

Termodynamika

8/15

Andrzej Kapanowski

[*http://users.uj.edu.pl/~ufkapano/*](http://users.uj.edu.pl/~ufkapano/)

WFAIS, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

2019

Podstawowe pojęcia

- **Termodynamika** to dział fizyki zajmujący się badaniem efektów energetycznych wszelkich przemian fizycznych i chemicznych układów termodynamicznych.
- **Układ termodynamiczny** to zespół wzajemnie oddziaływujących obiektów makroskopowych (ciał i pól), które mogą wymieniać energię i materię. Układ jest oddzielony od **otoczenia** granicą (barierą) rzeczywistą lub myślową.
- Układ termodynamiczny **zamknięty (odosobniony, izolowany)** nie może wymieniać materii i energii z otoczeniem.
- Układ termodynamiczny **otwarty** może wymieniać materię i energię z otoczeniem.

Energia wewnętrzna, ciepło, praca

- Podstawą fizyki cząsteczkowej jest stwierdzenie, że wszystkie ciała mają budowę ziarnistą, składają się z cząsteczek (lub atomów).
- Dowody doświadczalne: dyfuzja, ruchy Browna.
- **Dyfuzję** nazywamy zjawisko przenikania cząsteczek ciał stykających się przez warstwę graniczną.
- **Energia wewnętrzna** ciała jest związana z cieplnym ruchem cząsteczek i ich oddziaływaniem.
- **Ciepło** jest jednym ze sposobów przekazywania energii wewnętrznej ciała sposobem **mikroskopowym**.
- **Praca** jest drugim ze sposobów przekazywania energii wewnętrznej ciała sposobem **makroskopowym**.

Termodynamiczne parametry ciał

- Termodynamika opisuje **ciała makroskopowe**, o rozmiarach znacznie większych od cząsteczek, składające się z wielkiej liczby cząsteczek.
- Własności ciał makroskopowych opisujemy za pomocą wielkości fizycznych zwanych często parametrami makroskopowymi lub parametrami termodynamicznymi.
- Najważniejsze **parametry termodynamiczne**: objętość ciała V , ciśnienie p , temperatura T , masa m .
- W większości przypadków dla gazów, cieczy i ciał stałych istnieje związek między parametrami termodynamicznymi ciała, który nosi nazwę **równania stanu**

$$f(p, V, T, m) = 0. \quad (1)$$

Stany cieplne ciał

- Ciała znajdują się w określonych **stanach cieplnych**, które można porównywać. Od stanu cieplnego zależy wiele właściwości ciał, np. wymiary, gęstość, opór elektryczny. Wykorzystujemy to do budowy termometrów.
- Jeżeli zetkniemy dwa ciała, to po pewnym czasie ustali się stan **równowagi termodynamicznej (cieplnej, termicznej)**, w którym stany cieplne ciał nie będą się już zmieniać. Mówimy, że oba ciała mają tę samą, ustaloną **temperaturę**.

Zasady termodynamiki

Zerowa zasada termodynamiki (0 ZT)

Jeżeli ciała A i B są w stanie równowagi termodynamicznej oraz ciała B i C są w stanie równowagi termodynamicznej, to ciała A i C są także w stanie równowagi termodynamicznej.

Ciało B możemy nazywać termometrem. Na ogół termometry są ciałami o masie dużo mniejszej niż masa ciała badanego. W celu zbudowania skali temperatur wystarczy wybrać wzorcowe stany cieplne ciał i przyporządkować im odpowiednie liczby.

Skale temperatur

- W **skali Celsjusza** jako wzorcowe stany wybrano topniejący lód (punkt 0) i wodę wrzącą pod ciśnieniem normalnym (punkt 100). Odcinek między tymi punktami podzielono na 100 części.
- W **skali Fahrenheita** wybrano krzepnący wodny roztwór salmiaku [chlorek amonu] (punkt 0) i stan cieplny ciała ludzkiego (punkt 100). W tej skali topnienie lodu następuje w punkcie 32, a wrzenie wody w punkcie 212.
- Skale Celsjusza i Fahrenheita są **skalami względnymi** i nie mają głębszego sensu fizycznego. Wskazania dla punktów pośrednich pomiędzy 0 a 100 będą zależały od rodzaju ciała użytego do budowy termometru.

Bezwzględna skala temperatur

- W fizyce istnieje sposób budowania tzw. **bezwzględnej skali temperatur**, czyli skali Kelvina, niezależnej od natury ciała termometrycznego. Sens fizyczny skali Kelvina wiąże się z ruchem cieplnym cząsteczek.
- Badania doświadczalne i teoretyczne wykazały, że najniższą dostępną temperaturą jest punkt 0 skali Kelvina, co odpowiada $-273,16$ w skali Celsjusza.
- Dla skali Kelvina ustalono jeden wzorcowy stan cieplny. Jest to tzw. punkt potrójny wody ($T = 273,16\text{ K}$, $p = 611,73\text{ Pa}$), w którym jednocześnie mogą istnieć w równowadze termodynamicznej obok siebie trzy fazy: woda, lód i nasycona para wodna.

Równowaga termodynamiczna

- Układ jest w **równowadze termodynamicznej** z otoczeniem, jeżeli nie zachodzą w nim zmiany parametrów zewnętrznych (np. objętości układu) i wewnętrznych (np. zmiana ciśnienia wewnątrz układu, temperatury).
- Warunkiem równowagi termodynamicznej jest równowaga mechanicznych sił i momentów zewnętrznych (równowaga mechaniczna), stałość masy i składu (równowaga chemiczna) i niezależność stanu od rodzaju osłony (równowaga termiczna).
- **Proces termodynamiczny (przemiana termodynamiczna)** jest to przejście układu z jednego stanu termodynamicznego do drugiego.

Procesy termodynamiczne

- Dla **procesu odwracalnego** możliwe jest przywrócenie początkowego stanu układu i otoczenia. Rozpatrywany układ przebywa przemianę odwracalną przechodząc przez te same stany zarówno w jednym, jak i w drugim kierunku.
- **Procesy nieodwracalne** są związane z nieodwracalnymi zmianami układu i otoczenia. Procesy nieodwracalne przebiegają samorzutnie tylko w jednym kierunku, np. przepływ ciepła z ciał cieplejszych do chłodniejszych, wypływ gazu w próżnię. **Wszystkie procesy rzeczywiste są nieodwracalne.**
- **Cykl (obieg)** to proces złożony, w wyniku którego układ powraca do stanu początkowego.

Pochłanianie ciepła przez ciała

- **Pojemność cieplna** C_x jest to wielkość fizyczna, która charakteryzuje ilość ciepła ΔQ , jaka jest niezbędna do zmiany temperatury ciała o ΔT ,

$$\Delta Q = C_x \Delta T. \quad (2)$$

- Pojemności cieplne ciał wykonanych z tego samego materiału są proporcjonalne do masy, dlatego wygodnie jest zdefiniować **ciepło właściwe** c_x ,

$$\Delta Q = c_x m \Delta T. \quad (3)$$

- Wyznaczając, a następnie korzystając z pojemności cieplnej, czy ciepła właściwego, należy znać warunki, w których dostarczamy ciepło. Zwykle korzysta się z pojemności cieplnej przy stałym ciśnieniu C_p lub przy stałej objętości C_V .

Przemiany fazowe

- Nie zawsze dostarczenie ciepła do układu wiąże się ze wzrostem temperatury układu.
- **Faza termodynamiczna** jest to zbiór wszystkich części danego układu fizycznego o jednakowych własnościach fizycznych i jednakowym składzie chemicznym, oddzielonych od pozostałych części układu powierzchniami rozdziału (granice faz).
- **Przemiana fazowa (przejście fazowe)** jest to proces termodynamiczny, polegający na przejściu jednej fazy termodynamicznej w drugą. Podczas przemiany fazowej następuje zawsze skokowa zmiana własności fizycznych ciała, które tej przemianie podlega.
- Przykład: zmiany stanu skupienia.

Ciepło przemiany fazowej

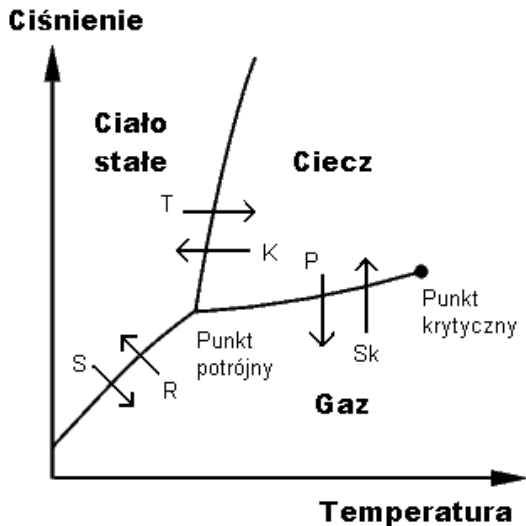
- Zmiana fazy ciała może wymagać dostarczenia lub odebrania ciepła, wówczas ilość przepływającego ciepła Q jest proporcjonalna do masy m ciała zmieniającego fazę,

$$Q = mL, \quad (4)$$

gdzie L to **ciepło przemiany fazowej**, np. ciepło topnienia, ciepło skraplania.

- **Przemiana fazowa zachodzi w stałej temperaturze.**
- **Diagram fazowy** jest to wykres wszystkich krzywych równowagi fazowej dla danej substancji we współrzędnych $p - T$.

Diagram fazowy



Praca w procesach termodynamicznych

- W procesach termodynamicznych praca wiąże się ze zmianą objętości czynnika roboczego.
- Przykład: Gaz rozprężający się w cylindrze wykonuje pracę przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu przesuwając tłok.
- Dla procesów odwracalnych praca wynosi

$$\Delta W = F \Delta x = p S \Delta x = p \Delta V, \quad (5)$$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (6)$$

- Umowa znaków: Jeżeli $W > 0$, to czynnik roboczy wykonuje pracę kosztem swojej energii wewnętrznej. Jeżeli $W < 0$, to siły z otoczenia wykonują pracę, a energia wewnętrzna czynnika roboczego wzrasta.

Pierwsza zasada termodynamiki (I ZT)

Ciepło dostarczone do układu zużywa się na zwiększenie jego energii wewnętrznej i na wykonanie pracy przez układ przeciwko siłom zewnętrznym.

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W, \quad (7)$$

gdzie ΔQ oznacza ilość ciepła, ΔU przyrost energii wewnętrznej, ΔW pracę przeciwko siłom zewnętrznym.

I ZT jest zastosowaniem zasady zachowania energii do zjawisk cieplnych.

Perpetuum mobile pierwszego rodzaju

- Istnieją inne równoważne sformułowania I ZT.
- **Perpetuum mobile pierwszego rodzaju** nazywamy układ, który mógłby pracować nieskończenie długo bez pobierania energii z zewnątrz.
- I ZT jest równoważna twierdzeniu, że **perpetuum mobile pierwszego rodzaju nie istnieje**. Układ może wykonywać pracę w procesie adiabatycznym kosztem swojej energii wewnętrznej, ale tylko przez pewien skończony czas.

Typowe procesy termodynamiczne

Szczególne przypadki I ZT

| Przemiana | Warunek | Wynik |
|----------------------|------------------------------|------------------------|
| adiabatyczna | $\Delta Q = 0$ | $\Delta W = -\Delta U$ |
| izochoryczna | $\Delta V = 0, \Delta W = 0$ | $\Delta Q = \Delta U$ |
| izotermiczna | $T = \text{const}$ | I ZT |
| izobaryczna | $p = \text{const}$ | $\Delta W = p\Delta V$ |
| cykl zamknięty | $\Delta U = 0$ | $\Delta Q = \Delta W$ |
| rozprężanie swobodne | $\Delta Q = \Delta W = 0$ | $\Delta U = 0$ |

Mechanizmy przekazywania ciepła

- 1 **Przewodnictwo cieplne** związane z transportem energii przez cząsteczki.
- 2 **Konwekcja** to makroskopowe zjawisko wyrównania związane z przemieszczaniem się całych dużych makroskopowych fragmentów płynu.
- 3 **Promieniowanie ciepłe** związane z emisją fal elektromagnetycznych.

Przewodnictwo ciepłe

- Rozważmy dwie równe powierzchnie S odległe od siebie o Δx . Niech spadek temperatury na odcinku Δx będzie $-\Delta T$, gdzie znak minus oznacza zmniejszanie się temperatury na tym odcinku. Wówczas przez powierzchnię S w ciągu czasu Δt przepłynie energia w postaci ciepła ΔQ .
- Ustalono związek empiryczny

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -kS \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (8)$$

gdzie k jest **współczynnikiem przewodnictwa cieplnego**.

- Jednostką k jest $J/(s \cdot m \cdot K)$.
- **Przewodzenie ciepła jest zjawiskiem nieodwracalnym.**

Promieniowanie cieplne

- **Promieniowanie cieplne** to fale elektromagnetyczne emitowane przez ciała, związane ze wzbudzeniem atomów lub cząsteczek, wywołanym przez ich ruch cieplny.
- Moc promieniowania P_e emitowanego przez ciało w postaci fal elektromagnetycznych zależy od pola powierzchni S ciała i temperatury jego powierzchni T wyrażonej w kelwinach

$$P_e = \sigma \epsilon S T^4, \quad (9)$$

gdzie $\sigma = 5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ to **stała Stefana-Boltzmanna**, ϵ **zdolność emisyjna** (stała bezwymiarowa z przedziału od 0 do 1).

- **Ciało doskonale czarne** to idealne ciało o zdolności emisyjnej $\epsilon = 1$.

Promieniowanie cieplne

- Moc promieniowania absorbowanego P_a przez ciało z otoczenia zależy od temperatury otoczenia T_o

$$P_a = \sigma \epsilon S T_o^4. \quad (10)$$

- Ciało doskonale czarne pochłania całą energię padającego nań promieniowania.
- Wypadkowa moc P_w charakteryzująca wymianę z otoczeniem energii w postaci promieniowania cieplnego wynosi

$$P_w = P_e - P_a = \sigma \epsilon S (T^4 - T_o^4). \quad (11)$$

- Podstawowe zasady termodynamiki wyrażone są w parametrach termodynamicznych i nie mówią nam o tym, że materia jest zbudowana z atomów.
- W mechanice statystycznej przyjmujemy, że materia jest zbudowana z atomów, które opisywane są prawami mechaniki. Stosujemy **opis statystyczny**, ponieważ układy są złożone z dużej liczby atomów.
- Zasady mechaniki możemy stosować statystycznie do zbiorowisk atomów na dwóch różnych poziomach opisu:
 - (a) na poziomie teorii kinetyczno-molekularnej,
 - (b) na poziomie mechaniki statystycznej.

Teoria kinetyczno-molekularna

- W teorii kinetyczno-molekularnej wykazuje się, że średnia energia kinetyczna cząsteczki ciała $\langle E_k \rangle$ jest proporcjonalna do temperatury

$$\langle E_k \rangle \sim k_B T, \quad (12)$$

gdzie $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ to **stała Boltzmann**a. Średnia jest rozumiana jako średnia po zbiorze energii wszystkich cząsteczek w danej chwili czasu, a nie średnia po czasie.

- Dla gazu doskonałego jednoatomowego mamy

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{ogólnie } \frac{f}{2} k_B T). \quad (13)$$

- Teoria kinetyczno-molekularna pozwala na mikroskopową interpretację temperatury jako miary średniej energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczek gazu doskonałego.

Gaz doskonały

Gaz doskonały to uproszczony model gazu rzeczywistego.

- 1 Gaz składa się z identycznych cząsteczek.
- 2 Cząsteczki poruszają się chaotycznie i podlegają zasadom dynamiki Newtona. Zderzają się ze sobą lub ze ściankami naczynia.
- 3 Całkowita liczba cząsteczek gazu jest bardzo duża.
- 4 Objętość cząsteczek jest zanedbywalnie mała w porównaniu z objętością zajmowaną przez gaz.
- 5 Cząsteczki nie oddziałują ze sobą poza momentem zderzenia.
- 6 Zderzenia są doskonale sprężyste (zachowanie energii i pędu) i czas ich trwania jest zanedbywalnie mały.

Ciśnienie gazu doskonałego

- Rozważmy gaz doskonały zamknięty w naczyniu sześciennym o boku L , zorientowanym wzdłuż osi x , y , z . Prędkość cząsteczki gazu ma składowe v_x , v_y , v_z .
- Zmiana pędu cząsteczki przy zderzeniu ze ścianą

$$\Delta p = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x. \quad (14)$$

- Czas lotu w kierunku x tam i z powrotem do ściany wynosi $2L/v_x$. Pęd przekazany ścianie w jednostce czasu wynosi

$$2mv_x \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}. \quad (15)$$

- Wszystkie cząsteczki gazu działają na ściankę siłą

$$F_x = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L}. \quad (16)$$

Ciśnienie gazu doskonałego

- Kwadrat wektora prędkości cząsteczki można zapisać

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2, \quad (17)$$

$$\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle, \quad (18)$$

- Wszystkie kierunki prędkości są równoprawne, czyli

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (19)$$

- Średni nacisk na każdą ze ścianek sześcianu wynosi

$$F = \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{3L}, \quad (20)$$

$$p = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{3L^3}. \quad (21)$$

Równanie stanu gazu doskonałego

- Zapisując objętość jako $V = L^3$ mamy

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}. \quad (22)$$

- Korzystamy z określenia temperatury bezwzględnej jako odpowiadającej średniej energii kinetycznej dla cząstek o trzech stopniach swobody (jednoatomowych)

$$\langle E_k \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (23)$$

- Otrzymujemy **równanie stanu gazu doskonałego**

$$pV = N k_B T. \quad (24)$$

Liczba Avogadra, prawo Avogadra

- **Liczba Avogadra** $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, to stała fizyczna liczbowo równa liczbie atomów lub cząsteczek materii zawartych w jednym molu tej materii.
- Jeżeli w próbce mamy N cząsteczek dowolnej substancji, to liczba moli n substancji wynosi $n = N/N_A$.
- Z równania stanu gazu doskonałego wynika, że

$$N = \frac{pV}{k_B T}. \quad (25)$$

- **Prawo Avogadra** stwierdza, że przy równych temperaturach i pod jednakowymi ciśnieniami w równych objętościach znajdują się równe liczby cząsteczek gazu.
- W warunkach normalnych ($p = 760 \text{ mmHg}$, $T = 273 \text{ K}$) jeden mol gazu doskonałego zajmuje objętość $V_m = 22.4 \text{ dm}^3$.

Równanie Clapeyrona

- Równanie stanu gazu doskonałego możemy zapisać w postaci **równania Clapeyrona**

$$pV = Nk_B T = nN_A k_B T = nRT, \quad (26)$$

gdzie $R = k_B N_A = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ to **stała gazowa**.

- Dla gazu doskonałego jego energia wewnętrzna jest równa energii kinetycznej ruchu postępowego jego cząsteczek

$$U = N\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT. \quad (27)$$

- Widzimy, że energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy **tylko** od temperatury gazu.
- Gaz doskonały to model, słuszny w pełni jedynie dla bardzo rozrzedzonych gazów rzeczywistych.

Przemiana izochoryczna gazu doskonałego

- Przemiana izochoryczna $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, $\Delta W = 0$.
- Prawo Charlesa $p/T = \text{const}$.
- Z II ZT wynika, że $\Delta Q = \Delta U$.
- $\Delta Q = C_V \Delta T$.
- Zmiana energii wewnętrznej $\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$.
- Z porównania otrzymujemy pojemność cieplną przy stałej objętości

$$C_V = \frac{3}{2} n R. \quad (28)$$

Przemiana izobaryczna gazu doskonałego

- Przemiana izobaryczna $p = \text{const.}$
- Prawo Gay-Lussaca $V/T = \text{const.}$
- Z II ZT wynika, że $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$.
- $\Delta Q = C_p \Delta T$.
- $\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$.
- $\Delta W = p \Delta V = nR \Delta T$ (z równania Clapeyrona).
- Z porównania otrzymujemy pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu

$$C_p = \frac{3}{2} nR + nR = \frac{5}{2} nR. \quad (29)$$

Przemiana izotermiczna gazu doskonałego

- Przemiana izotermiczna $T = \text{const.}$
- Prawo Boyle'a-Marriotte'a $pV = \text{const.}$
- Z II ZT wynika, że $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$.
- $\Delta U = 0$ dla gazu doskonałego.
- Dostarczone ciepło zostanie zużyte na pracę gazu

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (30)$$

Przemiana adiabatyczna gazu doskonałego

- Przemiana adiabatyczna $\Delta Q = 0$.
- Równanie Poissona $pV^\kappa = \text{const}$, $\kappa = C_p/C_V$.
Inna postać to $TV^{\kappa-1} = \text{const}$.
- Z II ZT wynika, że $0 = \Delta U + \Delta W$.
- $\Delta U = C_V \Delta T = -\Delta W$
- Rozważmy rozprężanie adiabatyczne od V_1 do V_2 .
- Z równania stanu $p_1 V_1 = nRT_1$, $p_2 V_2 = nRT_2$,

$$p_2(\text{adiabatycznie}) = \frac{p_1 V_1}{V_2} \frac{T_2}{T_1}, \quad (31)$$

$$p_2(\text{izotermicznie}) = \frac{p_1 V_1}{V_2}. \quad (32)$$

- Przy rozprężaniu adiabatycznym $T_2 < T_1$, czyli $p_2(\text{adiabatycznie}) < p_2(\text{izotermicznie})$.

- **Silnikiem cieplnym (termodynamicznym)** nazywamy każde urządzenie wykonujące pracę kosztem energii doprowadzonej w postaci ciepła i działające periodycznie.
- Francuski inżynier N. Carnot zwrócił uwagę na fakt, że w maszynach cieplnych pracę zawsze można zamienić na ciepło, natomiast zamiana ciepła na pracę podlega ograniczeniom. Obserwacje te doprowadziły do sformułowania drugiej zasady termodynamiki.

Sprawność silnika cieplnego

- Z I ZT dla części ABC cyklu $Q_1 = U_C - U_A + W_1$.
- Z I ZT dla części CDA cyklu $-Q_2 = U_A - U_C - W_2$.
- Równanie bilansu energetycznego cyklu

$$Q_1 - Q_2 = W_1 - W_2 = W, \quad (33)$$

gdzie W jest pracą wykonaną przez czynnik roboczy przeciwko siłom zewnętrznym.

- **Sprawnością termodynamiczną silnika cieplnego** nazywamy stosunek pracy wykonanej przez silnik do ciepła pobranego ze źródła (grzejnika)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (34)$$

Perpetuum mobile drugiego rodzaju

- Maksymalną sprawność $\eta = 1$ silnik osiągnąłby dla $Q_2 = 0$, tzn. gdyby nie trzeba było odprowadzać ciepła do chłodnicy. Takie procesy termodynamiczne są jednak niemożliwe, co jest faktem doświadczalnym, mimo że nie przeczą prawu zachowania energii.
- **Perpetuum mobile drugiego rodzaju** nazywamy hipotetyczny silnik, który mógłby pracować w sposób ciągły bez oddawania ciepła chłodnicy.

Druga zasada termodynamiki (II ZT)

- (a) Perpetuum mobile drugiego rodzaju jest niemożliwe.
- (b) Niemożliwy jest silnik cieplny o sprawności równej 1.
- (c) Warunkiem pracy silnika cieplnego jest oddawanie chłodnicy części energii pobranej ze źródła w postaci ciepła.
- (d) $\Delta S \geq 0$, entropia układu zamkniętego wzrasta w przemianach nieodwracalnych i nie zmienia się w przemianach odwracalnych.

Cykl Carnota

- Carnot zaproponował silnik idealny o maksymalnej sprawności, którego czynnikiem roboczym jest gaz doskonały. Silnik pobiera ciepło z grzejnika o temperaturze T_1 , a oddaje ciepło do chłodnicy o temperaturze T_2 .
- Sprawność odwracalnego cyklu Carnota wynosi

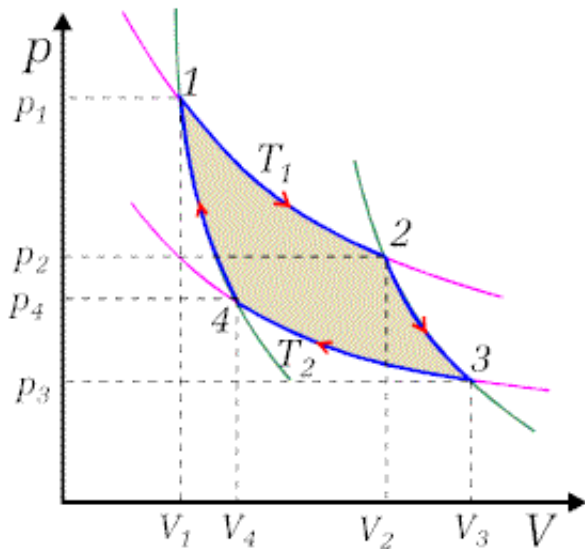
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (35)$$

Sprawność nie zależy od czynnika roboczego.

- Sprawność cykli rzeczywistych jest zawsze mniejsza od sprawności silnika Carnota.
- Lord Kelvin wprowadził bezwzględną skalę temperatur po odkryciach Carnota i określił ją tak, aby

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (36)$$

Cykl Carnota



Sprawność cyklu Carnota

- Przemiana 1-2 to rozprężanie izotermiczne,
 $Q_{12} = W_{12} = nRT_1 \ln(V_2/V_1) > 0$.
- Przemiana 2-3 to rozprężanie adiabatyczne,
 $0 = W_{23} + \Delta U_{23}$.
- Przemiana 3-4 to sprężanie izotermiczne,
 $Q_{34} = W_{34} = nRT_2 \ln(V_4/V_3) < 0$.
- Przemiana 4-1 to sprężanie adiabatyczne,
 $0 = W_{41} + \Delta U_{41}$.
- Zachodzi zależność $\Delta U_{23} + \Delta U_{41} = 0$, ponieważ wracamy do punktu początkowego cyklu.
- Praca wykonana w cyklu wynosi
 $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = Q_{12} + Q_{34}$.

Sprawność cyklu Carnota

- Ciepło dostarczone do silnika $Q_d = Q_{12}$.
- Sprawność cyklu

$$\eta = \frac{W}{Q_d} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}. \quad (37)$$

- Dla przemian adiabatycznych mamy $T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$,
 $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$, a stąd $V_2/V_1 = V_3/V_4$.
- Końcowy wynik to $\eta = 1 - T_2/T_1$.

Nieodwracalność i entropia

- W przyrodzie dobrze znane są procesy, które zachodzą tylko w jednym kierunku. Przykłady: ciało ślizgające się po podłodze w końcu się zatrzyma; sprężony gaz po otwarciu butli rozprzestrzenia się po pomieszczeniu. Gdyby te procesy zaszły w przeciwnym kierunku, byłibyśmy zdumieni.
- Badania na procesami nieodwracalnymi doprowadziły do określenia nowej funkcji stanu układu o nazwie **entropia** o symbolu S . Pewne procesy nie łamałyby zasady zachowania energii, ale nie zachodzą z powodu entropii, która nie może maleć.
- **Przemiana nieodwracalna w układzie zamkniętym powoduje zawsze wzrost entropii S układu.**

Zmiana entropii

- Dla procesu odwracalnego zmianę entropii ΔS możemy określić jako

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (38)$$

- Dla gazu doskonałego można pokazać, że

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (39)$$

Tutaj zmiana entropii może być ujemna, ponieważ gaz w naczyniu nie jest układem zamkniętym (ciepło może przepływać między gazem a otoczeniem). Układem zamkniętym będzie tu gaz łącznie z otoczeniem, a dla tego układu entropia nigdy nie maleje.

Entropia w ujęciu statystycznym

- Entropię układu można zdefiniować odwołując się do liczby możliwych rozkładów tworzących go cząsteczek. **Mikrostanem** (stanem mikroskopowym) nazywamy konkretny rozkład cząsteczek w układzie. Wiele różnych mikrostanów może dawać ten sam **makrostan** (stan makroskopowy), czyli wygląd zewnętrzny układu.
- Liczbę różnych mikrostanów, za pomocą których można zrealizować dany makrostan, nazywamy **wagą statystyczną** W (np. liczba sposobów rozmieszczenia poszczególnych cząstek danego układu na poziomach energetycznych).
- Przykład: warto rozważyć liczbę możliwych konfiguracji sześciu cząstek w dwóch częściach zbiornika.

Liczby stanów

- Rozważmy liczby możliwych stanów układu dla cząstek rozmieszczanych w dwóch częściach zbiornika.
- Jedna cząstka (2 stany): $[a|-]$, $[-|a]$.
- Dwie cząstki rozróżnialne (4 stany): $[ab|-]$, $[a|b]$, $[b|a]$, $[-|ab]$.
- Dwie cząstki nierozróżnialne (3 stany): $[aa|-]$, $[a|a]$, $[-|aa]$.
- Trzy cząstki rozróżnialne (8 stanów): $[abc|-]$, $[ab|c]$, $[ac|b]$, $[bc|a]$, $[a|bc]$, $[b|ac]$, $[c|ab]$, $[-|abc]$.
- Trzy cząstki nierozróżnialne (4 stany): $[aaa|-]$, $[aa|a]$, $[a|aa]$, $[-|aaa]$.

Entropia w ujęciu statystycznym

- Podstawowe założenie mechaniki statystycznej mówi, że **wszystkie mikrostan**y są tak samo prawdopodobne. Wobec tego częściej znajdziemy nasz układ w makro stanie z dużą wagą statystyczną.
- W praktyce liczby mikrostanów są olbrzymie, a na tym tle wyróżniają się najbardziej prawdopodobne makrostany (np. cząsteczki będą równomiernie rozłożone w obu częściach zbiornika).
- Ludwik Boltzmann (1877) podał związek pomiędzy entropią (wielkością termodynamiczną) a liczbą mikrostanów (wielkością statystyczną):

$$S = k_B \ln W. \quad (40)$$

Entropia w ujęciu statystycznym

- Potocznie często łączy się wzrost entropii ze wzrostem nieporządku (nieładu przestrzennego) w układzie. Jest to mylące, o czym świadczy zjawisko krystalizacji w układzie twardych kul (kule bilardowe), które zaobserwowano w eksperymentach rzeczywistych i symulacjach komputerowych. Wzrost koncentracji kul w zbiorniku prowadzi do krystalizacji, czy zwiększenia uporządkowania przestrzennego. Jednocześnie towarzyszy temu zwiększenie entropii, czy wzrost liczby możliwych sposobów rozłożenia elementów układu bez zmiany jego wyglądu zewnętrznego.
- Analogiczny mechanizm występuje przy tworzeniu fazy nematycznej w układzie twardych prętów (model Onsagera).