

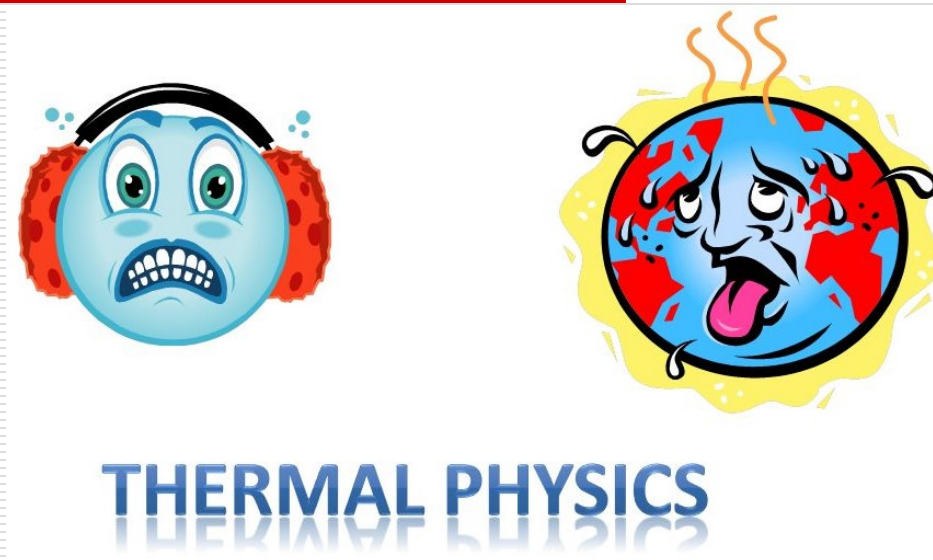
Wykład 6: Przekazywanie energii – elementy termodynamiki

dr inż. Zbigniew Szklarski

szkla@agh.edu.pl

<http://layer.uci.agh.edu.pl/Z.Szklarski/>

Temperatura



- ☐ Fenomenologicznie – wielkość informująca o tym jak ciepłe/zimne jest dane ciało.
- ☐ Kinetyczno-molekularnie - jest określona przez średnią energię kinetyczną ruchu cząsteczek ciała.

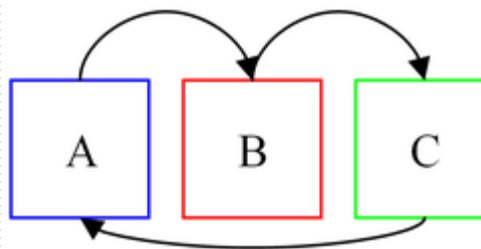
Pomiar temperatury

Zmiana temperatury → zmiany własności ciał → termoskop

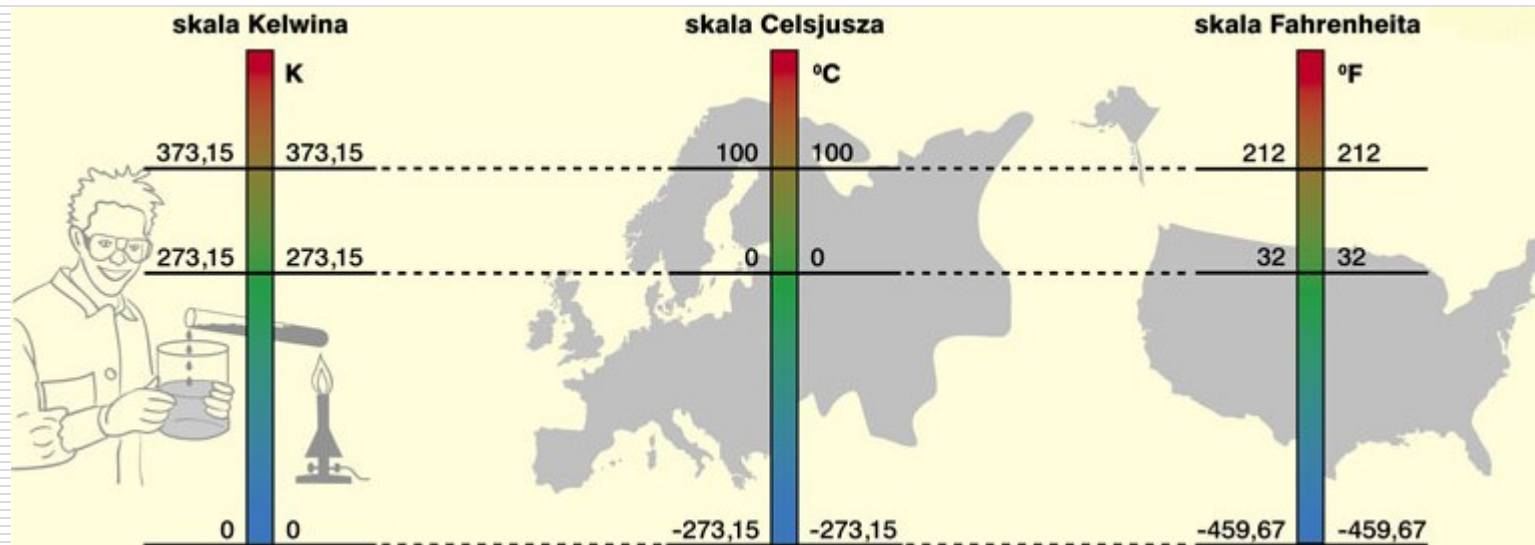
Wyskalowany termoskop ⇒ *termometr*



Zasada pomiaru opiera się na *ZEROWEJ ZASADZIE TERMODYNAMIKI*



Skale temperatur



Punkty termometryczne:

punkt potrójny wody
= 273,16 K

wrząca woda

topniejący lód

$$t_C = T_K - 273,15$$

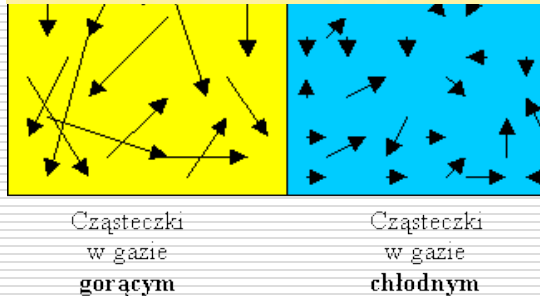
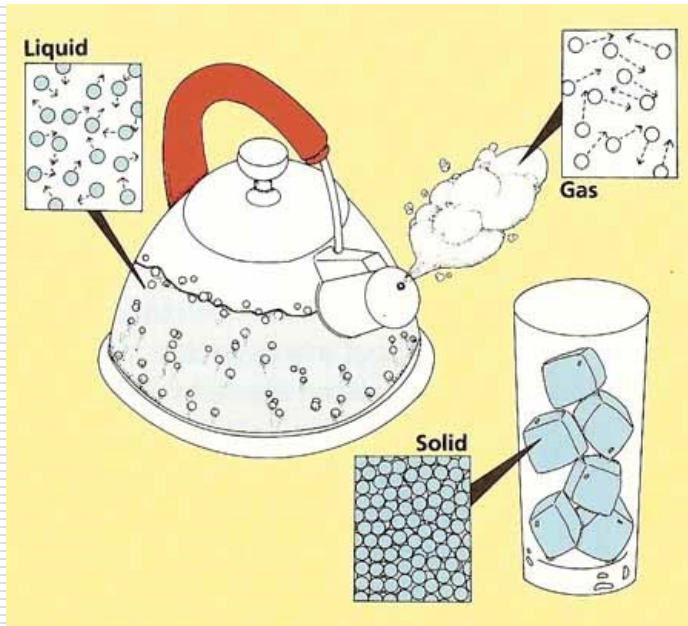
$$\Delta t_C = \Delta T_K$$

temp. ciała

krzepnący roztwór
salmiaku

$$t_F = \frac{9}{5}(t_C + 32)$$

Kinetyczno-molekularna interpretacja temperatury, energii wewnętrznej i ciepła



Związek energii kinetycznej cząsteczki z temperaturą , dla każdego stopnia swobody cząsteczki :

$$\langle E_k \rangle \sim kT$$

gdzie k – stała Boltzmana

Dla cząsteczki jednoatomowej

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Dla cząsteczki dwuatomowej

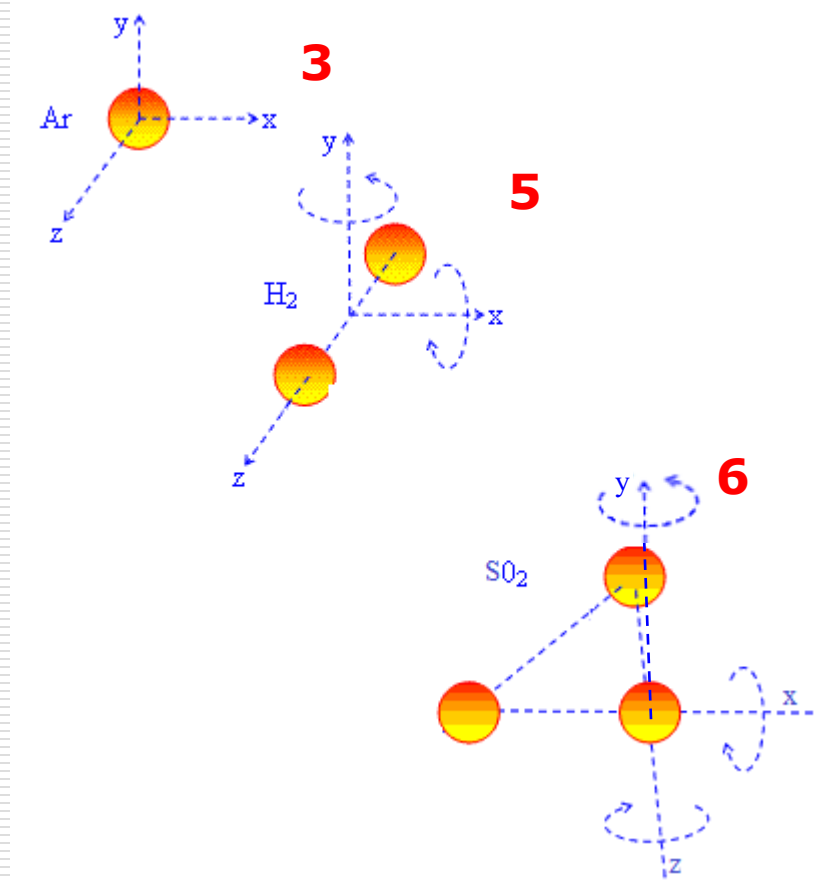
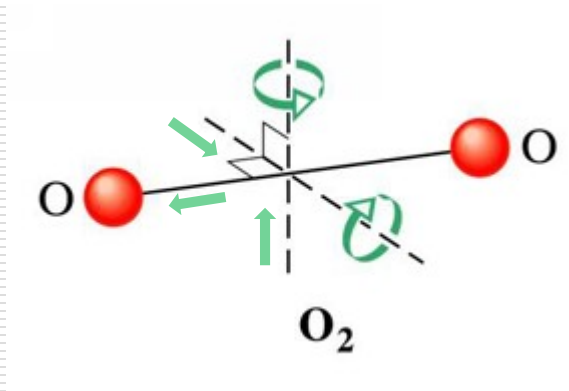
$$\langle E_k \rangle = \frac{5}{2} kT$$

ponieważ:....

□ Stopnie swobody cząsteczek

Liczba danych koniecznych i wystarczających do określenia położenia ciała w przestrzeni

Dla cząsteczki dwuatomowej



$$\langle E_k \rangle = \frac{m \langle V_x^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle V_y^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle V_z^2 \rangle}{2} + \frac{I_y \langle \omega_y^2 \rangle}{2} + \frac{I_z \langle \omega_z^2 \rangle}{2}$$

Zgodnie z *zasadą ekwipartycji energii* na każdy stopień swobody przypada ta sama średnia wartość energii kinetycznej

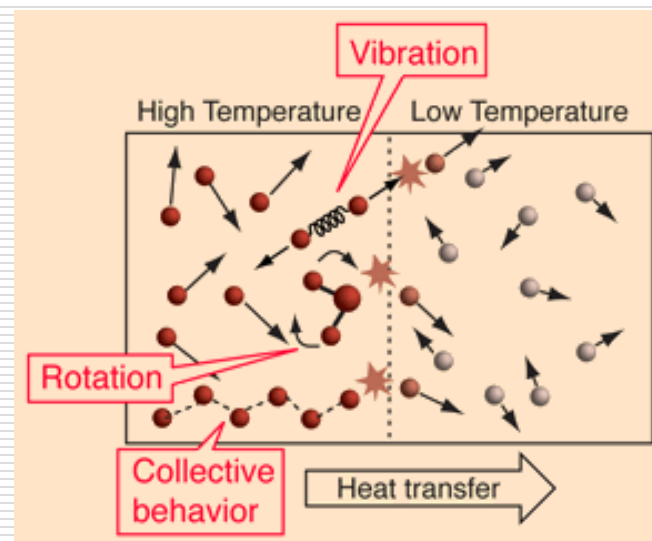
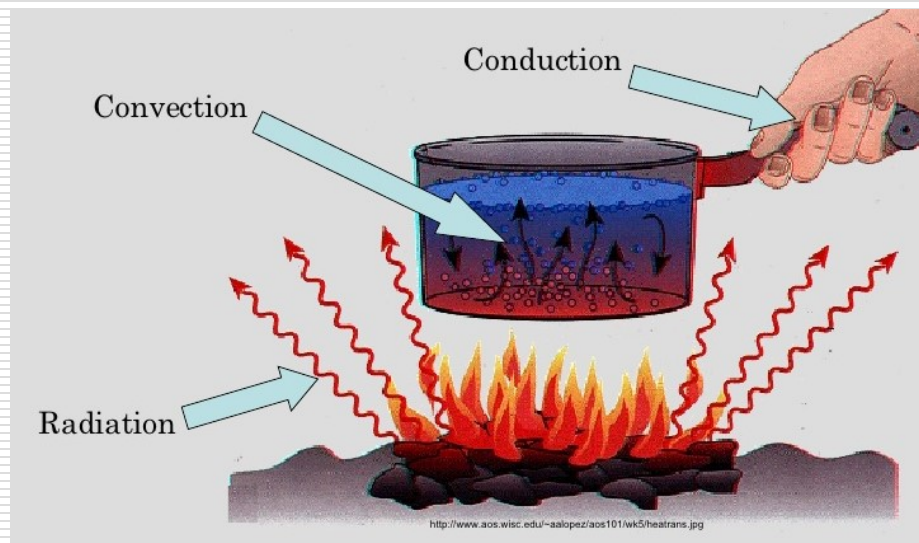
$$\frac{m\langle V_i^2 \rangle}{2} = \frac{I_i\langle \omega_i^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2}kT$$

stąd dla cząsteczki dwuatomowej:

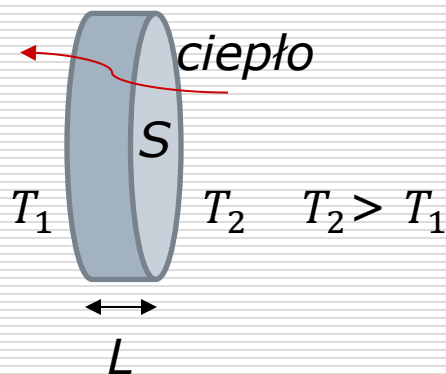
$$\langle E_k \rangle = \frac{5}{2}kT$$

dla cząsteczki jednoatomowej: $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2}kT$

□ Przepływ ciepła – przekaz energii



□ Przewodnictwo cieplne



Przepływ ciepła w jednostce czasu:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda \cdot S \frac{T_2 - T_1}{L}$$

gdzie λ - *przewodność cieplna materiału* [$\text{W}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$]

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot S \frac{dT}{dx}$$

Materiał	λ [$\text{W}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$]
stal	40
szkło	0,84
styropian	0,036
powietrze	0,025

Minus oznacza przepływ ciepła przeciwnie do gradientu temperatury.

Dla konkretnej przegrody – współczynnik przenikania ciepła:

$$U = \frac{\lambda}{L}$$

Przykładowo, dla ścian zewnętrznych budynków mieszkalnych współczynnik przenikania ciepła nie powinien być większy niż $0,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, niezależnie od rodzaju ściany.

Przykład: Obliczyć szybkość przepływu ciepła przez szybę o grubości 3 mm i wymiarach 2 m x 1,5 m, przy różnicy temperatur 1°C między jej powierzchniami.

Odp.: 840 W !!

O zmianach energii wewnętrznej układu wnioskujemy ze zmian parametrów określających stan termodynamiczny, tzn. p , V , T .

Istnieją dwa sposoby wymiany energii między układami – w formie **PRACY** lub **CIEPŁA**.

Mówi o tym *I zasada termodynamiki*:

$$\Delta U = Q + W$$

Energia wewnętrzna układu rośnie gdy dostarczamy ciepła lub wykonujemy nad układem pracę.

Ilość przekazanego ciepła zależy od:

- rodzaju substancji (jej *ciepła właściwego*)
- jej masy
- uzyskanej różnicy temperatur

$$Q = c_w \cdot m \cdot \Delta T$$

Ogrzewamy układ: $\Delta T = T_k - T_0 > 0 \Rightarrow Q > 0$ - ciepło jest pobierane przez układ

Oziębiamy układ: $\Delta T = T_k - T_0 < 0 \Rightarrow Q < 0$ - ciepło jest oddawane przez układ

Wynika stąd zasada bilansu cieplnego: $\Sigma Q = 0$

Małe przypomnienie:

- w jednym molu substancji jest $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek
- masa gazu $m = n \cdot \mu$ (gdzie μ – masa molowa, n – ilość moli)
- ciepło właściwe a ciepło molowe:

$$c_w = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$$

$$C = \frac{Q}{n \cdot \Delta T}$$

$$C = \mu \cdot c_w$$

Skoro dla 1 cząsteczki $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$

to dla $n=1$ mola gazu, dostarczona energia jest zużywana np. na ogrzanie gazu bez zmiany jego objętości ($W = 0$):

$$\Delta E = \frac{3}{2} k N_A \Delta T = \frac{3}{2} R \cdot \Delta T = C_v \cdot 1 \cdot \Delta T = Q$$

gdzie $k N_A = R$ - stała gazowa,

zatem ciepło molowe przy stałej objętości $C_v = \frac{3}{2} R$
a ciepło właściwe $c_v = \frac{3 R}{2 \mu}$ (dla gazu jednoatomowego)

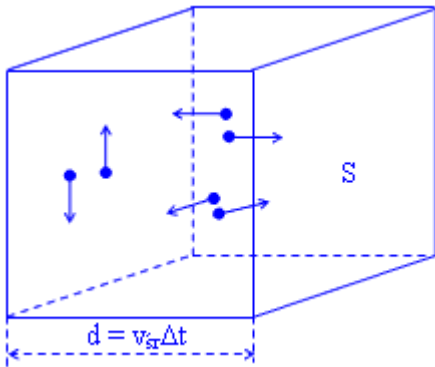
Z kolei ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu $C_p = C_v + R$

zatem $C_p = \frac{5}{2} R$ lub $c_p = c_v + \frac{R}{\mu}$

Równanie stanu gazu doskonałego

Gaz doskonały:

- punkty materialne
- nie oddziałują ze sobą poza ...
- idealnie sprężystymi zderzeniami
- poruszają się prostoliniowo, jednostajnie



Nacisk na jedną ściankę
wywierany przez N cząstek: $\langle F \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{d} \langle mv^2 \rangle$

Ciśnienie na jedną ściankę:

$$p = \frac{\langle F \rangle}{d^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle mv^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

Skoro $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow$ $pV = NkT$ lub $\frac{pV}{T} = \text{const}$

Przechodząc między dwoma stanami gazu: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

Dla jednego mola gazu w warunkach normalnych: $\frac{p_0 V_0}{T_0} = R$ $R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$

Dla n moli gazu w dowolnych warunkach: $pV = nRT$ równanie Clapeyrona

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

Przykład

Gumowy balonik zawierający pół mola helu umieszczono na głębokości $h = 1$ m pod powierzchnią wody o gęstości $\rho = 1000$ kg/m³. Temperatura wody i gazu w baloniku wynosi 7°C, a ciśnienie powietrza $p_0 = 1020$ hPa.

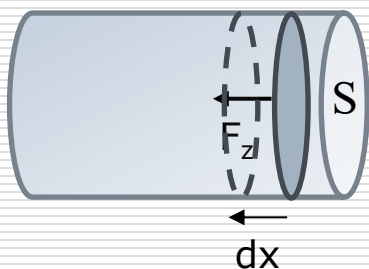
1. Oblicz objętość balonika.

2. Po ogrzaniu wody o 20°C i ustaleniu równowagi termodynamicznej, objętość balonika wzrosła. Dla gazu jednoatomowego jakim jest hel, ciepło molowe przy stałej objętości wynosi $c_v = \frac{3}{2}R$. Oblicz ilość ciepła, jaką pobrał hel

podczas rozprężania się balonika.

3. Jeżeli rozszerzający się gaz wykonał pracę 83,1 J, oblicz przyrost energii wewnętrznej gazu w baloniku.

Praca w termodynamice



$$dW = \vec{F}_z \circ d\vec{x} = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV \quad W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

W tym wypadku objętość się zmniejsza ($V_2 < V_1$) czyli $dV < 0$ zatem aby być w zgodzie z I zasadą termodynamiki należy przyjąć że praca siły **zewnątrznej** ma być dodatnia:

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

jeżeli **gaz się** rozpręża: $dV > 0$ to $W < 0$!!

$$W = -p\Delta V$$

Uwaga! W podręcznikach anglojęzycznych często stosowana jest umowa odwrotna! (wówczas $\Delta U = Q - W$)

Przykład 1:

Określić rodzaj gazu, którego masa 2 kg została sprężona w temperaturze 27° C tak, że ciśnienie wzrosło trzykrotnie, a iloczyn ciśnienia i objętości gazu był stały i wykonano przy tym pracę $1,37 \cdot 10^3$ kJ.

Rozwiązanie $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ $p_1 V_1 = p_2 V_2$

Z równania Clapeyrona $p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

$$W = -\frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad V_2 = \frac{p_1 V_1}{P_2} = \frac{V_1}{3} \quad \longrightarrow \quad W = -\frac{m}{\mu} RT \ln \frac{1}{3}$$

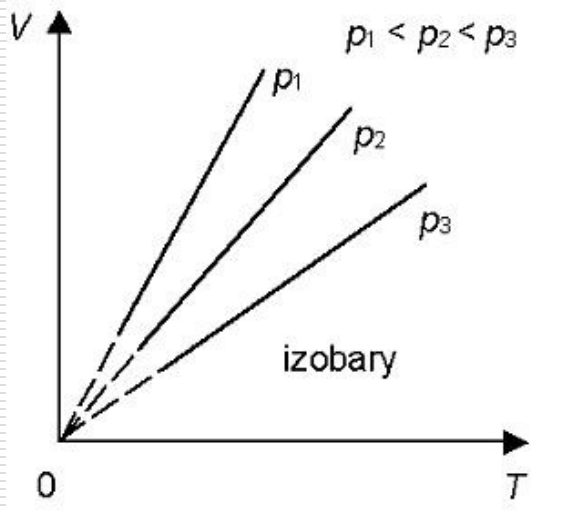
$$1,37 \cdot 10^6 = -\frac{2}{\mu} \cdot 8,31 \cdot 300 \ln \frac{1}{3} \quad \mu = 4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \text{K}}{\text{J}} \quad \mu = 4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \rightarrow \text{He}$$

Przemiany termodynamiczne gazu doskonałego

- Izobaryczna**

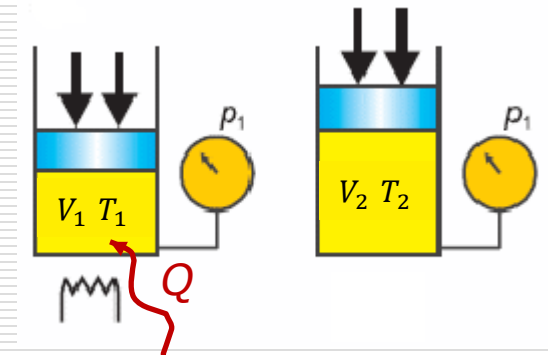
Gay-Lusac'a

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



$$p = \text{const}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

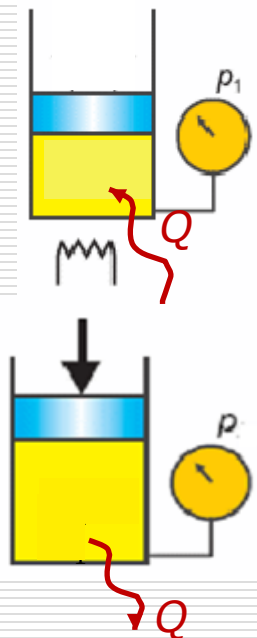


$$V = V_0(1 + \alpha\Delta T)$$

V_0 – objętość w 0°C

$$[\alpha] = \frac{1}{\text{deg}}$$

α – współczynnik rozszerzalności objętościowej gazu



W przemianie 1 → 2 $Q = \Delta U + W$

do układu

dostarczono ciepło: $Q > 0$

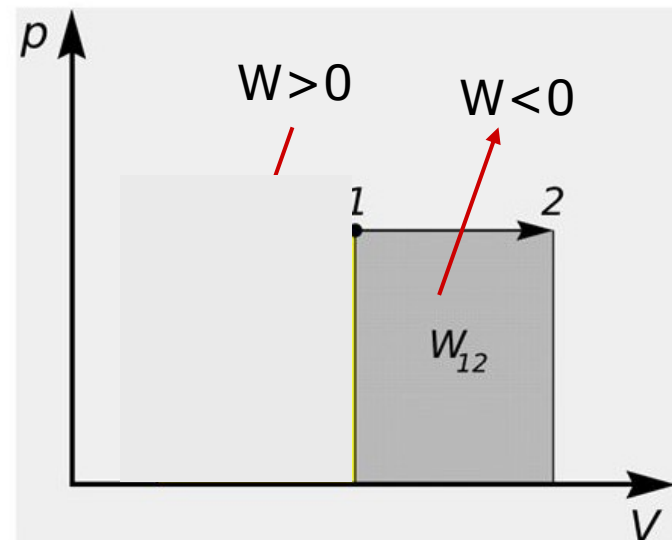
pracę wykonuje układ: $W < 0$

W przemianie 1 → 3:

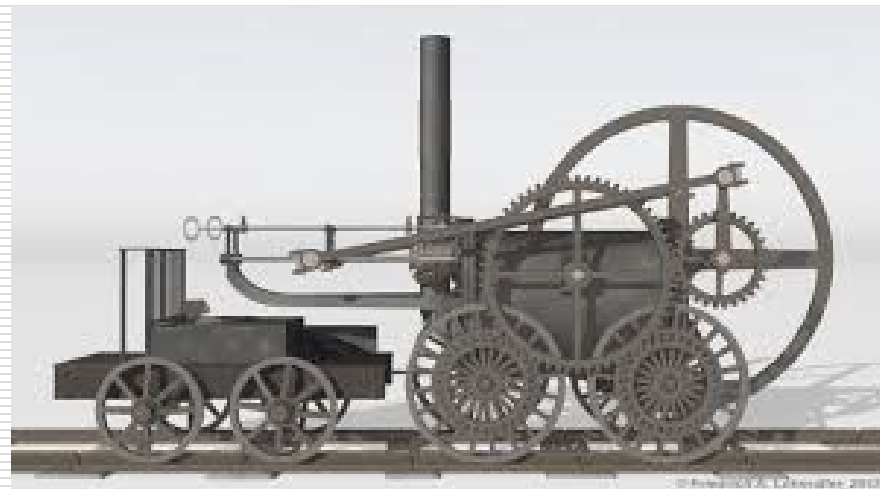
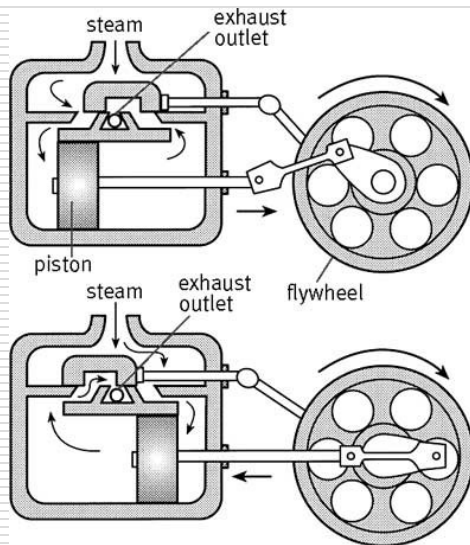
$Q < 0$

$W > 0$

$$W = \Delta U + Q$$



1 - 2 izobaryczne rozprężanie $W = -p\Delta V$
 $W = p\Delta V$



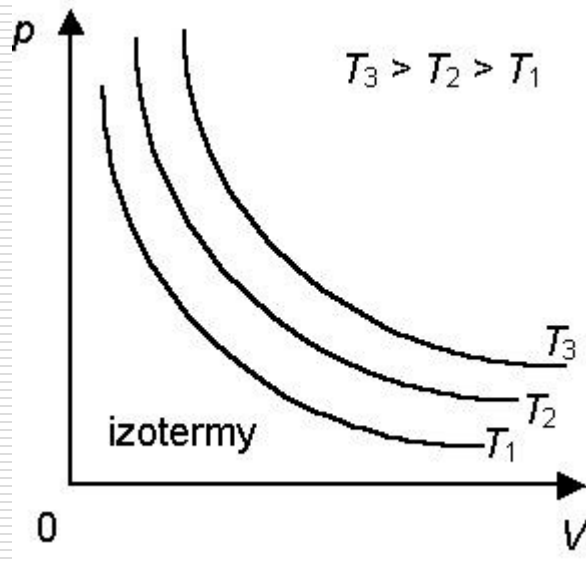
• Izotermiczna

Boyl'a-Mariotte'a

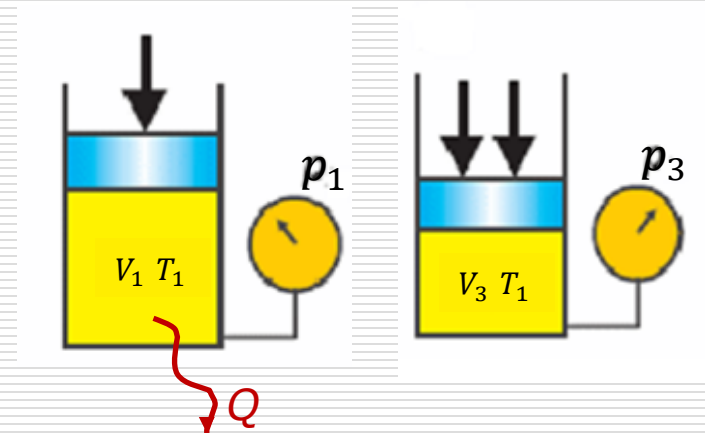
$$p_1 V_1 = p_3 V_3$$

$$T = \text{const}$$

$$pV = \text{const}$$

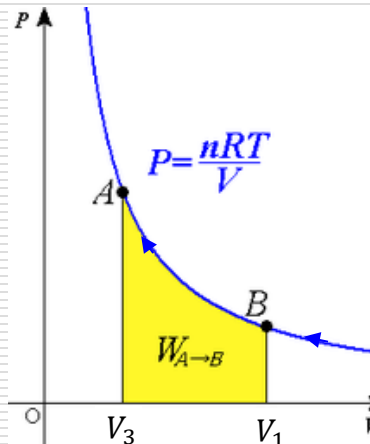


$$T = \text{const} \Rightarrow \Delta U = 0$$



Układ oddaje ciepło: $Q < 0$

Pracę wykonuje siła zewnętrzna: $W > 0$



$$W = -RT \cdot \ln \frac{V_3}{V_1}$$

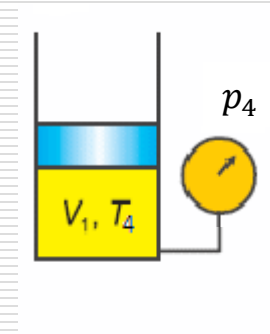
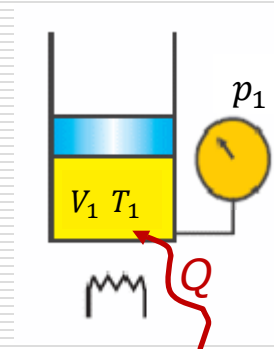
- Izochoryczna**

Charles'a

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_4}{T_4}$$

$$V = \text{const}$$

$$\frac{p}{T} = \text{const}$$



Do układu dostarczono ciepło:

$$Q > 0$$

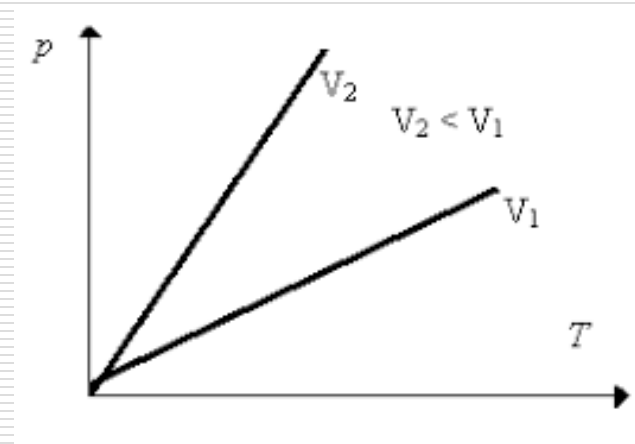
Układ nie wykonuje pracy:

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q$$

$$p = p_0(1 + \beta \Delta T)$$

β – współczynnik termicznej rozprężliwości gazu



- Adiabatyczna**

$$Q = 0$$

$$pV^\kappa = \text{const} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_5} \right)^{\kappa-1}$$

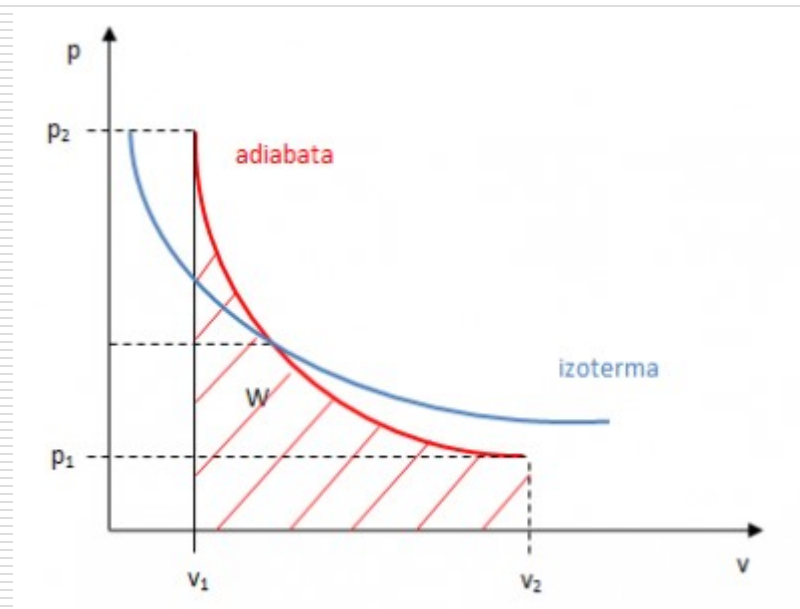
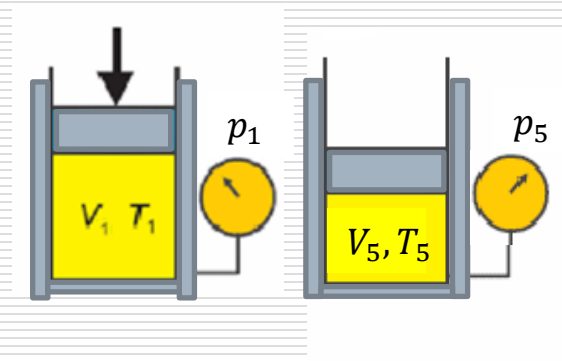
Układ izolowany:

$$Q = 0$$

Praca siły zewnętrznej:

$$W > 0$$

$$\Delta U = W$$



Przykład 2:

Rurka szklana zatopiona na jednym końcu zawiera słupek rtęci o długości $L = 25$ cm. Gdy rurkę trzymamy pionowo, otwartym końcem do dołu, to długość słupka powietrza zamkniętego w rurce wynosi $h = 30$ cm. Po odwróceniu rurki o 180° – otworem do góry, długość słupka powietrza maleje dwukrotnie, a jego temperatura nie ulega zmianie. Gęstość rtęci wynosi $\rho_r = 13600 \text{ kg/m}^3$. Oblicz:

1. Wartość ciśnienia powietrza otaczającego rurkę.
2. Długość słupka powietrza w zamkniętej części rurki, gdy ustawimy ją poziomo.

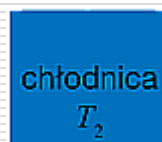
$$p_0 = 1020 \text{ hPa}$$
$$h_x = \frac{2}{3}h = 0,2 \text{ m}$$

Cykl Carnot'a

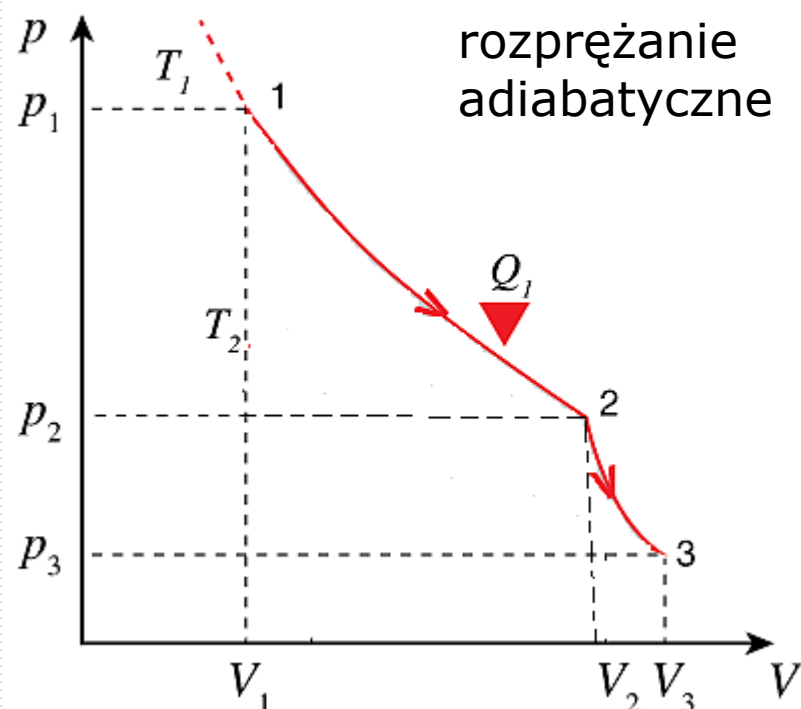
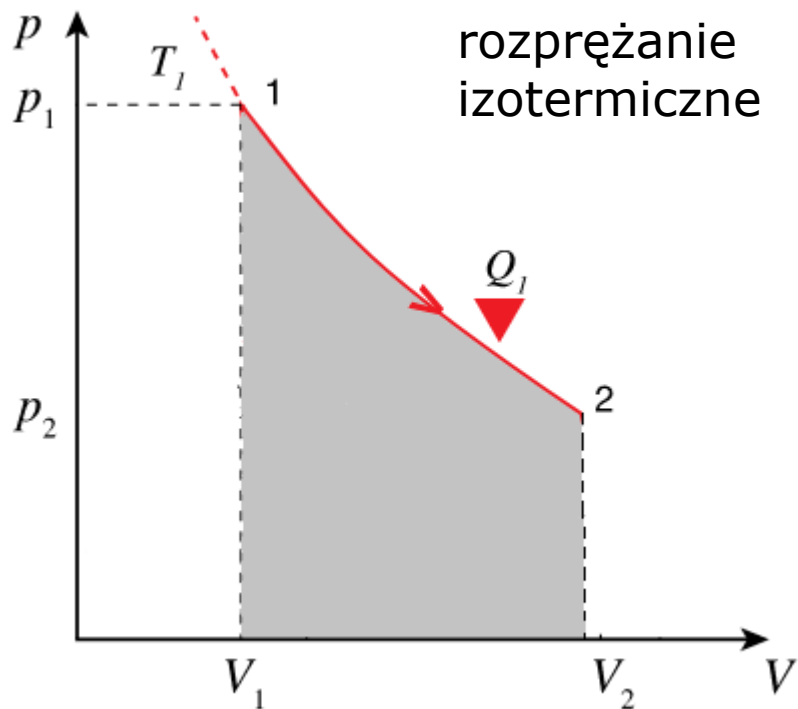
Izolowane ścianki
i tłok



Zasada pracy silników cieplnych:
Substancja robocza dokonuje szeregu przemian termodynamicznych (cykli mniej lub bardziej zamkniętych), pobierając ciepło i w ich wyniku wykonuje pracę.



Nieskończona pojemność cieplna źródła i chłodnicy



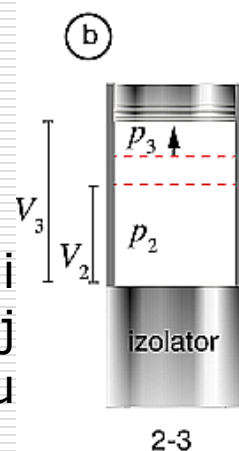
$$\Delta U = 0$$

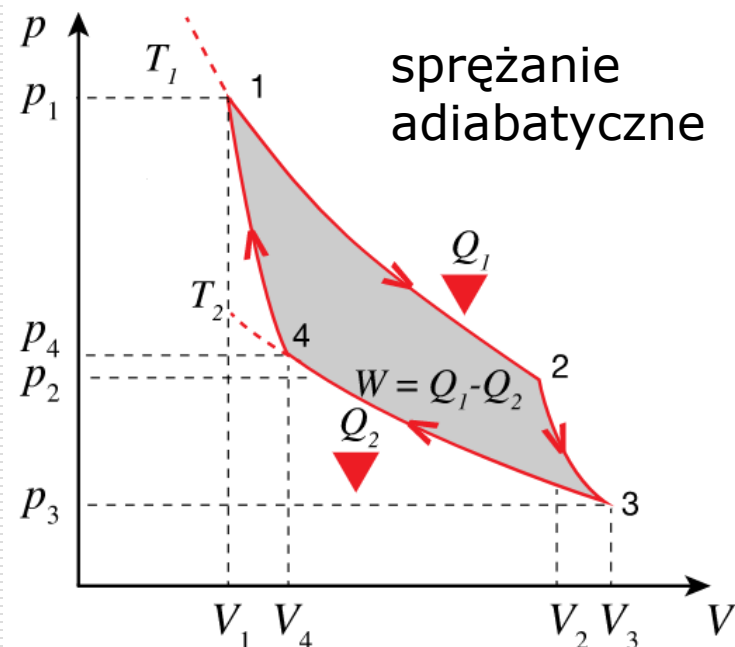
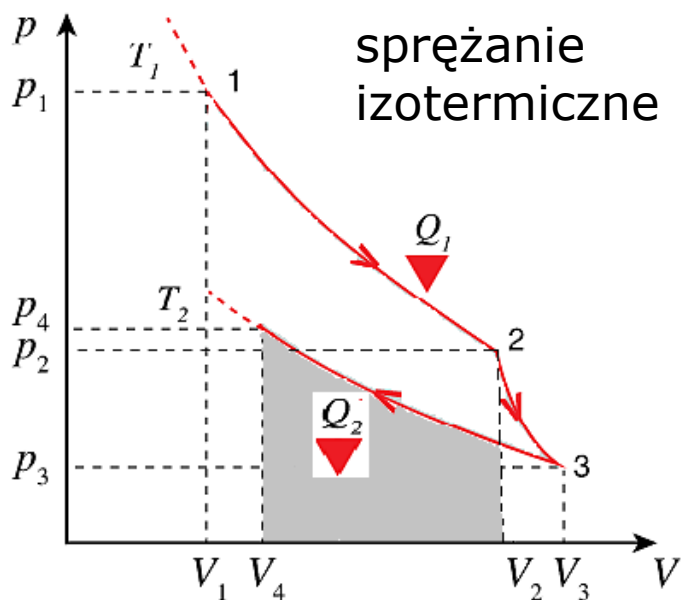
$$Q = W_1$$



$$W_a = \Delta U$$

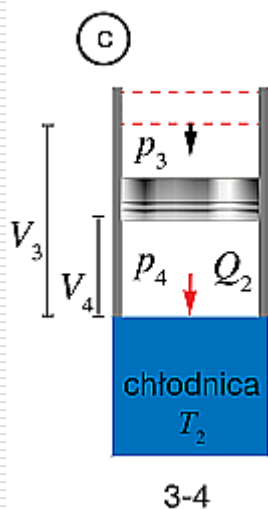
kosztem energii
wewnętrznej
gazu





$$\Delta U = 0$$

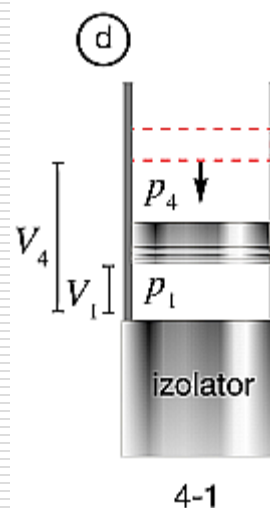
$$Q_2 = W_2$$



$W_a = \Delta U$
nad gazem wykonywana
jest praca

praca wykonana w
cyklu – kosztem
pobranego ciepła

$$W = Q_1 - Q_2$$



Sprawność cyklu:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Sprawność cyklu Carnota zawsze jest mniejsza od 1, bowiem temperatura T_2 chłodnicy ma wartość większą od zera, gdyż temperatura zera bezwzględnego jest nieosiągalna.

Im większa sprawność – tym mniejsze straty!

Przykłady:

Sprawność cyklu Carnota o temperaturze zbiornika ciepła 2700 K, i otaczającego powietrza około 300 K wynosi: **0,89**.

Sprawność silnika parowego (kocioł o temperaturze 373 K) to jedynie **0,21** !

Sprawność silnika spalinowego (temp. Spalania mieszanki 2700 K, chłodnicy 300K) wynosi **0,56**.

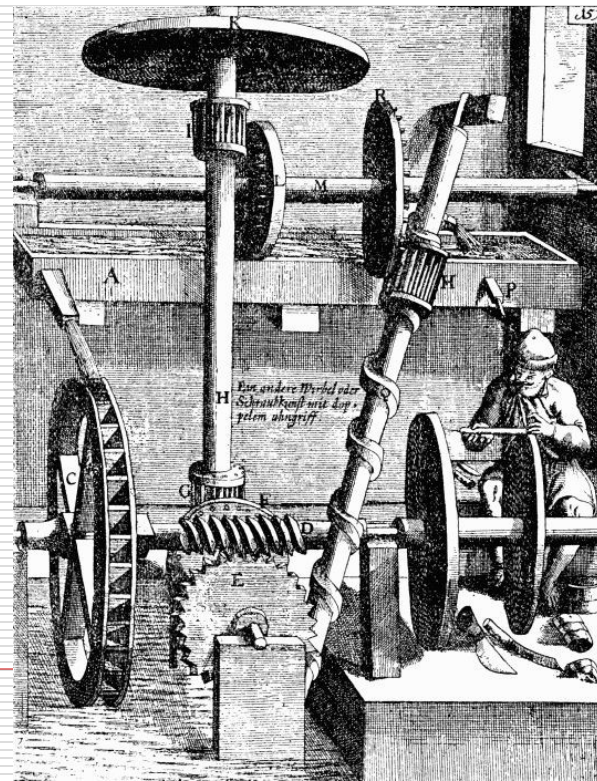
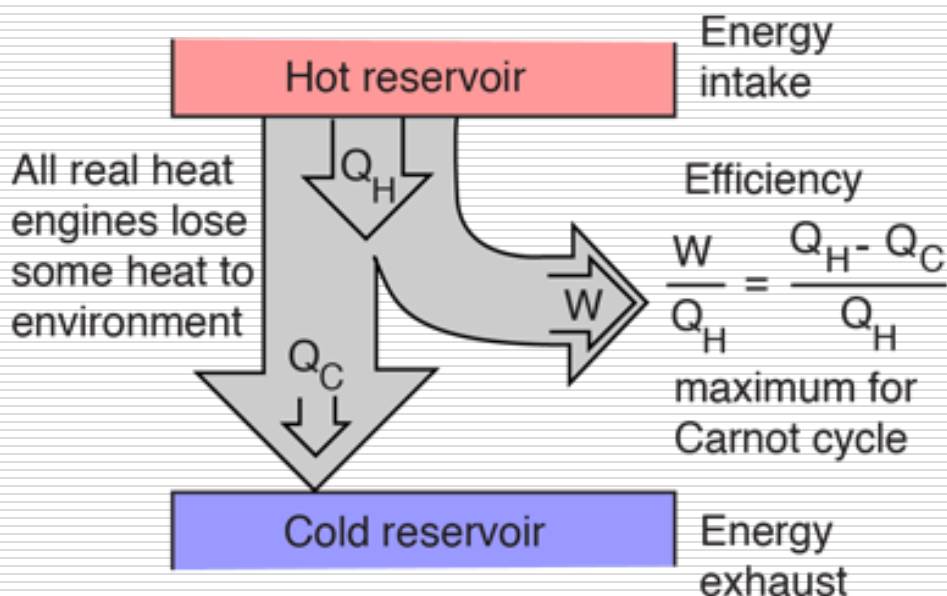
II zasada termodynamiki

Sformułowanie Kelwina:

Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem jest pobranie ciepła z danego zbiornika i całkowita zamiana tego ciepła na pracę.

Sformułowanie -twierdzenie Clausiusa:

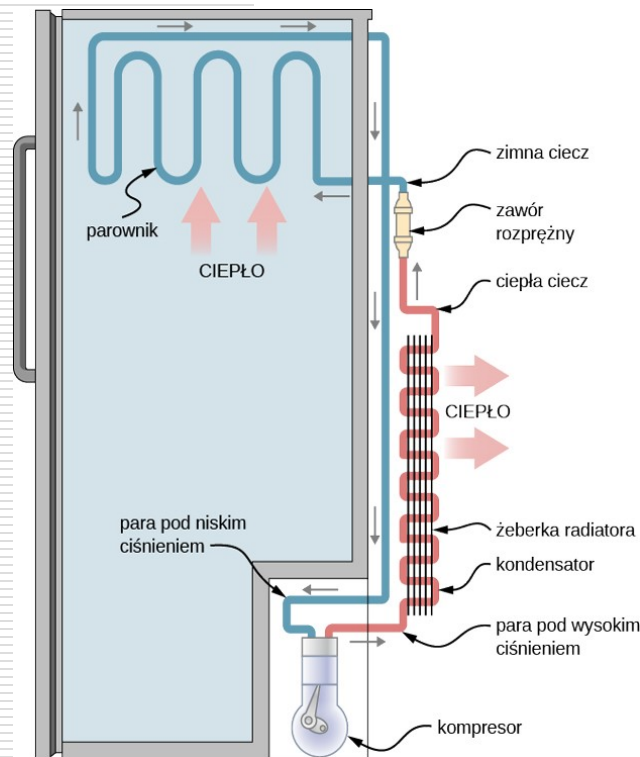
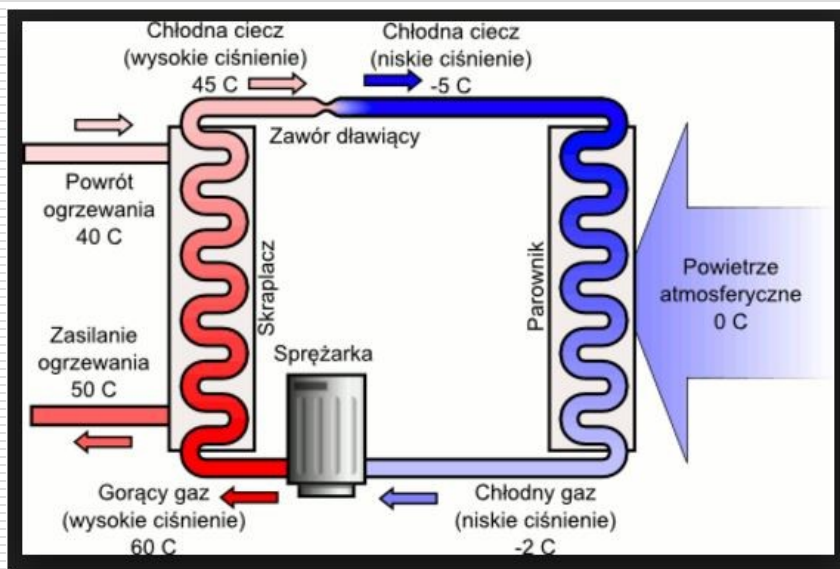
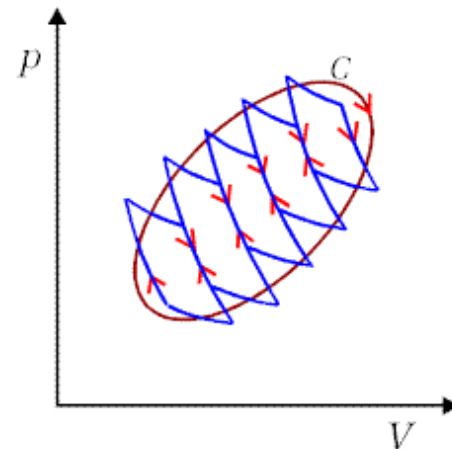
Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem jest pobranie ciepła od ciała o niższej temperaturze i przekazanie go do ciała o wyższej temperaturze.

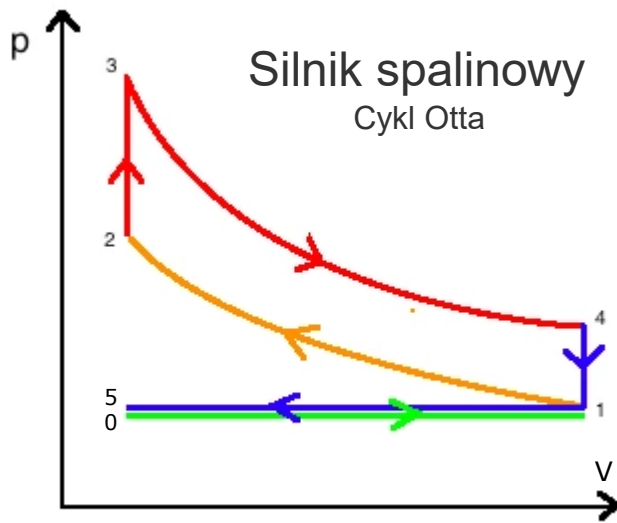


Każdy proces odwracalny można przybliżyć złożeniem cykli Carnota.

Pompa ciepła: ciepło jest przekazywane od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej - w kierunku przeciwnym do samorzutnego przepływu ciepła.

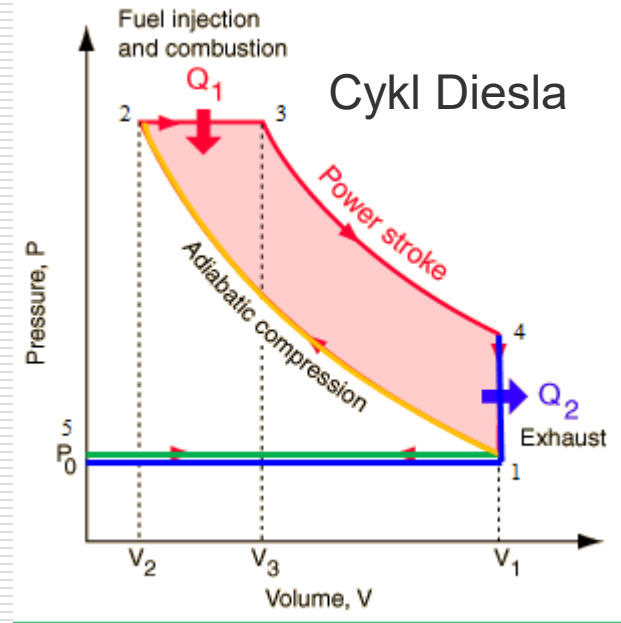
Procesowi przekazywania ciepła w tym kierunku musi towarzyszyć praca czynnika zewnętrznego (np. sprężarka w lodówce).



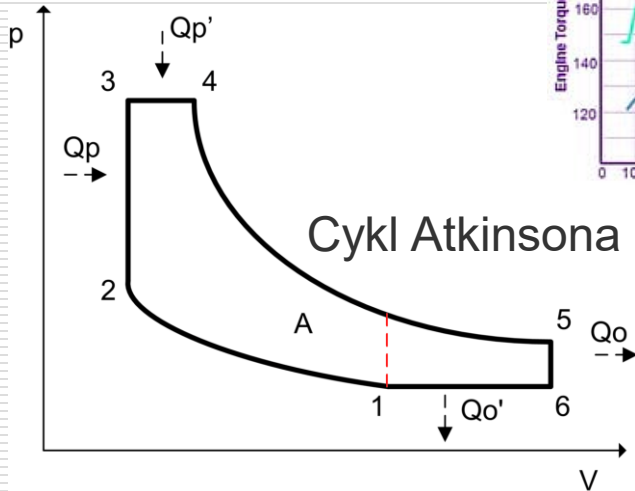
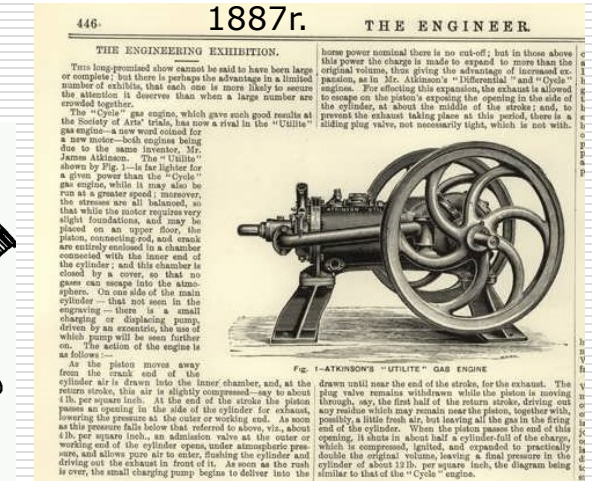
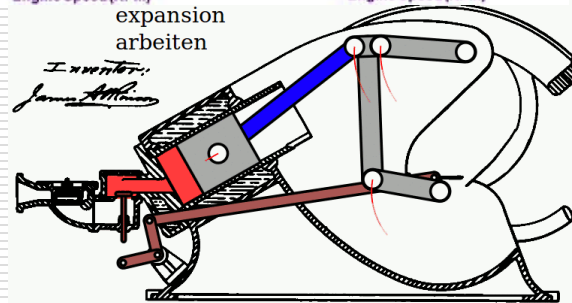
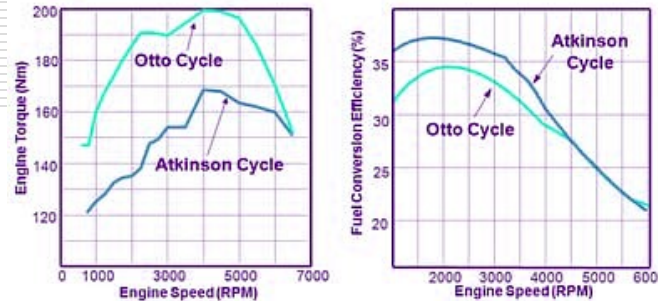


Cykl Otto

0-1 suw ssania
1-2 sprężanie
(adiabat.)
2-3 zapłon
3-4 suw pracy
4-1-5 wydech



Comparison of Otto and Atkinson Cycles



Entropia

Entropia (ozn. S) jest miarą stopnia nieuporządkowania układu i rozproszenia energii.

Jest to termodynamiczna funkcja stanu, określająca kierunek przebiegu samorzutnych procesów, w odosobnionym układzie termodynamicznym.

Druga zasada termodynamiki mówi, że w układzie zamkniętym entropia S nie może maleć to znaczy $dS \geq 0$.

Zależy ona tylko od początkowego i końcowego stanu układu, a nie od drogi przejścia pomiędzy tymi stanami.

Entropia jest funkcją określoną dla stanu równowagi, taką że dla procesu odwracalnego:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad dQ - \text{ciepło dostarczane w procesie odwracalnym}$$

Entropia układu izolowanego adiabatycznie, w którym zachodzą procesy odwracalne, jest stała.

Natomiast dla układów nieizolowanych adiabatycznie - wymieniających ciepło z otoczeniem - entropia układu rośnie.

$$ds. + dS_o \geq 0 \quad \text{gdzie } dS_o \text{ jest zmianą entropii otoczenia.}$$

Przykład 3:

Oblicz zmianę entropii w n molach gazu doskonałego podczas odwracalnego izotermicznego rozprężania gazu od objętości V_1 do objętości V_2 .

Rozwiązanie:

$$dU = dQ + dW = 0 \quad dQ = -dW \quad dW = -pdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{pdV}{T} \quad pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$dS = \frac{nRdV}{V} \quad S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad V_2 > V_1 \Rightarrow S > 0 \text{ (rośnie!)}$$