



9. Termodynamika - II

9.2. Wykorzystanie termodynamiki:

- przemiany fazowe,
- ciepło przemian,
- skraplanie gazów,
- silniki cieplne,
- cykl Carnota.



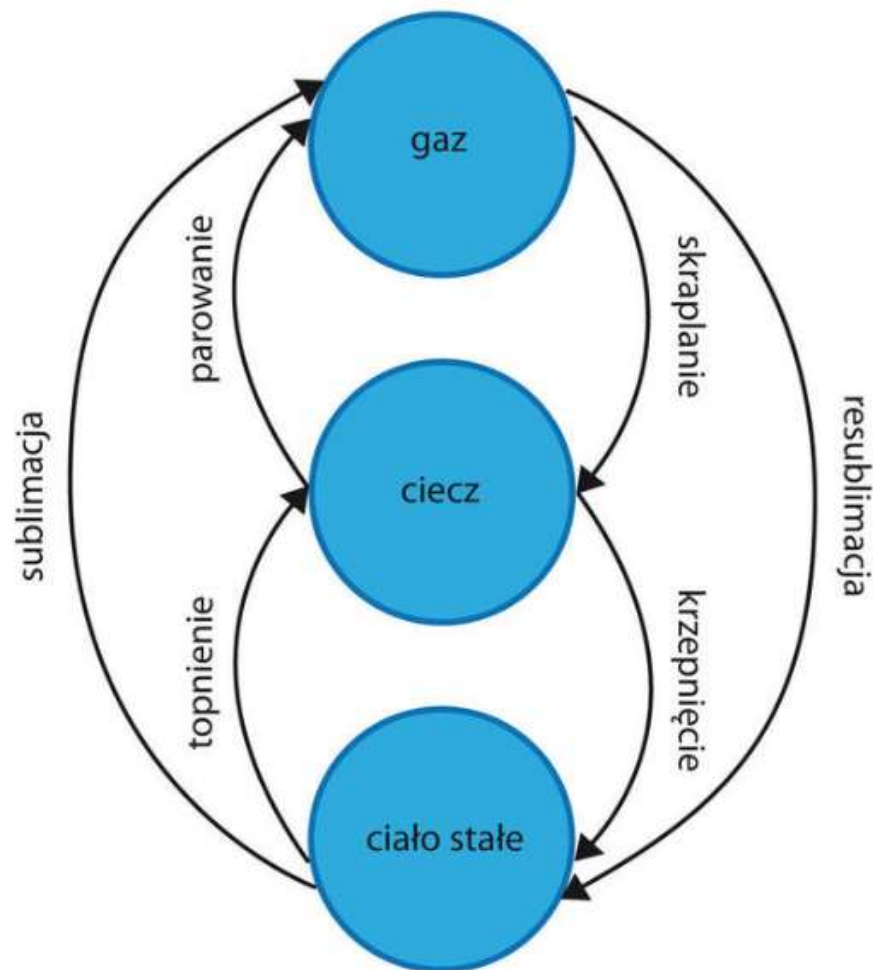
Przemiany fazowe

Przemiana fazowa (przejście fazowe)

Proces termodynamiczny, polegający na przejściu jednej fazy termodynamicznej w drugą, zachodzący w kierunku zapewniającym minimalizację energii swobodnej układu.

Jakie procesy należą do przemian fazowych?

- prowadzące do zmiany stanu skupienia np. **parowanie i skraplanie, krystalizacja, topnienie, sublimacja, resublimacja**;
- zachodzące bez zmiany stanu skupienia, w fazie stałej lub ciekłej, np. **przemiana alotropowa***.



***Alotropia** - występowanie tego samego pierwiastka chemicznego w dwóch lub więcej odmianach znajdujących się w tym samym stanie skupienia

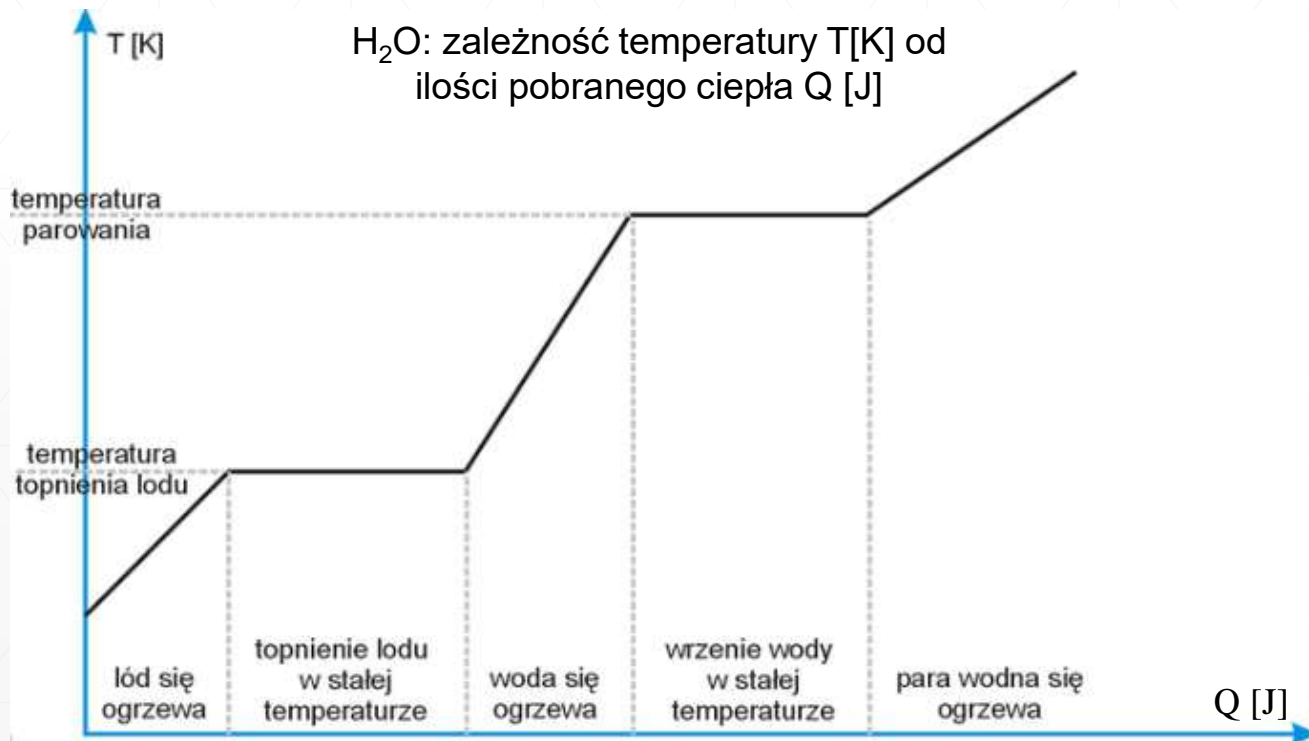
Przemiany fazowe - przemiany I rzędu

Przemianom fazowym I rodzaju

towarzyszy zawsze pochłonięcie lub oddanie ciepła. Są to przemiany, w których następuje zmiana stanu skupienia:

topnienie; krzepnięcie; parowanie;
skraplanie; sublimacja; resublimacja.

Ciepło przemiany fazowej - energia termiczna wymieniana pomiędzy układem a otoczeniem podczas przejścia fazowego prowadzonego w warunkach izotermicznych - zwane kiedyś **ciepłem utajonym** (1750 Josef Black).

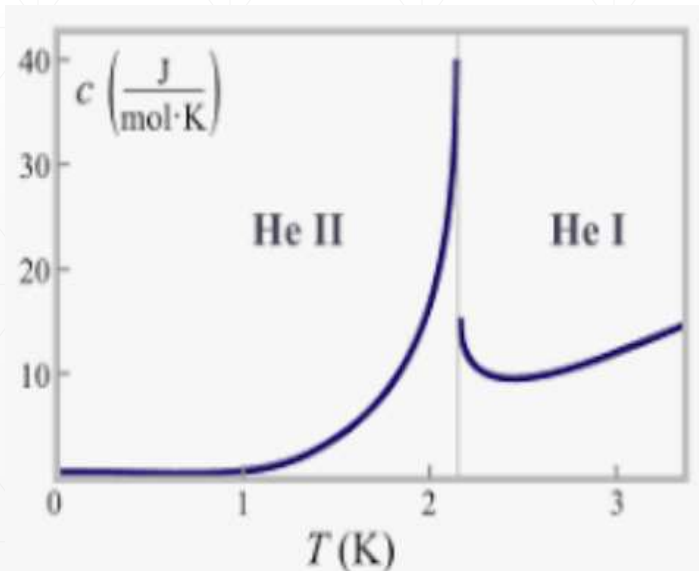


Przemiany fazowe – przemiany II rzędu

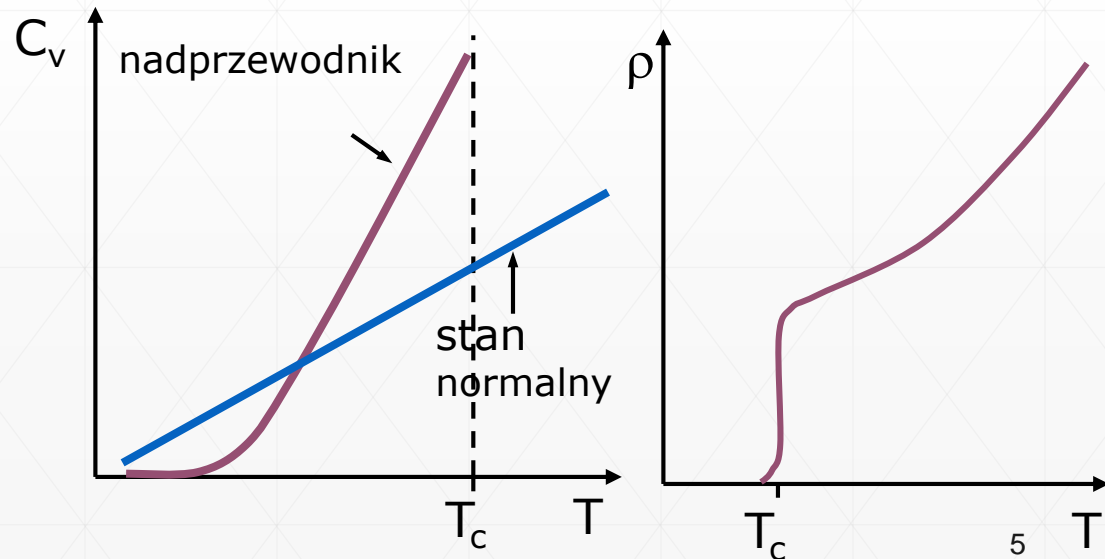
Przemiany fazowe II rodzaju

nie występuje tu efekt cieplny i zmiana gęstości ale występuje skokowa zmiana takich wielkości jak: ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności, rezystancja, np. **przemiany magnetyczne, przemiany lambda, przejścia metali w stan nadprzewodnictwa**.

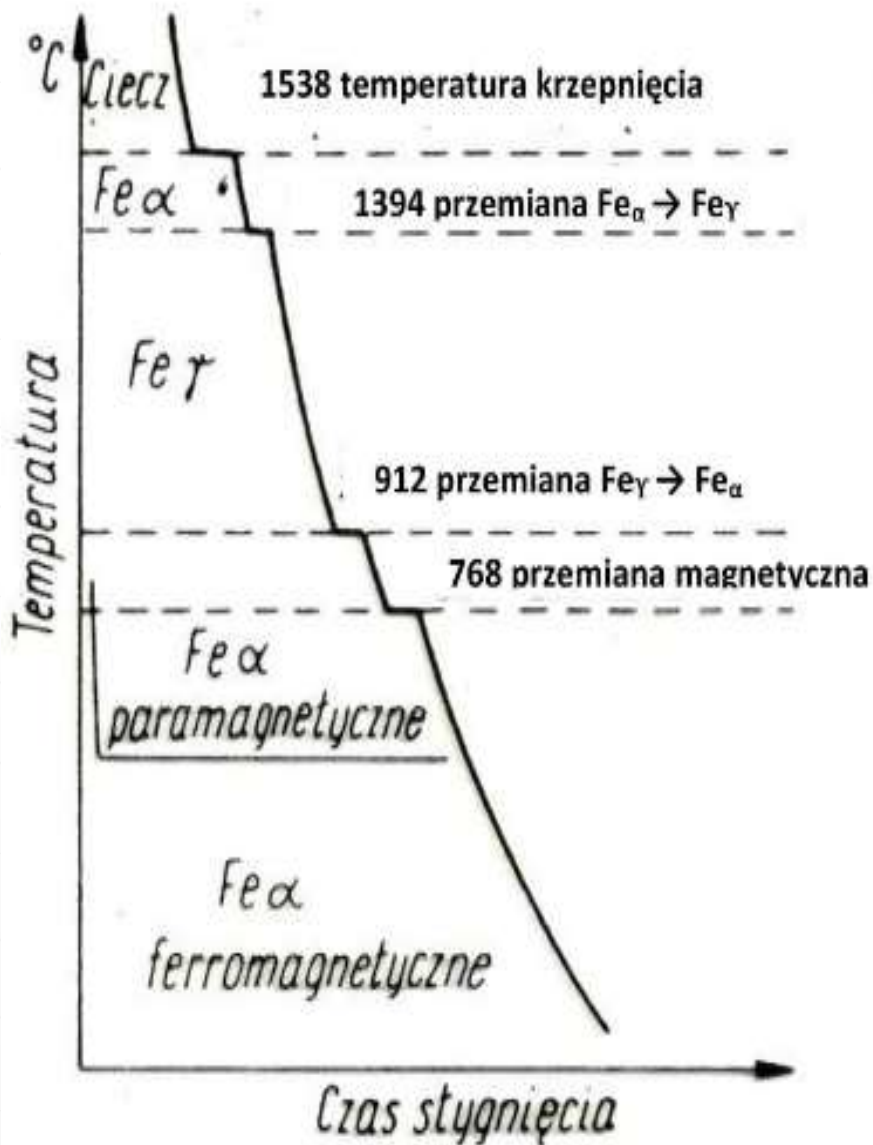
Przemiana lambda - zachodzi w pobliżu zera bezwzględnego z fazy ciekłej helu I do fazy nadciekłej helu II (właściwości pozbawionego tarcia przepływu cieczy przez wąskie kapilary).



Przemiana metalu ze stanu normalnego do nadprzewodzącego - związana jest ze zmianą stanu termodynamicznego (zmiana ciepła właściwego i zanik oporu w temperaturach poniżej temperatury krytycznej T_c).

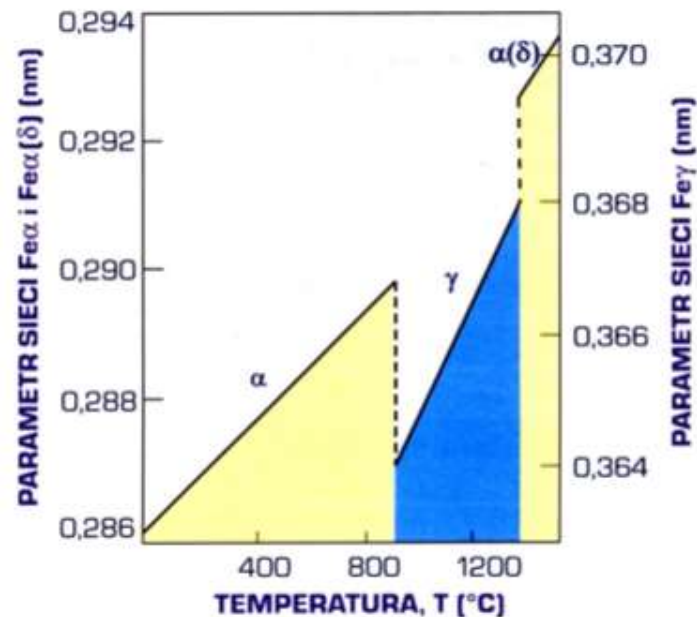


Żelazo α ferryt, sieć bcc przestrzennie
 Żelazo γ austenit, sieć fcc, ściennie



Przemiana magnetyczna – przykład studzenia Fe

- 1538°C** związanym z krzepnięciem żelaza,
- 1394°C** odpowiada przemianie alotropowej żelaza α w żelazo γ .
- 912°C** odpowiada przemianie alotropowej żelaza γ w żelazo α .
- 768°C** (**punkt Curie**) przemiana magnetyczna Fe_{α} (poniżej tej temperatury żelazo jest ferromagnetykiem, powyżej – paramagnetykiem).



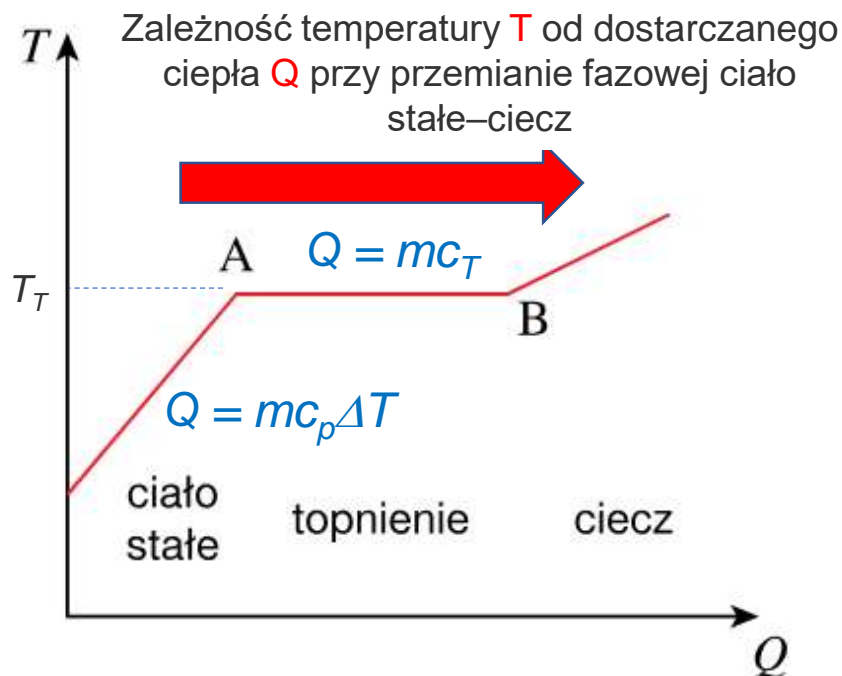
Przemiany fazowe - topnienie i krzepnięcie

Topnienie - zniszczenie uporządkowania dalekiego zasięgu - przemiana ciała stałego w ciecz.

Sublimacja - zniszczenia uporządkowania dalekiego zasięgu i bliskiego zasięgu - przemiana bezpośrednia fazy stałej w fazę gazową.

Co się dzieje podczas podgrzewania ciała stałego? I zasada termodynamiki - ciepło dostarczone do ciała zostaje zużyte na przyrost energii wewnętrznej + wykonanie pracy przeciwko siłom zewnętrznym ($W=p\Delta V$).

Co to jest energia wewnętrzna? Suma energii kinetycznych ciepłych drgań cząsteczek oraz suma energii potencjalnych wzajemnego oddziaływania tych cząsteczek.



Temperatura A - ciało stałe zaczyna się topić i temperatura przestaje wzrastać.

Odcinek izotermiczny AB –współistnienie dwóch faz: stałej i ciekłej. Odcinkowi temu odpowiada pewna ilość ciepła, którą trzeba dostarczyć aby stopić ciało stałe.

Ciepło przypadające na jednostkę masy nazywa się **ciepłem topnienia**:

$$c_T [\text{J/kg}].$$

Zatem ciepło Q potrzebne do stopienia masy m ciała stałego wynosi:

$$Q = mc_T$$

Krzepnięcie jest procesem odwrotnym do procesu topnienia.

Krystalizacja substancja ciekła przechodzi w stan stały - krystaliczny. Podczas tego procesu wydzielana jest ciepło, które jest równe ciepłu pochłoniętemu podczas topnienia.

Krystalizacja energia kinetyczna ruchu cieplnego cząsteczek stopniowo maleje i przy osiągnięciu temperatury krystalizacji, pod wpływem wzajemnego przyciągania cząsteczek, ruch ich przekształca się w ruch drgający wokół określonych węzłów sieci krystalicznej.

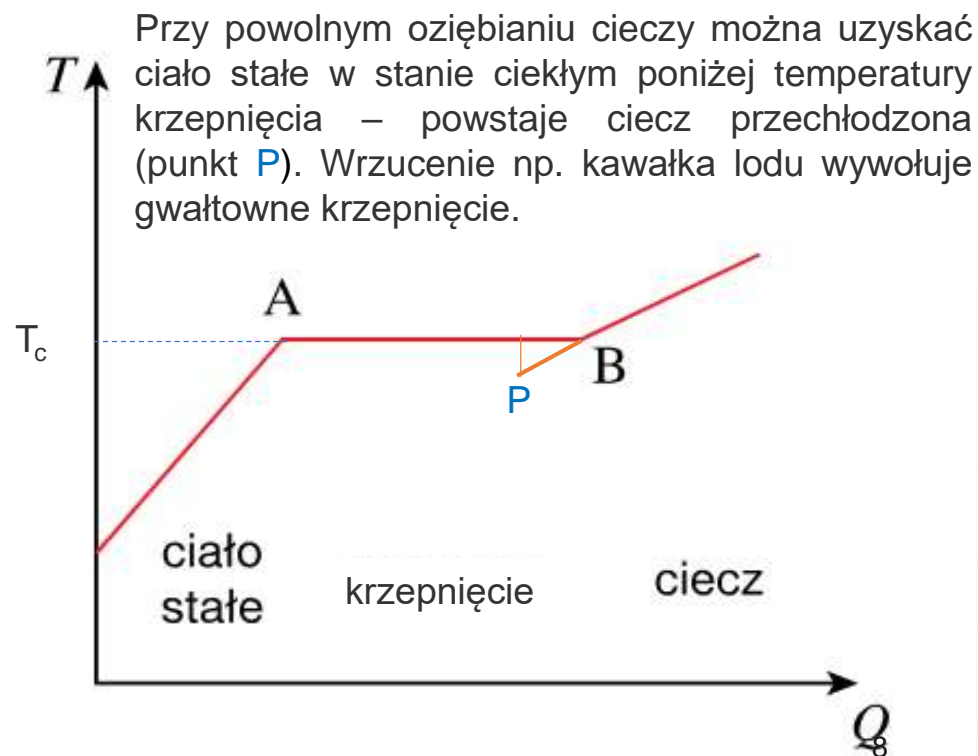
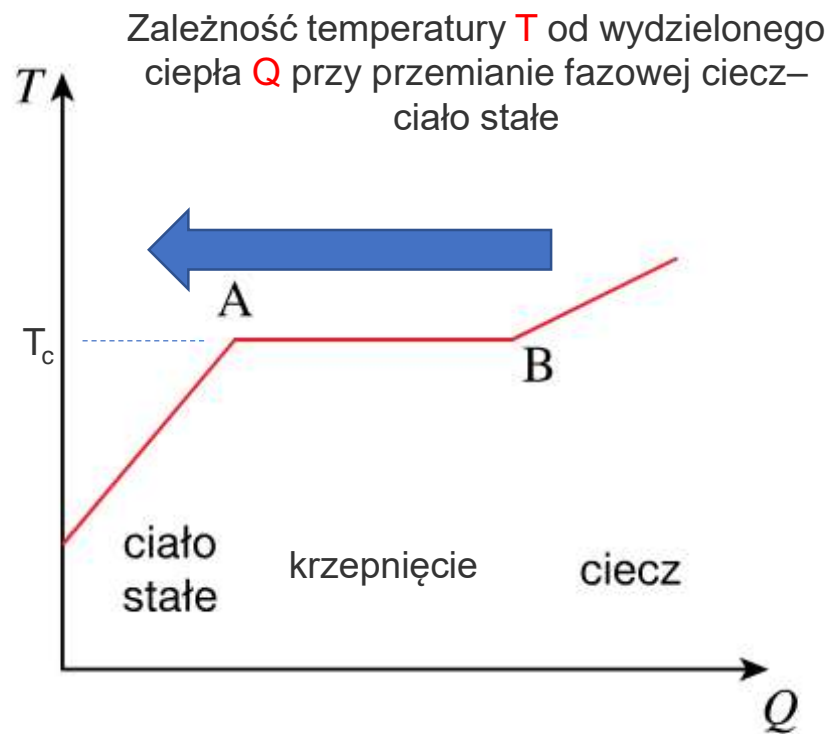
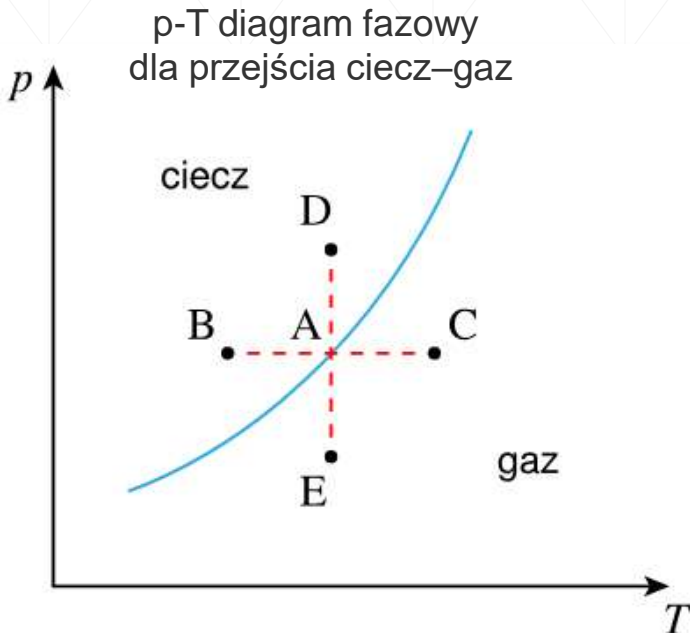


Diagram przejścia fazowego: ciecz - gaz

Diagram fazowy dla przejścia ciecz–gaz: krzywa dzieli płaszczyznę na dwa obszary występowania fazy ciekłej i fazy gazowej. Krzywa określa punkty odpowiadające stanowi równowagi dynamicznej dwóch faz: **paru nasyconej i cieczy**.

Punkt A odpowiada stanowi o określonej temperaturze i ciśnieniu; tzn. w zamkniętym naczyniu ciecz i para nasycona znajdują się w równowadze - nie ubywa i nie przybywa cieczy, jak i pary).



Wzrost temperatury/zmniejszenie ciśnienia sprzyja przejściu do stanu gazowego.

Wzrost ciśnienia w gazie powoduje zbliżanie się cząsteczek i dzięki siłom przyciągania cząsteczki te mogą utworzyć w wyższej temperaturze stan bliskiego uporządkowania występujący w cieczy, a w niższej temperaturze stan uporządkowania dalekiego zasięgu występujący w kryształach.

Przejście od A do B: obniżenie temperatury, przy stałym ciśnieniu - para ulegnie całkowitemu skropleniu.

Punkt B: odpowiada stanowi ciekłemu.

Punkt C: odpowiada stanowi gazowemu.

Przejście od C do A: osiągnięcie **punktu rosy*** dla danego ciśnienia.

Przejście od A do D: para ulega skropleniu.

Przejście od A do E: wyparowanie cieczy.

*temperatura, w której może rozpocząć się proces skraplania gazu lub wybranego składnika mieszaniny gazów przy ustalonym ciśnieniu.

Ciepło parowania (ewaporacji) - ilość energii potrzebna do odparowania jednostki masy danej substancji przy stałym ciśnieniu i temperaturze. Zależy od ciśnienia (i temperatury) - maleje wraz ze wzrostem temperatury i osiąga zero w **punkcie krytycznym***.

Parowanie - przejście z fazy ciekłej do gazowej (zachodzi na powierzchni)

temperatura przyspiesza parowanie (zachodzi w każdej temperaturze powyżej temperatury topnienia)

Wrzenie - gwałtowna forma parowania - zachodzi w całej objętości

zachodzi w ściśle określonej temperaturze dla danej substancji - **temperatura wrzenia**

Material	Ciepło parowania [kcal/kg]
Aluminium	10500
Żelazo	6340
Woda	2257
Etanol	879
Rtęć	301



Temperatura wrzenia to taka temperatura w której prężność pary nasyconej danej cieczy równa jest ciśnieniu zewnętrznemu.

***Punkt krytyczny C** – punkt przejścia układu fizycznego w stan o odmiennych właściwościach (ciecz nasycona-para nasycona), w którym nie można odróżnić obu stanów.

Diagram przejścia fazowego dla wody

Diagram trójfazowy na przykładzie wody:

krzywe dzielą płaszczyznę na trzy obszary występowania fazy: stałej, ciekłej i gazowej.

Punkt potrójny (PP) - określa temperaturę i ciśnienie przy których trzy fazy mogą współistnieć w stanie wzajemnej równowagi.

PP - skalowanie bezwzględnej skali temperatury. Wzajemna równowaga faz: lodu, wody i pary, odpowiada temperatura 273,16 K.

Sublimacja - przy niskim ciśnieniu i dobranej temperaturze faza stała może przejść bezpośrednio w fazę gazową.

Punkt krytyczny (C) - przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu dwie fazy: gazowa i ciekła, znajdują się w równowadze (punkty na krzywej między punktami PP i C).

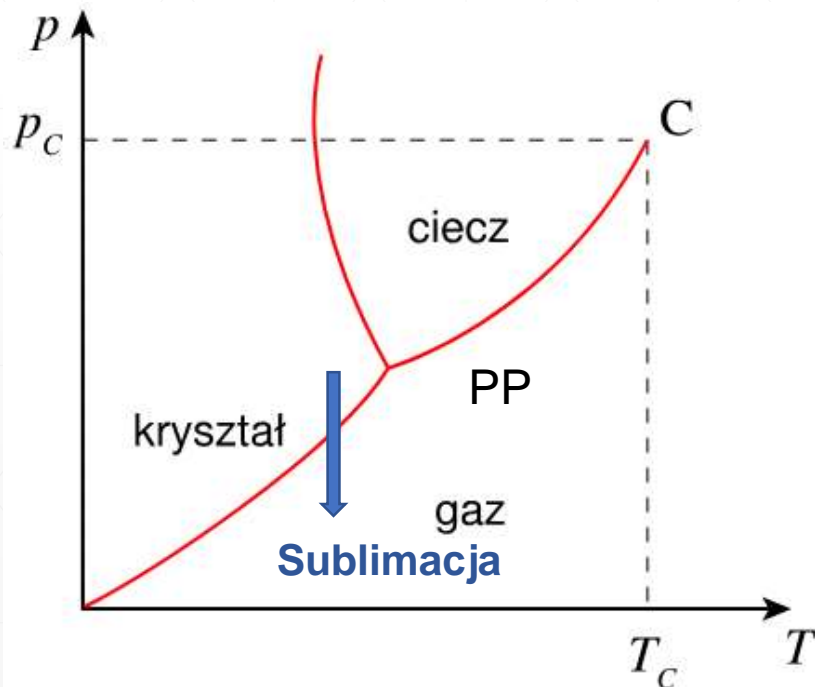
Stan krytyczny - przejście po krzywej w kierunku punktu C, oznacza wzrost ciśnienia przy równoczesnym wzroście temperatury. Zakładając stałą objętość gaz staje się coraz gęstszy, porównywalny z gęstością cieczy. Nie można odróżnić cieczy od gazu. Od T_C - nie może już jedna faza przekształcić się w drugą - istnieje tylko jedna faza - „płynna” (brak możliwości odróżnienia cieczy od gęstego gazu).

Przykład woda:

$T_C = 374^\circ\text{C}$, $p_C = 218 \text{ atm}$, $\rho_C = 329 \text{ kg/m}^3$.

Gęstość wody w warunkach normalnych $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$

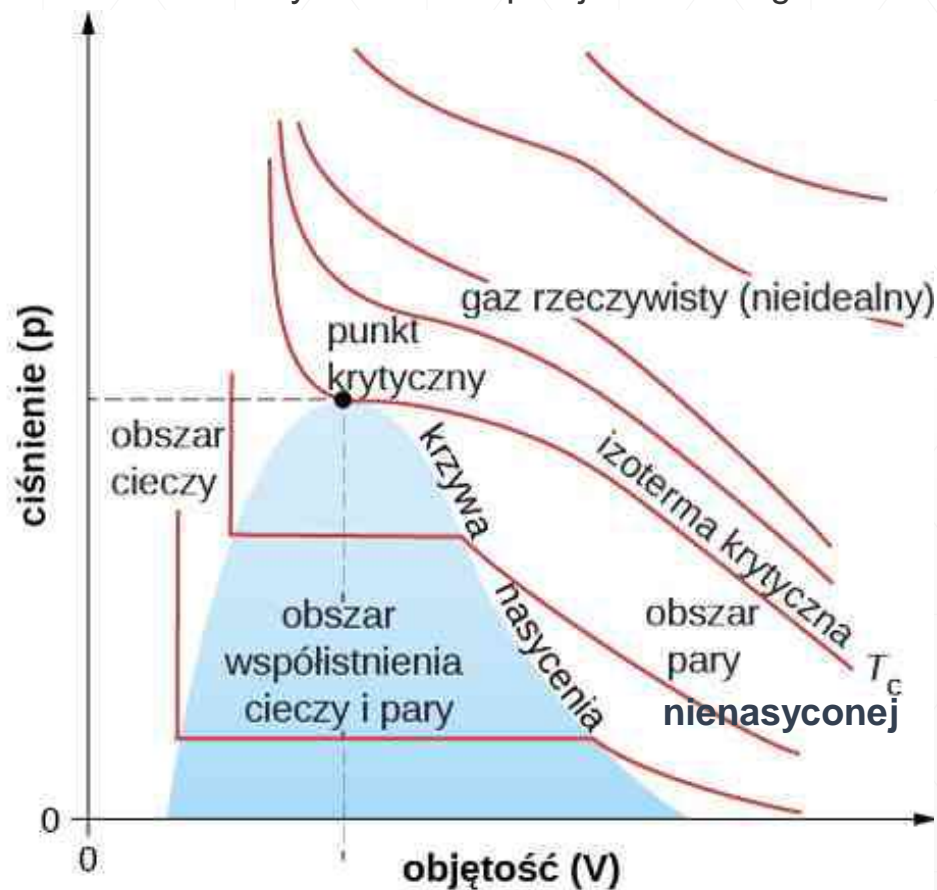
Natomiast gęstość pary wodnej w temperaturze 300 K i ciśnieniu atmosferycznym $\rho_p = 0,7 \text{ kg/m}^3$.



Para nasycona i nienasycona

Para – substancja w fazie gazowej o temperaturze niższej od krytycznej T_C . Substancja w formie gazowej powyżej temperatury krytycznej nazywa się gazem. W przeciwieństwie do gazu para może być skroplona przez sprężanie bez zmiany temperatury. Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne nie ma żadnej różnicy między parą a gazem.

Izotermy fazowe dla przejścia ciecz–gaz



Para nasycona – znajduje się w stanie równowagi pomiędzy cieczą lub ciałem stałym – zmiana masy pary nasyconej lub cieczy jest równa zero, tyle paruje ile się skrapla (obszar niebieski poniżej krzywej nasycenia).

Para nienasycona – para o ciśnieniu mniejszym od ciśnienia pary nasyconej.

***Punkt krytyczny C** – pkt przejścia układu fizycznego w stan o odmiennych właściwościach (ciecz nasycona-para nasycona), w którym nie można odróżnić obu stanów.

Ciepło przemian

W naczyniu znajduje się woda o masie m_1 , temperaturze T_1 i cieple właściwym c_1 . Dodano kawałek lodu o temperaturze T_2 , cieple właściwym c_2 i cieple topnienia c_T w wyniku czego woda zamarzała i wytworzył się lód o temperaturze T_3 . Jaka masę lodu (m_L) włożono do naczynia?

Bilans cieplny
ciepło oddane = ciepło pobrane

Ciepło Q_1 schłodzenia wody
do temperatury 0 °C : $Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - 0)$
Ciepło Q_2 krzepnięcia wody
w temperaturze 0 °C : $Q_2 = m_1 c_T$
Ciepło Q_3 schłodzenia powstałego lodu
od temperatury 0 °C do T_3 : $Q_3 = m_1 c_2 (0 - T_3)$



Ciepło Q_4 ogrzania kawałka lodu
od temperatury T_2 do T_3 : $Q_4 = m_L c_2 (T_3 - T_2)$

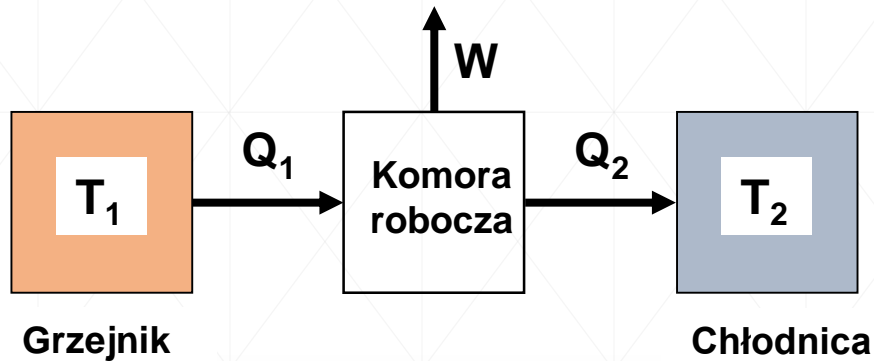
$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4$$

$$m_1 c_1 T_1 + m_1 c_T - m_1 c_2 T_3 = m_L c_2 (T_3 - T_2)$$

$$m_L = \frac{m_1 (c_1 T_1 + c_T - c_2 T_3)}{c_2 (T_3 - T_2)}$$

Silniki cieplne

Silnikiem nazywamy maszynę zamieniającą jakąś formę energii na pracę. Silnik cieplny uzyskuje pracę z ciepła. Energia cieplna jest rozproszona wśród cząsteczek i nie daje się w całości zamienić na pracę.



Typowy silnik cieplny składa się z: grzejnika, komory roboczej (substancja robocza) i chłodnicy. Proces cykliczny.

Z I zasady termodynamiki wynika:

$$W = Q_1 - Q_2$$

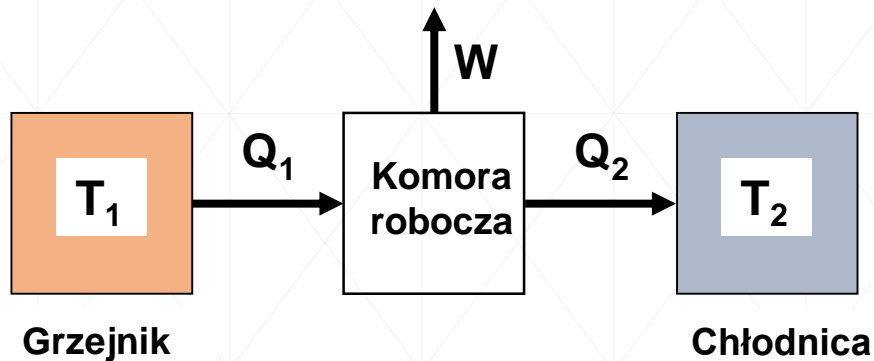
Sprawność silnika jest definiowana jako:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{praca wykonana przez silnik}}{\text{ciepło dostarczone silnikowi}}$$

Perpetuum mobile I rodzaju to silnik wytwarzający większą pracę od pobranego ciepła ($W > Q_1 - Q_2$) lub wykonujący pracę bez pobierania energii ($\eta > 1$).

Perpetuum mobile I rodzaju jest sprzeczne z zasadą zachowania energii, czyli w przypadku silników cieplnych z I zasadą termodynamiki.

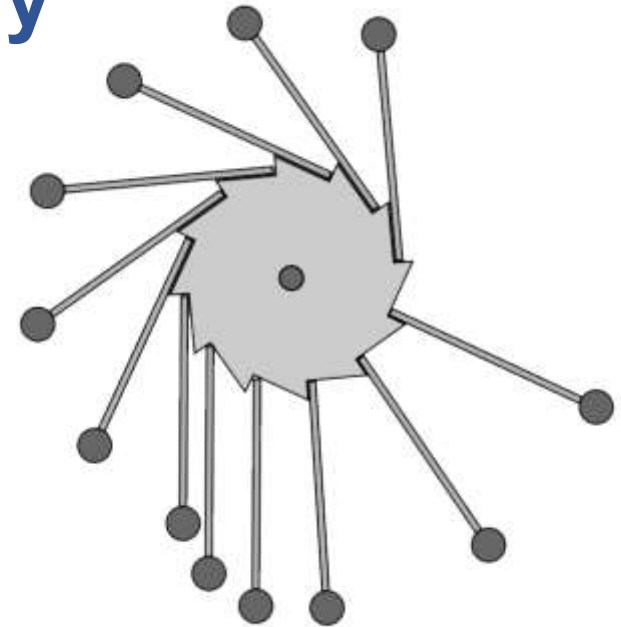
Silnik doskonały, o maksymalnej wydajności dozwolonej przez I zasadę, przetwarzałby całe ciepło Q_1 pobrane z grzejnika na pracę W ($W = Q_1$). Ciepło Q_2 byłoby równe zero i chłodnica nie byłaby potrzebna. Silnik taki stanowiłby perpetuum mobile II rodzaju.



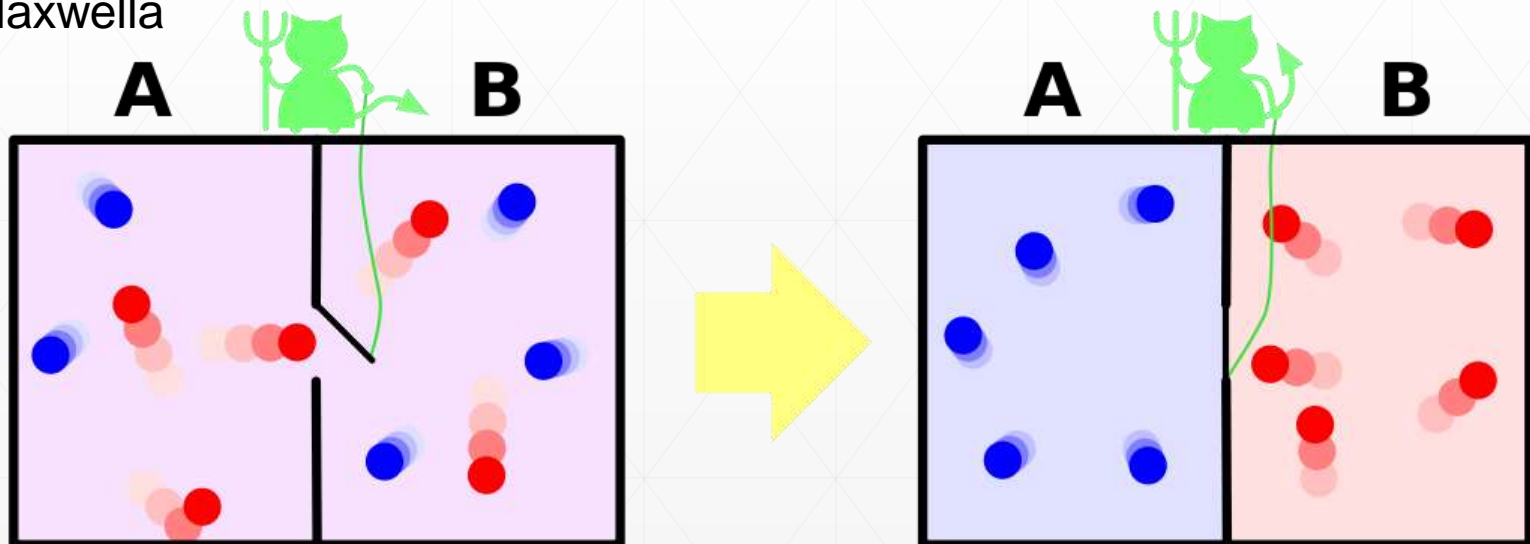
Perpetuum mobile II rodzaju to silnik termodynamiczny który przetwarza ciepło na pracę nawet w przypadku braku różnicy temperatur między źródłem ciepła a otoczeniem - chłodnicą.

Działanie tego typu maszyny nie przeczyłoby zasadzie zachowania energii (czyli równocześnie I zasadzie termodynamiki), ale byłoby niezgodne z II zasadą termodynamiki i doświadczeniem. Sprawność takiego silnika wynosiłaby 100% i całkowita entropia by nie wzrastała

Perpetuum mobile - przykłady

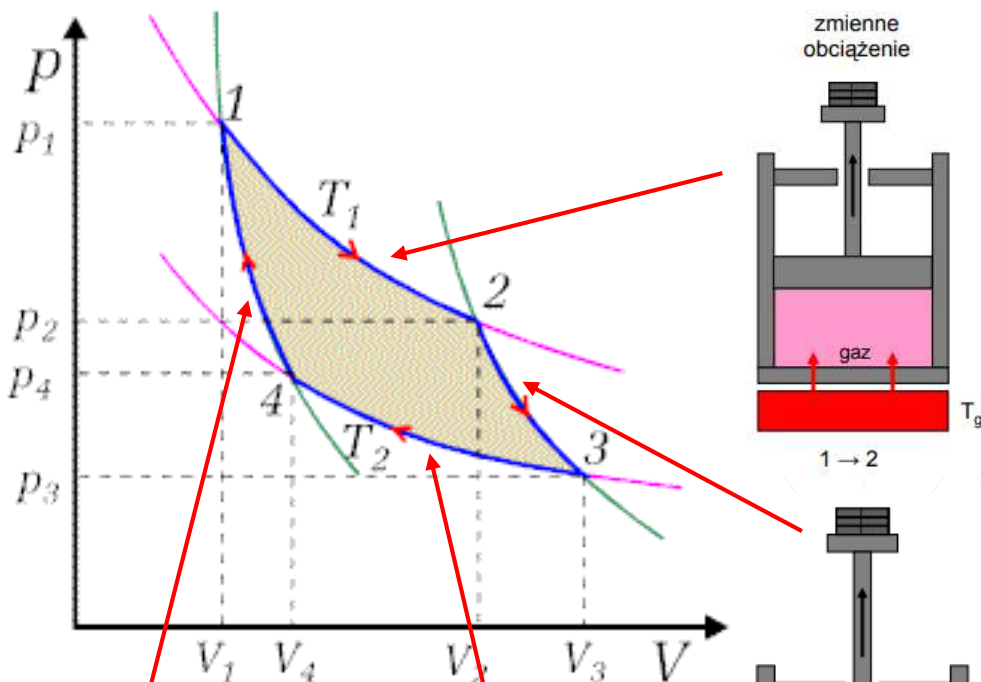


Demon Maxwella



Silniki cieplne – silnik Carnota

Silnik odwracalny, w którym substancją roboczą jest gaz doskonały. Nie ma strat.



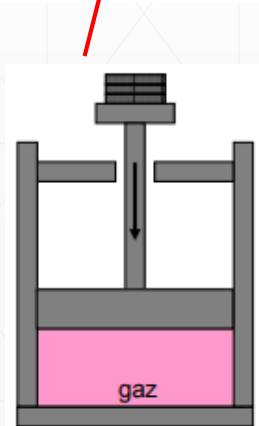
Przemiany w cyklu Carnota:

1. Izotermiczne rozprężanie gazu. Gaz pobiera ciepło Q_1 z grzejnika T_g utrzymując stałą temperaturę T_1 i wykonuje pracę przesuując tłok.

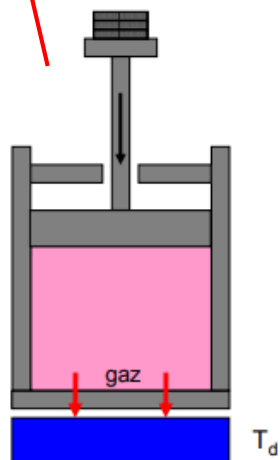
2. Adiabaticzne rozprężanie gazu. Gaz wykonuje pracę kosztem energii wewnętrznej. Temperatura spada do T_2 .

3. Izotermiczne sprężanie gazu kosztem pracy zewnętrznej. Nadwyżka ciepła (temperatura jest stała i wynosi T_2) jest odprowadzana do chłodnicy T_d .

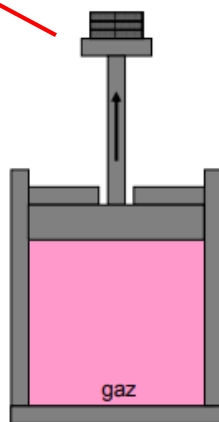
4. Adiabaticzne sprężanie gazu kosztem pracy zewnętrznej. Temperatura gazu i jego energia wewnętrzna rośnie do T_1 .



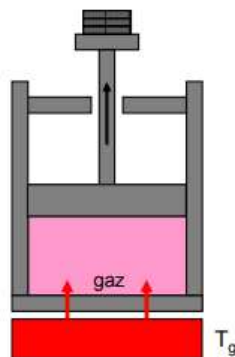
4 → 1



3 → 4

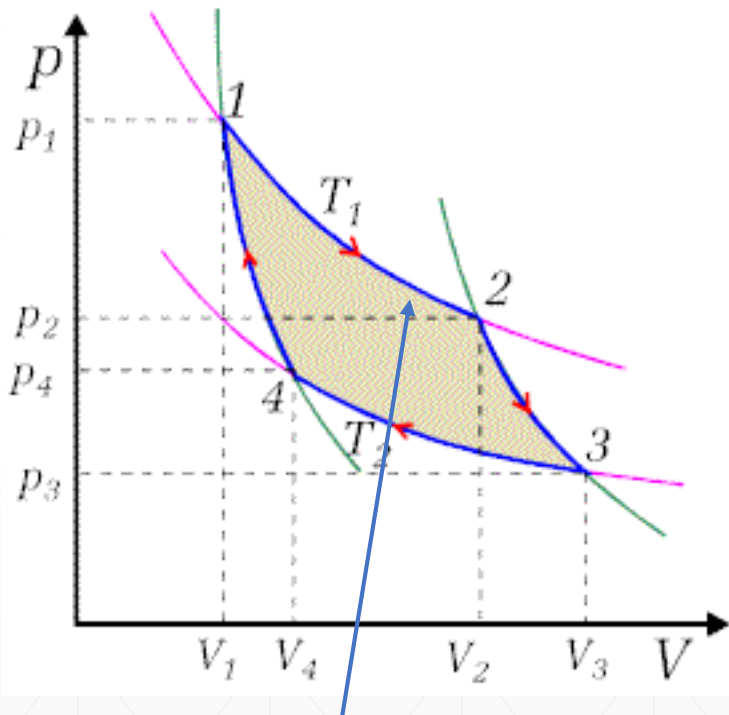


2 → 3



1 → 2

Silnik wykonuje pracę przesuując tłok podczas suwu 1 i 2. Otoczenie wykonuje pracę sprężając gaz w komorze roboczej podczas suwu 3 i 4. **Praca użyteczna jest równa polu powierzchni pokazanemu na rysunku.**



**Pole powierzchni =
praca użyteczna**

Silnik pobiera ciepło Q_1 podczas suwu 1:

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT_1}{V} dV = NkT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Silnik oddaje ciepło Q_2 podczas suwu 3:

$$Q_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{NkT_2}{V} dV = NkT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

Sprawność silnika Carnota:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Kiedy sprawność będzie równa jedności?

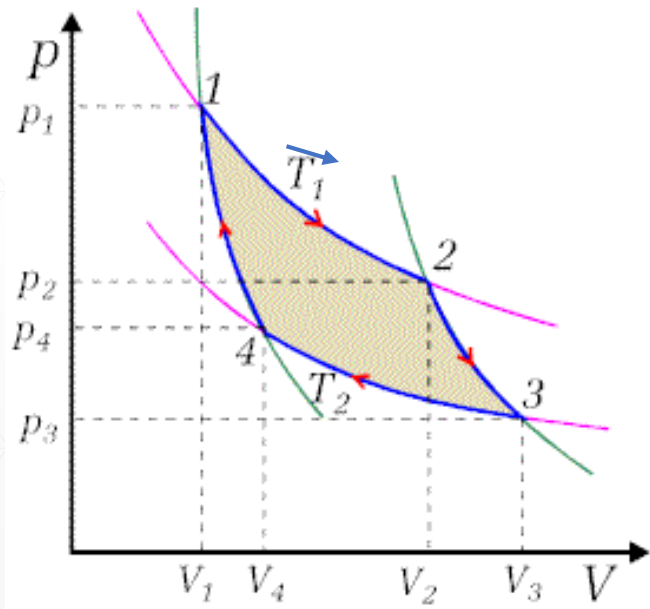
Ciepło Q_1 zostało zamienione na pracę W .

Układ musi wyłącznie pobierać ciepło.

Część ciepła musi być oddawana otoczeniu.

Sprawność jest zawsze mniejsza od jedności.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$



Sprawność zależy tylko od stosunku Q_2/Q_1

Jaka zależność łączy objętości: V_1 , V_2 , V_3 i V_4 ?

Dla przemiany adiabatycznej:

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

mamy także:

$$\frac{NkT}{V} V^\kappa = \text{const}; \quad \text{czyli} \quad TV^{\kappa-1} = \text{const}$$

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$$

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$$

Po podzieleniu stronami:

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

$$Q_1 = NkT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = NkT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Sprawność silnika Carnota (zatem każdego silnika odwracalnego) będzie:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

gdzie T_1 jest temperaturą grzejnika, a T_2 temperaturą chłodnicy.

Ponieważ ciepło Q_2 przekazane gazowi podczas sprężania izotermicznego jest w rzeczywistości ujemne, mamy:

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad \text{albo} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Wniosek w odwracalnym cyklu zamkniętym entropia jest zachowana (nie zmienia się):
 $\Delta S = 0$

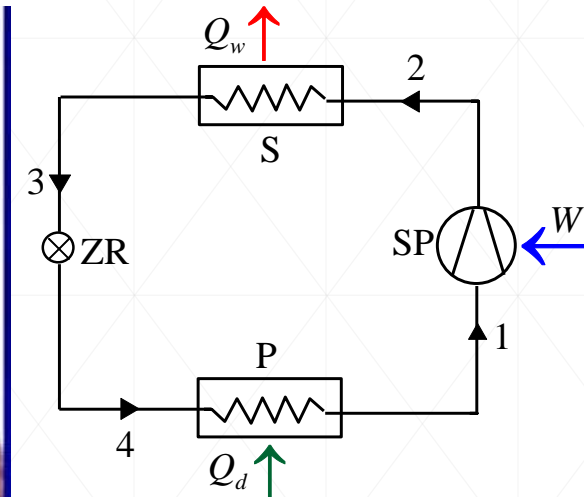
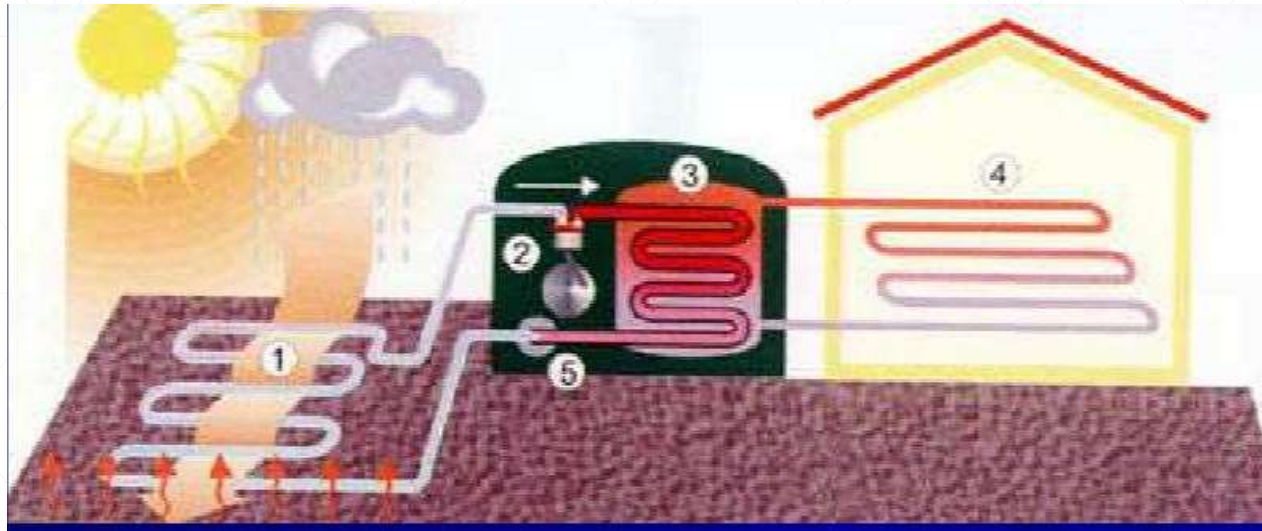
Cykl Carnota jest odwracalny i może przebiegać w odwrotnym kierunku (zamienione sprężanie z rozprężaniem), wówczas układ przekazuje energię cieplną od ciała o niższej temperaturze do ciała o wyższej temperaturze. Układ taki nazywany jest **pompą ciepła** i pracuje on kosztem wykonywania pracy nad nim.

Proces ten przebiega wbrew naturalnemu kierunkowi przepływu ciepła i zachodzi dzięki dostarczonej z zewnątrz energii mechanicznej.

Otrzymane ciepło jest sumą pobranej energii cieplnej Q_d i wykonanej pracy W :

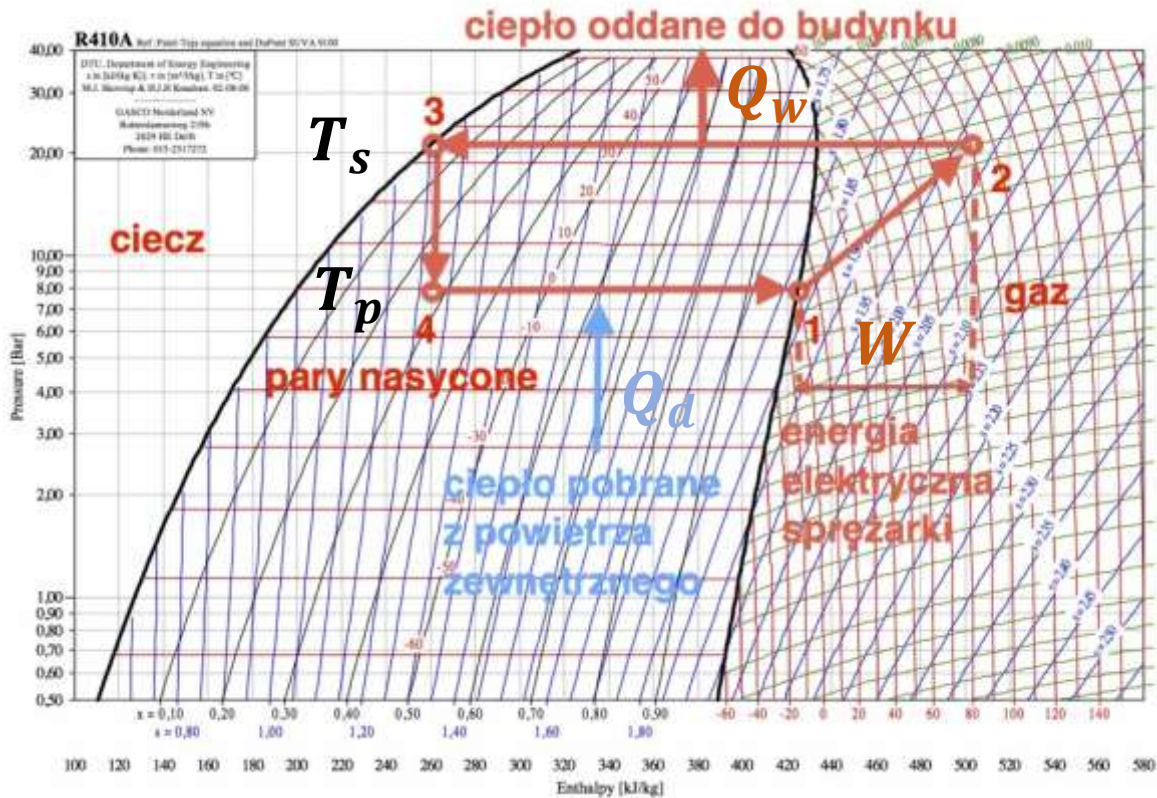
$$W + Q_d = Q_w$$

Pompa ciepła – zasada działania



W kolektorze poziomym (1) czynnik roboczy o niskiej temperaturze wrzenia pobiera ciepło ze źródła dolnego (Q_d) i zamienia się w parowniku P w parę. Para zasysana jest do sprężarki (2) gdzie dzięki dostarczonej przez sprężarkę SP energii W zwiększa się jej ciśnienie i wzrasta temperatura. Uzyskane w ten sposób ciepło (Q_w) poprzez wymiennik S (3) oddawane jest do odbiornika (4). Para skrapla się w skraplaczu S i przeciskając się przez długą kapilarę (zawór rozprężny ZR dławiący) (5) rozpręża się i wraca do kolektora poziomego (1). Niskie ciśnienie czynnika roboczego powoduje, że obniża się jego temperatura parowania i cykl powtarza się.

Pompa ciepła – wykres przemiany



$$Q_d + W = Q_w$$

Współczynnik efektywności energetycznej - COP

$$\text{COP} = \frac{Q_w}{W} = \frac{Q_w}{Q_w - Q_d}$$

$$\text{COP} \leq \frac{T_s}{T_s - T_p} = \frac{1}{\eta}$$

Ze wzoru tego wynika, że pompy ciepła mają dużą efektywność przy małej różnicy temperatur między źródłem ciepła, a systemem grzewczym i tracą ją szybko wraz ze wzrostem tej różnicy.

$$\text{COP} \approx 3 - 5$$

odcinek 1-2 – sprężanie (praca W) wzrost ciśnienia i temperatury pary;

odcinek 2-3 – oddanie ciepła Q_w do odbiornika i skroplenie się pary w temp. T_s ;

odcinek 3-4 – rozprężenie się cieczy i obniżenie temperatury parowania do T_p ;

odcinek 4-1 – pobieranie ciepła Q_d ze źródła dolnego i zamiana w parę.

Mechanizmy przekazywania ciepła

- Przewodnictwo cieplne – przenoszenie energii przez drgania

Różnica temperatur $T_G - T_Z$ pomiędzy gorącym a zimnym zbiornikiem powoduje przepływ ciepła przez płytkę o grubości L i polu powierzchni S poprzez przekazywanie drgań atomów i elektronów.

Ilość energii przepływającej w jednostce czasu wynosi:

$$P_{przew} = \frac{Q}{t} = k S \frac{T_G - T_Z}{L} = \frac{T_G - T_Z}{R} \quad R = \frac{L}{k S}$$

gdzie k – przewodność cieplna właściwa materiału, R – opór cieplny

- Konwekcja** – proces przekazywania ciepła związany z ruchem materii w gazie lub cieczy

Ruch materii wynika z różnicy gęstości (ciśnienia) wywołanej różnicą temperatur

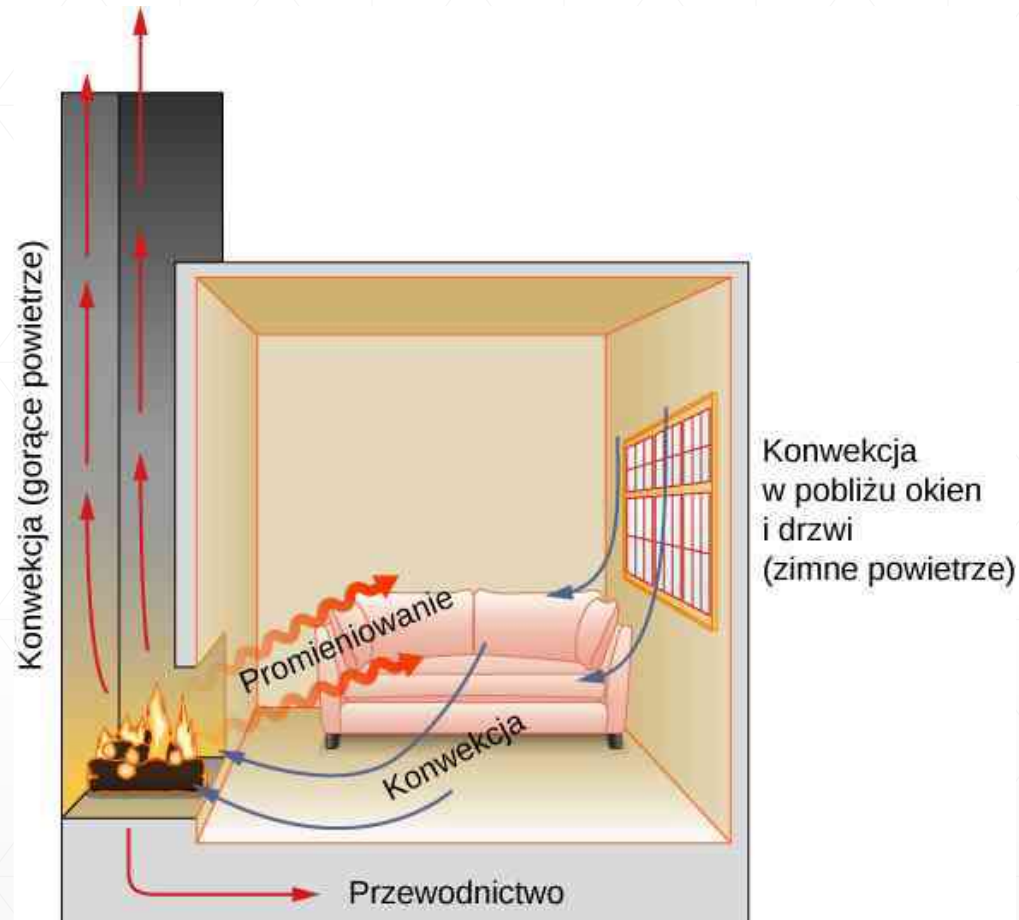
- Promieniowanie** – wymiana energii między ciałem a jego otoczeniem za pośrednictwem fal elektromagnetycznych

Moc promieniowania emitowanego przez ciało wynosi $P_{prom} = \sigma \varepsilon S T^4$

gdzie σ – stała Stefana-Boltzmann, ε – zdolność emisyjna powierzchni ciała

Mechanizmy przekazywania ciepła

- **Przewodnictwo ciepłe** – przenoszenie energii przez drgania
- **Konwekcja** – proces przekazywania ciepła związany z ruchem materii w gazie lub cieczy
- **Promieniowanie** – wymiana energii między ciałem a jego otoczeniem za pośrednictwem fal elektromagnetycznych



W. Moebs, S. J. Ling, J. Sanny, Fizyka dla szkół wyższych, t.1-3, openstax, Polska, 2018

