompy ciepła Carnota}} = 1 + \frac{T_{\text{ch}}}{T_{\text{g}} - T_{\text{ch}}}$$

Przykład: lodówka pracująca w cyklu Otto



• A → B: izochora

$$W_{A \rightarrow B} = 0$$

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = n C_V (T_B - T_A) = Q_{A \rightarrow B} < 0$$

gaz pobiera ciepło

• B → C: adiabeta

$$Q_{B \rightarrow C} = 0$$

$$W_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} = n C_V (T_C - T_B)$$

• C → D: izochora

$$W_{C \rightarrow D} = 0, \quad \Delta U_{C \rightarrow D} = Q_{C \rightarrow D} = n C_V (T_D - T_C) > 0$$

gaz oddaje ciepło

• D → A: adiabeta

$$Q_{D \rightarrow A} = 0, \quad \Delta U_{D \rightarrow A} = Q_{D \rightarrow A} = n C_V (T_A - T_D)$$

Sprawność lodówki:

$$\eta_{\text{Lodówka}} = \frac{Q_{\text{pob.}}}{Q_{\text{odd.}} - Q_{\text{pob.}}} = \frac{|Q_{A \rightarrow B}|}{|Q_{C \rightarrow D}| - |Q_{A \rightarrow B}|}$$

$$|Q_{A \rightarrow B}| = n c_v (T_A - T_B) \quad |Q_{C \rightarrow D}| = n c_v (T_D - T_C)$$

$$\eta_{\text{łodowa Otto}} = \frac{n c_v (T_A - T_B)}{n c_v (T_D - T_C) - n c_v (T_A - T_B)} = \frac{1}{\frac{T_D - T_C}{T_A - T_B} - 1}$$

$$T_A V_1^{\kappa-1} = T_D V_2^{\kappa-1}, \quad T_C V_2^{\kappa-1} = T_B V_1^{\kappa-1}$$

$$\Downarrow \\ T_D = T_A \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

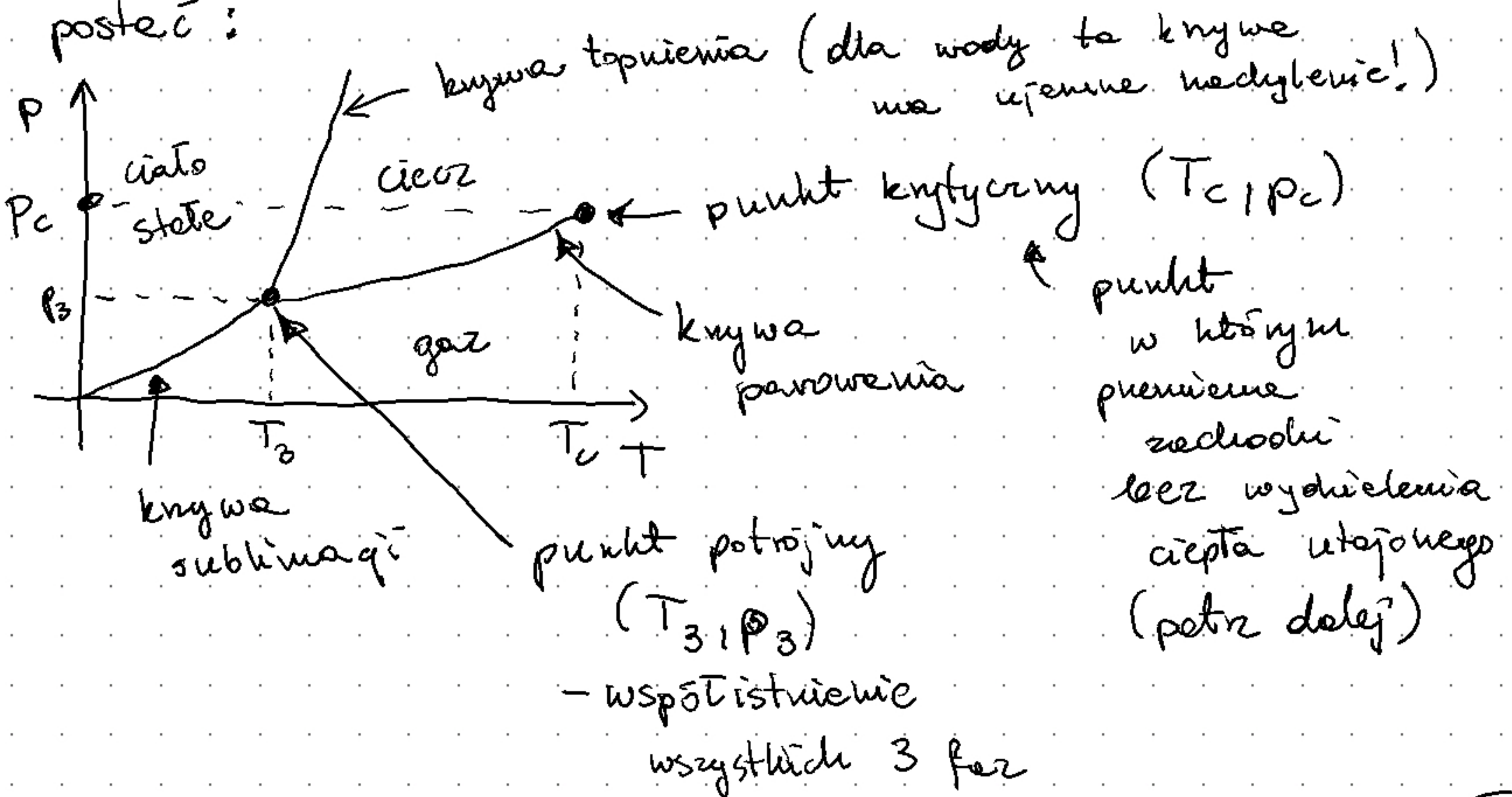
$$\Downarrow \\ T_C = T_B \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

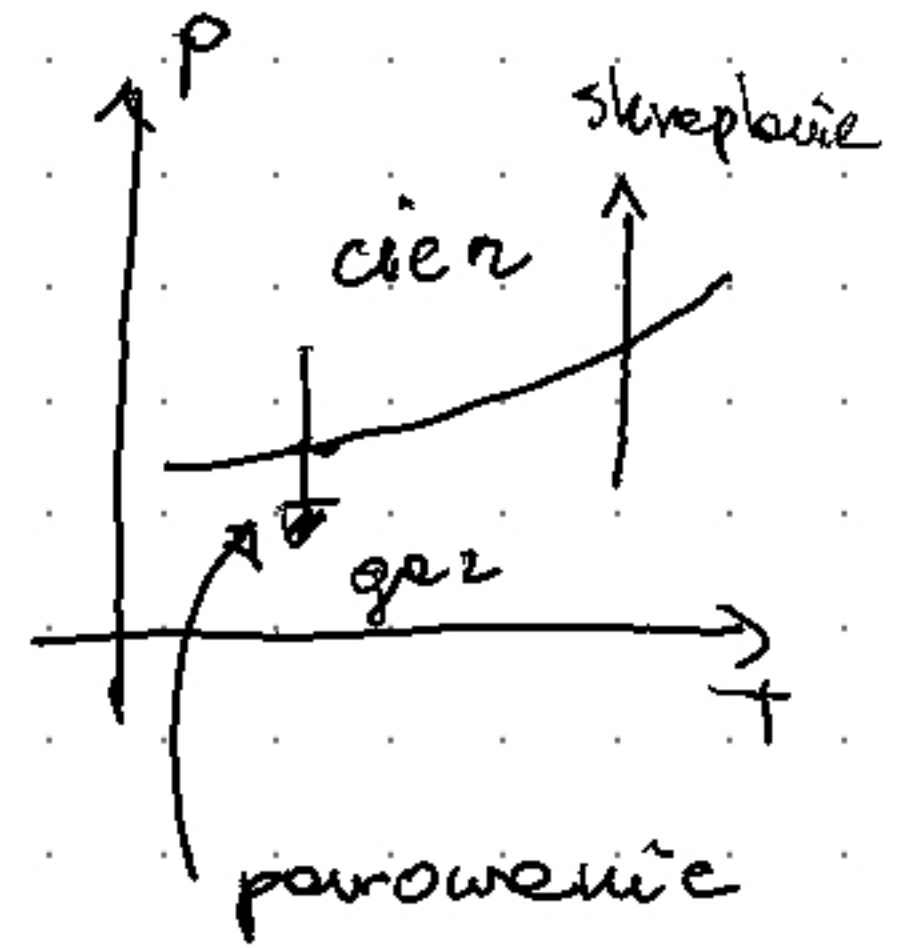
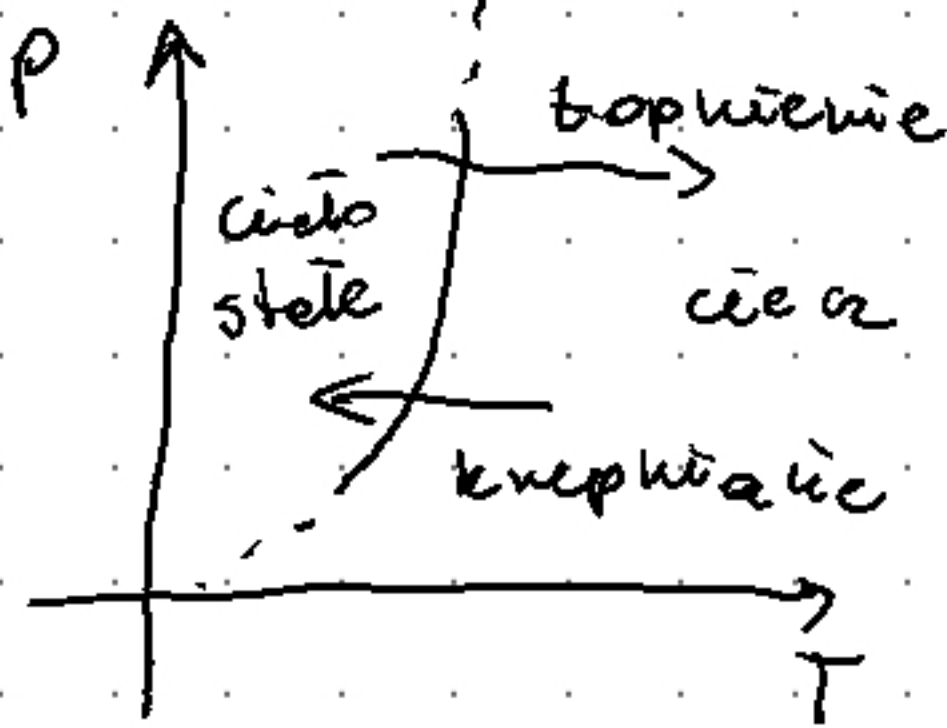
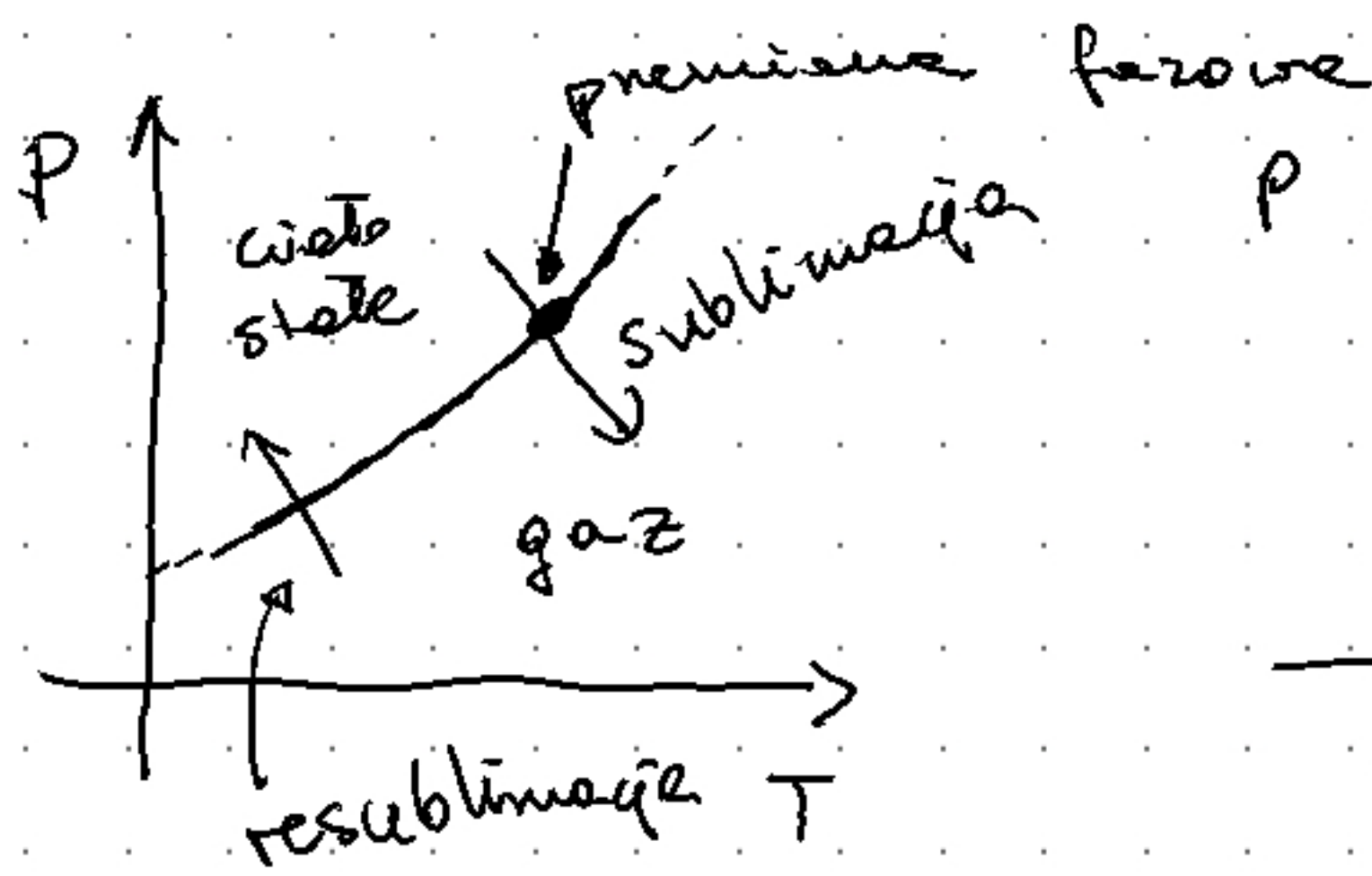
cykli

$$\eta_{\text{łodowa Otto}} = \frac{1}{\frac{T_A - T_B}{T_A - T_B} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1} = \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1}$$

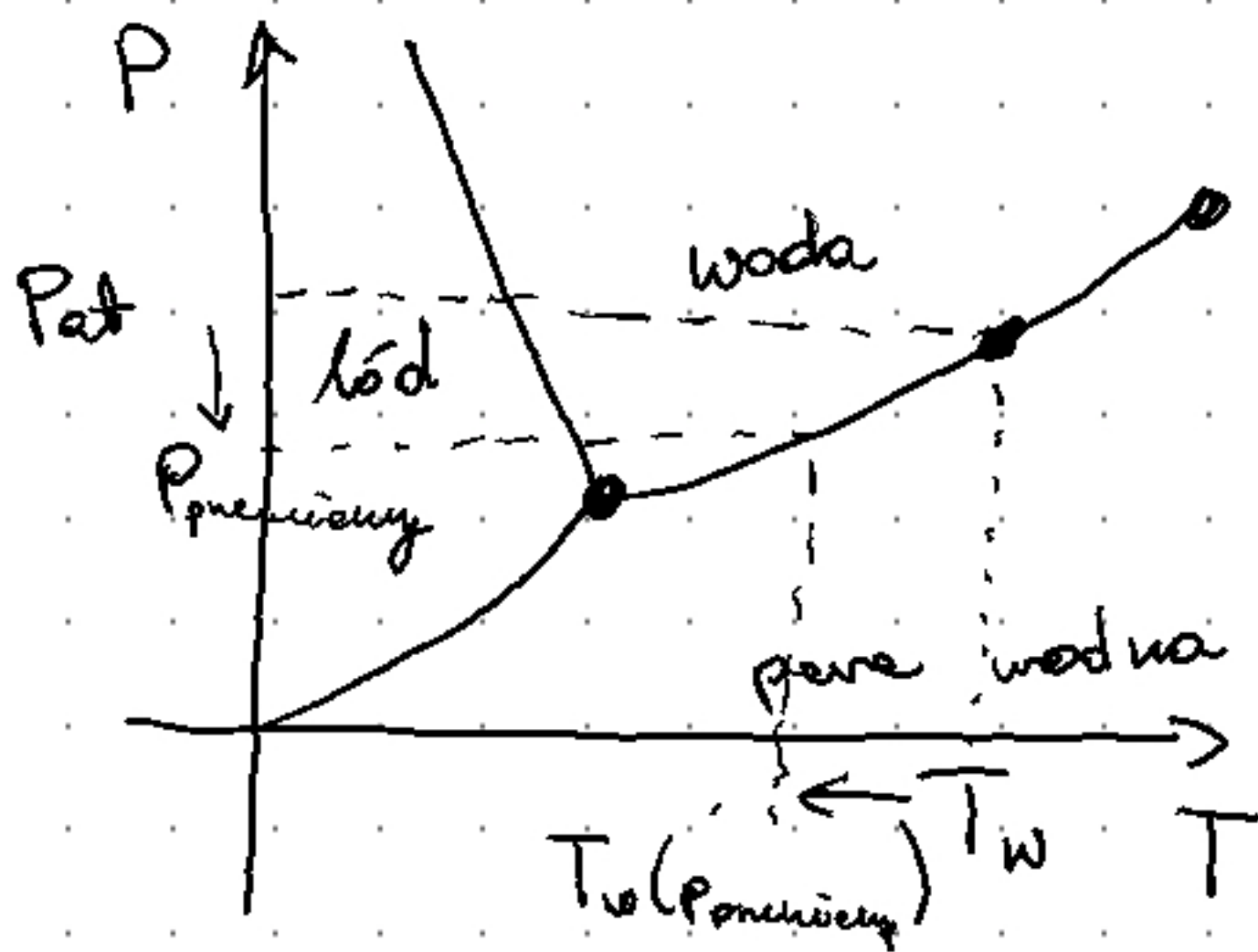
■ Przemiany fazowe, ciepło utajone i para nasycona

Typowy diagram fazowy ma następującą postać:





Dla wody:



$P_{at} = 1013 \text{ hPa}$ - ciśnienie atmosferyczne

$T_w(P_{at}) = 100^\circ\text{C}$
↑ temperatura wrzenia

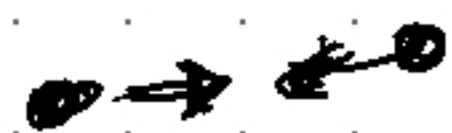
$$T_w = T_w(p)$$

zwiększając ciśnienie
zwiększając temp. przemiany fazowej

Gaz doskonały nie podlega przemianom fazowym, najprostszym modelem w którym przemiana ciecz-gaz jest obecna to tzw. gaz van der Waalsa:

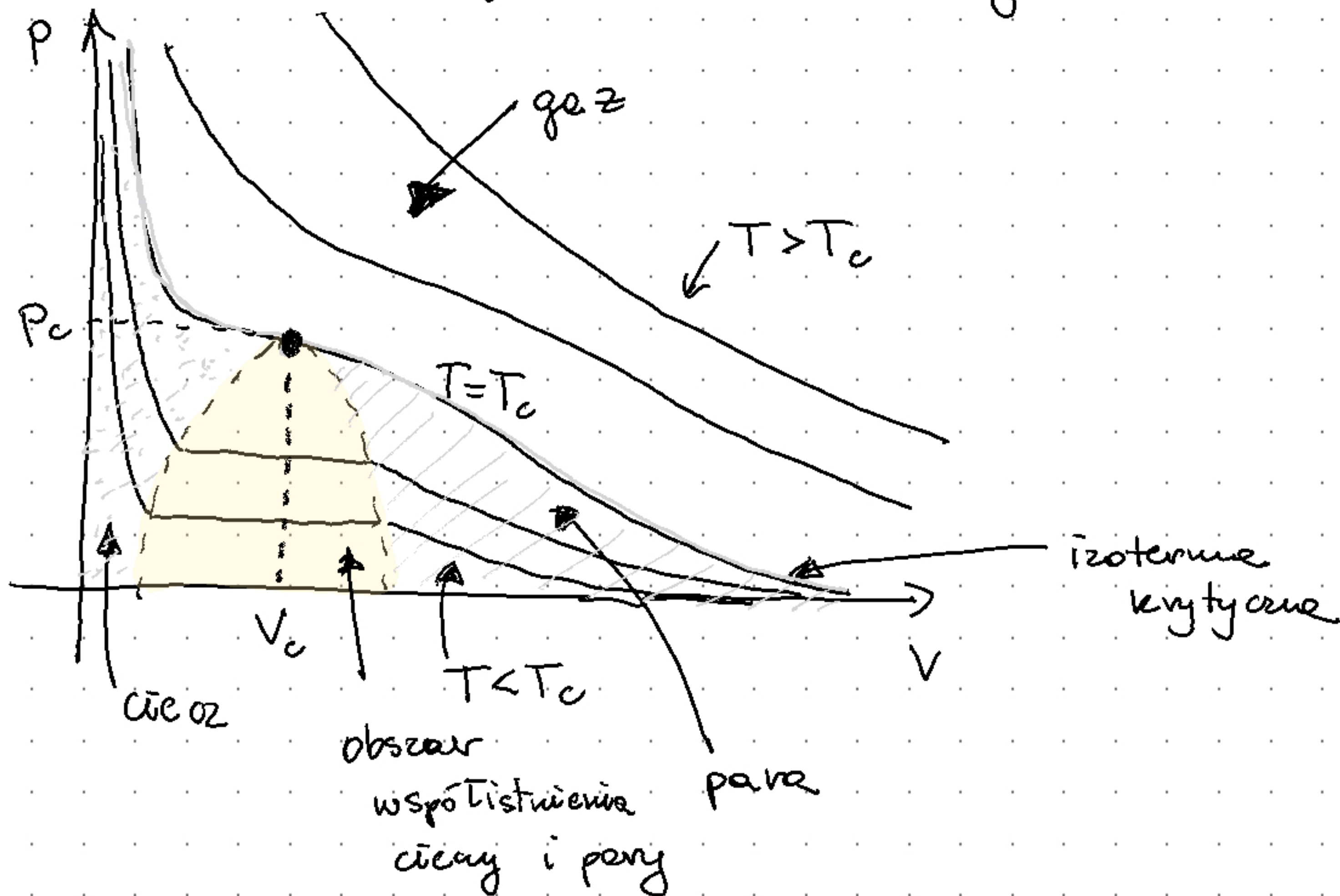
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

parametr a opisuje oddziaływania między cząsteczkami



parametr b uwzględnia skończone rozmiary cząsteczek gazu

W tym przypadku izotermy mają postać



W trakcie przemiany fazowej (za wyjątkiem punktu krytycznego) w układzie wychodzi ciepło lub jest pobierane, tzw. ciepło utajone.

Gdy zachodzi przemiana fazowa temperatura jej się nie zmienia tak długo, aż cała substancja zmieni swój stan skupienia

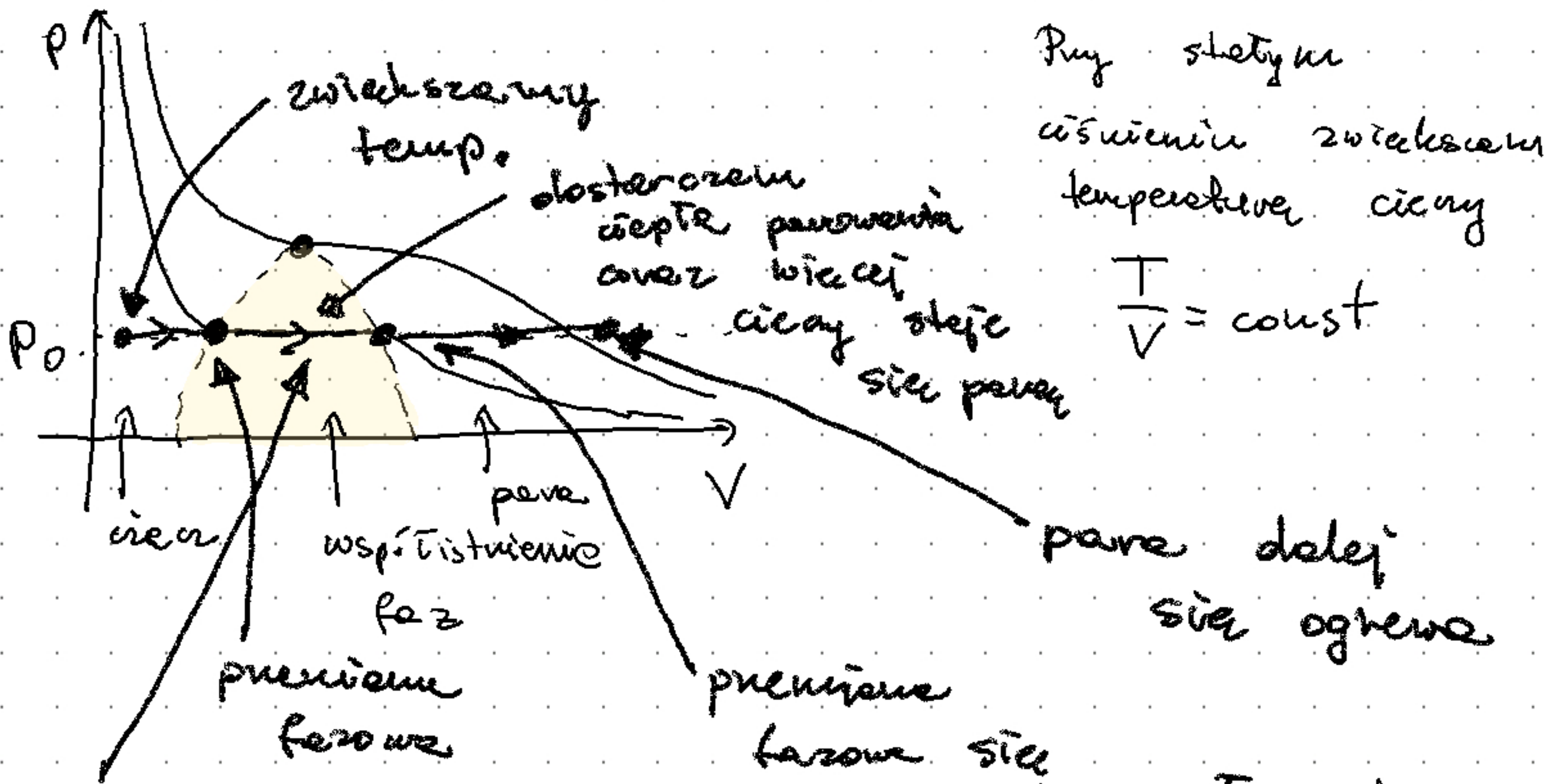
$$Q = \pm m l \leftarrow \text{ciepło kruszenia / topnienia}$$

topnienie " + " →
kruszenie " - "

↑
masę substancji

$$Q = \pm m r$$

↑ ciepło parowania / skraplania



tęcej temperatura porostaje stała i jest równa

parę dalej się ogrzewa stale się paruje dostarczono do utrudnie ciepło

$$Q = m r$$

↑
masa cieczy.

Tworzenia pary dajmy ciśnieniu p_0

W trakcie ogrzewania ciecz pobiera ciepło

$$Q = m c_{w, cieczy} \Delta T = m c_{w, cieczy} (T_{\text{przebieg}} - T_{\text{pocz}})$$

↑
ciepło wstępne

po zakończeniu przemiany fazowej gaz dalej się ogrzewa

$$Q = m c_{w, pary} \Delta T = m c_{w, pary} (T_{\text{końc.}} - T_{\text{przebieg}})$$

↑
ciepło wstępne

W całym procesie sumarycznie pobrano ciepło:

$$Q = m c_{w, cieczy} (T_{\text{przebieg}} - T_{\text{pocz}}) + m r + m c_{w, pary} (T_{\text{końc.}} - T_{\text{przebieg}})$$

Para nasycona

Para pozostająca w równowadze termodynamicznej ze swoją cieczą nazywamy parą nasyconą. Jej ciśnienie w danej temperaturze ma maksymalną wartość i nie zmienia się przy zmianie objętości. Przy $T = \text{const}$ zmniejszenie temp. powoduje skraplanie pary bez zmiany ciśnienia.

Ciśnienie pary nasyconej zależy tylko od temp. Wzrost następuje w temperaturze w której ciśnienie pary nasyconej jest równe ciśnieniu zewnętrznemu.

Para nasycona nie spełnia równia dla gazów doskonałych, ale przyjmuje się, że spełnia prawo Daltona:

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

Gdy mamy n -składnikową mieszaninę gazów ciśnienie gazu jest sumą ciśnień parcyjnych.

Dla gazu doskonałego:

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_n) RT$$

$$n_i = \frac{m_i}{\mu_i}$$

↑
masa
molekularna
i-tego
składnika