

GAZ DOSKONAŁY

Dla gazu doskonałego:

1. Objętość cząsteczek jest zanedbywalnie mała w porównaniu do objętości gazu czyli odległości między cząsteczkami, dlatego cząsteczki gazu możemy traktować jak punkty materialne.
2. Cząsteczki gazu nie przyciągają się i nie odpychają, zderzenia cząsteczek gazu z innymi cząsteczkami i ściankami naczynia są sprężyste, czyli energia potencjalna cząsteczek gazu jest równa 0 i całkowita energia cząsteczek jest równa ich energii kinetycznej.

Jeżeli jednak cząsteczki gazu byłyby punktami materialnymi, to zderzałyby się ze sobą?

W gazie rzeczywistym należy zatem uwzględnić skończone rozmiary cząsteczek!

ŚREDNIA DROGA SWOBODNA

Średnia droga swobodna – średnia odległość, jaką pokonują cząsteczki gazu pomiędzy kolejnymi zderzeniami.

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

Gdzie:

$\bar{\lambda}$ – średnia droga swobodna [m],

d – średnica cząsteczki [m],

n – liczba cząsteczek w jednostce objętości $\left[\frac{1}{m^3}\right]$.

Nie wszystkie cząsteczki gazu mają taką samą prędkość, ale istnieje pewien jej rozkład!

ROZKŁAD PRĘDKOŚCI CZĄSTECZEK MAXWELLA

Dla gazu zawierającego N cząsteczek równanie opisujące rozkład ich prędkości ma postać:

$$N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

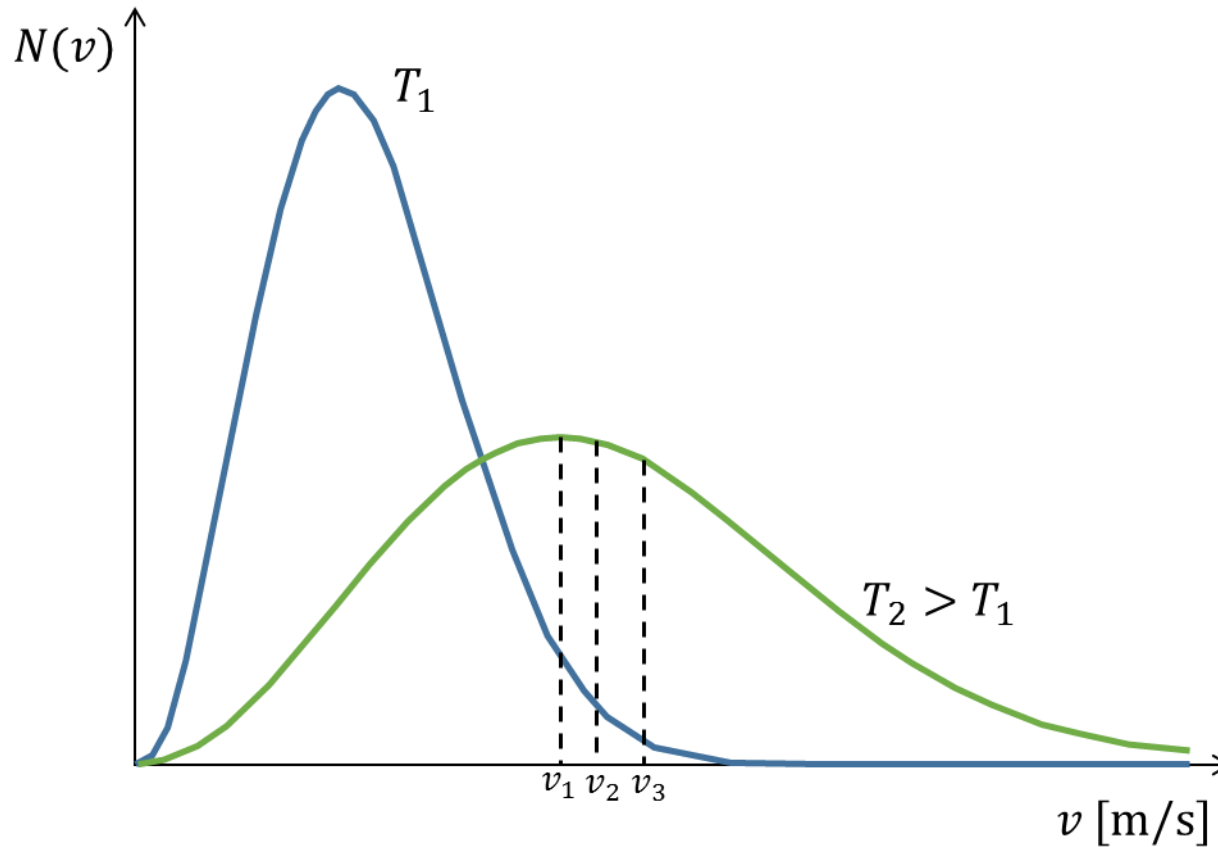
Gdzie:

$N(v)$ – prawdopodobieństwo, że w temperaturze T dN cząsteczek ma prędkość z przedziału od v do $v + dv$,

m – masa cząsteczki [kg],

k – stała Boltzmana, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$.

Rozkład prędkości cząsteczek dla temperatur T_1 oraz $T_2 > T_1$



Gdzie:

v_1 – prędkość najbardziej prawdopodobna $\left[\frac{m}{s}\right]$,

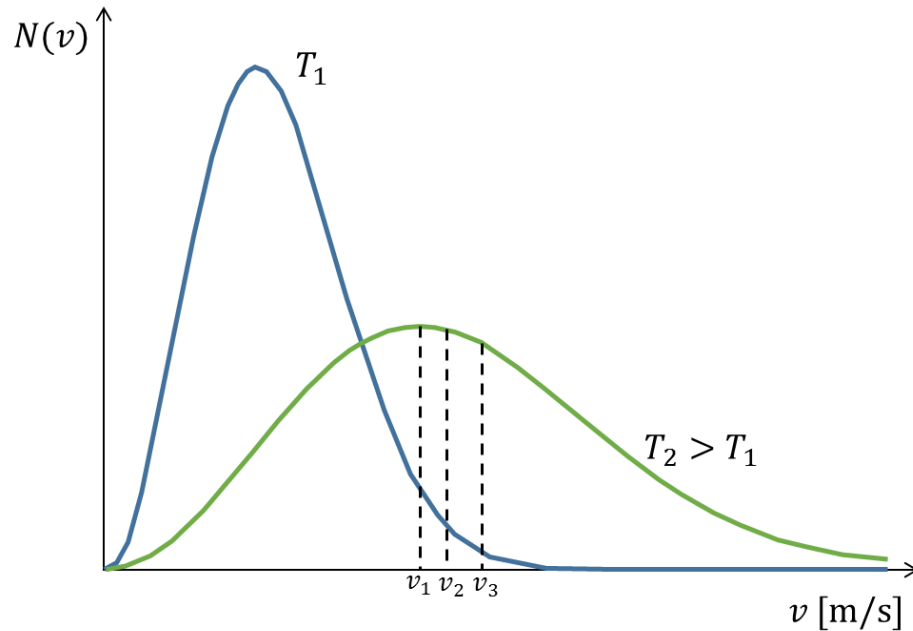
v_2 – prędkość średnia $\left[\frac{m}{s}\right]$,

v_3 – prędkość średnia kwadratowa $\left[\frac{m}{s}\right]$.

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

Temperatura bezwzględna jest wprost proporcjonalna do średniej energii kinetycznej cząsteczek!

$$T = \frac{2}{3k} \cdot \frac{mv^2}{2}$$



Prędkość średnia kwadratowa rośnie wraz z temperaturą!

Jeśli liczba cząsteczek jest zachowana, to pole pod krzywą nie ulega zmianie i wraz ze wzrostem temperatury, krzywa będzie coraz bardziej płaska!

RÓWNANIE VAN DER WAALSA

Równanie stanu gazu doskonałego dobrze opisuje zachowanie gazu o małej gęstości!

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Cząsteczki zajmują pewną część naczynia i działają na siebie siłami przyciągającymi lub odpychającymi!

Van der Waals wprowadził następującą modyfikację równania stanu gazu doskonałego:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T$$

Gdzie:

V_m – objętość przypadająca na 1 mol gazu ($V_m = \frac{V}{n}$) $\left[\frac{m^3}{mol} \right]$,

b – objętość własna cząsteczek gazu $\left[\frac{m^3}{mol} \right]$,

$\frac{a}{V_m^2}$ – człon związany z wzajemnym przyciąganiem cząsteczek gazu $[Pa]$.

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

Stałe a i b wyznaczmy dla gazów empirycznie!

Równanie van der Waalsa dla dowolnej liczby n moli gazu:

$$\left(p + n^2 \cdot \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Gdzie:

V – objętość gazu [m^3].

PROCESY ODWRACALNE I NIEODWRACALNE

Stan równowagi układu – stan, w którym żaden z parametrów potrzebnych do makroskopowego opisu układu (p, V, T) nie zależy od czasu.

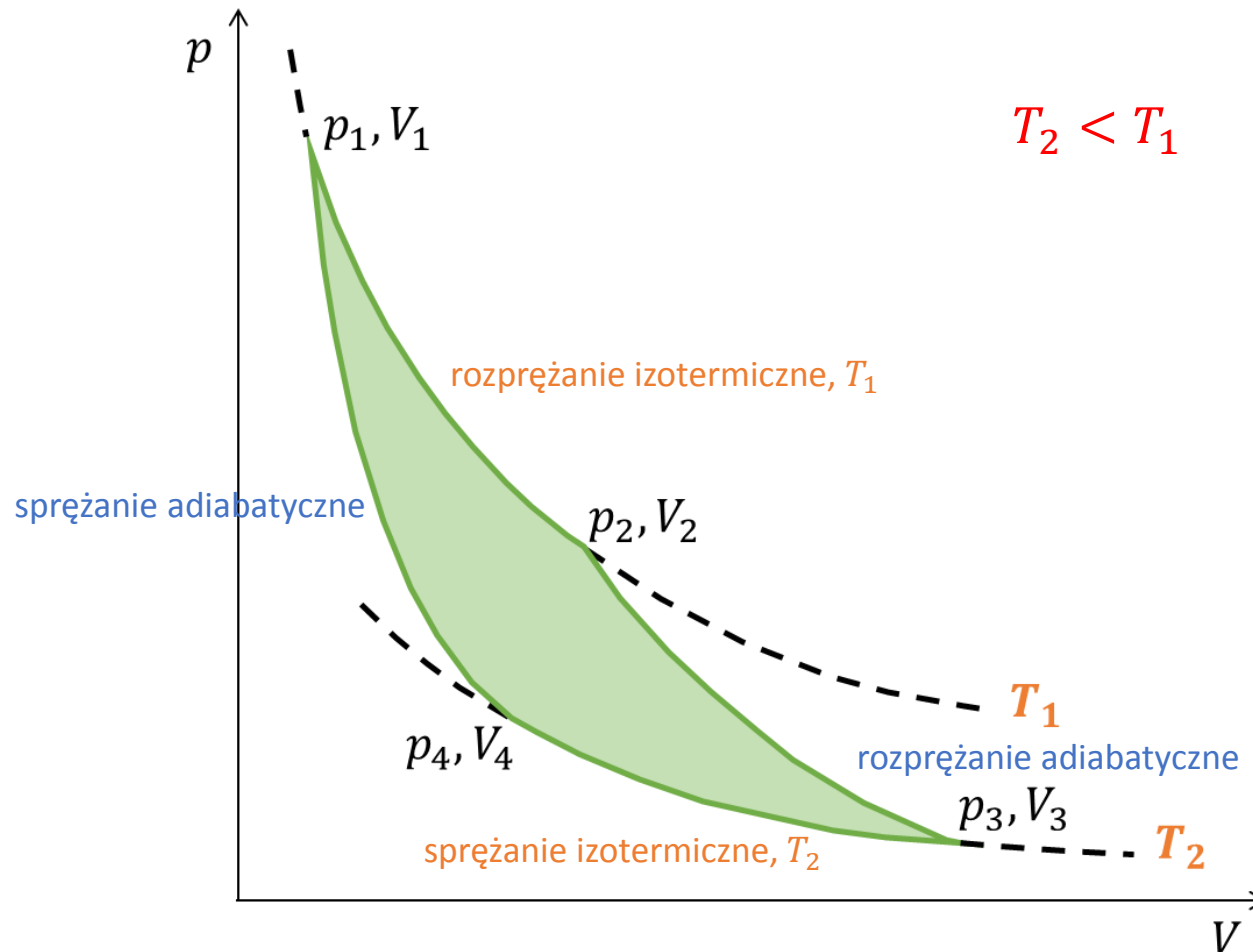
Proces jest odwracalny, jeśli małą zmianą otoczenia można przeprowadzić proces odwrotny do niego (proces przebiegający po tej samej drodze, ale w przeciwnym kierunku)!

Proces nieodwracalny – np. bardzo szybkie sprężanie izotermiczne gazu, jeśli tłok przesuujemy bardzo szybko, to w czasie procesu ciśnienie i temperatura gazu nie są dobrze określone i różne w całej objętości.

Proces odwracalny – np. bardzo powolne sprężanie izotermiczne gazu. Ciśnienie i temperatura gazu są w każdej chwili dobrze określone. Jeśli zmiana jest niewielka, to gaz szybko osiąga nowy stan równowagi. Jeśli te zmiany są nieskończenie małe, to wszystkie stany pośrednie są stanami równowagi.

CYKL CARNOTA I SILNIK CIEPLNY

Cykl Carnota – czterostopniowy cykl odwracalny (2 przemiany izotermiczne i 2 adiabatyczne), który wyznacza granice możliwości zamiany ciepła na pracę.



Cztery stopnie cyklu Carnota:

1. Rozprężanie izotermiczne, parametry gazu zmieniają się od p_1, V_1, T_1 do p_2, V_2, T_1 . Gaz pobiera z otoczenia ciepło Q_1 i wykonuje pracę (objętość gazu rośnie).
2. Rozprężanie adiabatyczne, parametry gazu zmieniają się od p_2, V_2, T_1 do p_3, V_3, T_2 . Gaz wykonuje pracę kosztem własnej energii wewnętrznej (temperatura gazu spada do T_2).
3. Sprężanie izotermicznie gazu, parametry gazu zmieniają się od p_3, V_3, T_2 do p_4, V_4, T_2 . Siły zewnętrzne wykonują pracę, a gaz oddaje ciepło Q_2 .
4. Sprężanie adiabatyczne, parametry gazu zmieniają się od p_4, V_4, T_2 do p_1, V_1, T_1 (stan początkowy). Siły zewnętrzne wykonują pracę, temperatura gazu wzrasta do T_1 .

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

Praca gazu lub siły zewnętrznej:

$$dW = pdV$$

$$W = \int pdV$$

Praca wykonywana przez gaz lub siłę zewnętrzną jest równa polu pod wykresem $p(V)$!

Wypadkowa praca wykonana przez układ w czasie pełnego cyklu jest równa polu powierzchni zawartej w krzywej opisującej cały cykl Carnota!

Ciepło:

Wypadkowe ciepło stanowi różnicę pomiędzy ciepłem pobranym przez gaz, a oddanym do otoczenia!

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2$$

Energia wewnętrzna:

Całkowita zmiana energii wewnętrznej jest równa zero, bo stan końcowy jest taki sam jak początkowy.

Z I zasady termodynamiki mamy:

$$\Delta U = \Delta Q - W$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta Q = W$$

W cyklu Carnota pewna ilość ciepła (ΔQ) jest zamieniana na pracę. Powtarzając cykl możemy wykonać potrzebną do danego celu pracę!

Tak działają silniki cieplne!

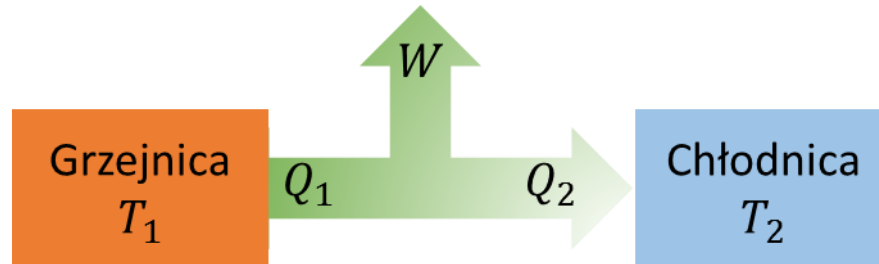
Sprawność silnika cieplnego:

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

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

Można pokazać, że sprawność silnika Carnota wynosi:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



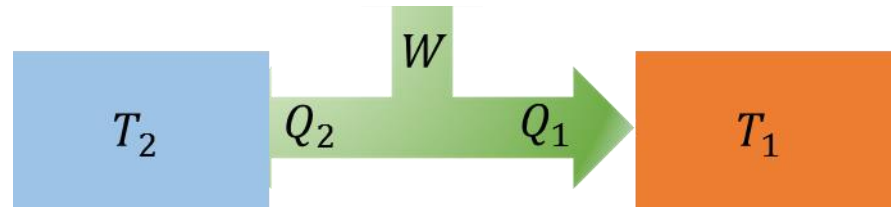
Urządzenie działające w cyklu odwrotnym do cyklu Carnota jest maszyną chłodzącą!

CHŁODZIARKA CARNOTA

Chłodziarka Carnota – silnik Carnota działający w cyklu odwrotnym. Chłodziarka pobiera ciepło Q_2 ze zbiornika o niższej temperaturze i oddaje ciepło Q_1 do zbiornika o temperaturze wyższej. Proces ten odbywa się kosztem pracy wykonanej przez siły zewnętrzne.

Wydajność chłodziarki Carnota wynosi:

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



Wydajność jest tym większa im mniejsza różnica temperatur między zbiornikami!

POMPY CIEPŁA

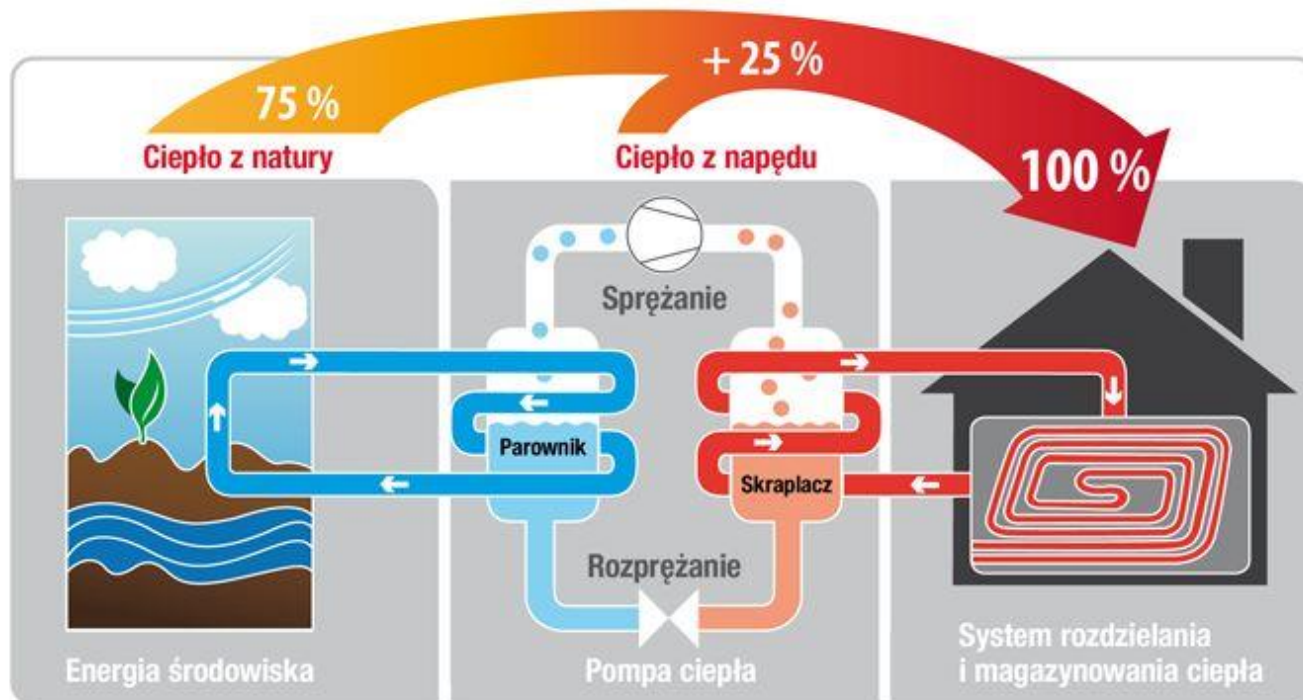
Pompa ciepła – maszyna cieplna wymuszająca przepływ ciepła z obszaru o niższej temperaturze do obszaru o temperaturze wyższej. Proces ten przebiega wbrew naturalnemu kierunkowi przepływu ciepła i zachodzi dzięki dostarczonej z zewnątrz energii mechanicznej (pompy sprężarkowe) lub energii cieplnej (pompy absorpcyjne).

Pompy ciepła wykorzystuje się do:

- chłodzenia i zamrażania np. żywności (lodówki, zamrażarki)
- klimatyzowania pomieszczeń
- ogrzewania pomieszczeń ciepłem pobieranym z otoczenia (grunt, zbiorniki wodne, powietrze)
- podgrzewania wody

Zasada działania sprężarkowej pompy ciepła:

Ciepło jest pobierane przez ciekły czynnik roboczy (freon, amoniak, CO_2), który znajduje się pod niskim, stałym ciśnieniem. W parowniku (dolne źródło ciepła) następuje przemiana fazowa czynnika roboczego (parowanie). Jako para czynnik roboczy trafia do sprężarki. Tam wzrasta ciśnienie pary i jej energia wewnętrzna. Para pod wysokim, stałym ciśnieniem oddaje ciepło skraplając się w wymienniku ciepła (skraplacz, górne źródło ciepła). Ciekły czynnik roboczy trafia z powrotem do parownika.



DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

Trzy alternatywne sformułowania drugiej zasady termodynamiki:

1. Niemożliwa jest przemiana, której jedynym wynikiem byłaby zamiana ciepła pobranego ze źródła o określonej, wszędzie takiej samej, temperaturze na pracę.

Nie istnieje doskonały silnik cieplny, bo nie można wytwarzać pracy pobierając ciepło z jednego zbiornika bez oddawania pewnej ilości ciepła do zbiornika zimniejszego!

2. Żadna cykliczna maszyna cieplna nie może przenosić ciepła od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej, jeśli nie została nad układem wykonana praca przez siłę zewnętrzną.

Nie istnieje doskonała maszyna chłodząca, która do przepływu ciepła od zbiornika chłodniejszego do cieplejszego nie potrzebuje wykonania pracy z zewnątrz!

3. Żadna cykliczna maszyna cieplna pracująca pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 nie może mieć sprawności większej niż silnik Carnota pracujący ze zbiornikami o takich samych temperaturach.

ENTROPIA

Entropia – termodynamiczna funkcja stanu (zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu, nie zależy od drogi przejścia pomiędzy tymi stanami).

Dla procesu odwracalnego:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

Gdzie:

dQ – ciepło dostarczone do układu w procesie odwracalnym [J],

T – temperatura [K].

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

Dla przemiany adiabatycznej:

$$dQ = 0$$

$$dS = 0$$

$$S = \text{const}$$

Jeśli w układzie izolowanym adiabatycznie (nie ma wymiany ciepła z otoczeniem) zachodzą procesy odwracalne, to entropia jest stała!

Jeśli w układzie izolowanym adiabatycznie zachodzą procesy nieodwracalne, to entropia układu rośnie!

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

Przykład:

Wyznacz zmianę entropii dla gazu doskonałego, który ulega odwracalnej przemianie izotermicznego rozprężania od objętości V_1 do objętości V_2 .

Z I zasady termodynamiki:

$$dU = dQ - pdV$$

Dla przemiany izotermicznej:

$$\begin{aligned}dU &= 0 \\dQ &= pdV\end{aligned}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{p \cdot dV}{T} = \int \frac{n \cdot R \cdot dV}{V} = n \cdot R \int \frac{dV}{V} = (n \cdot R \cdot \ln V) \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$, a więc $S_2 > S_1$!

Jeśli $S_2 > S_1$, to entropia rośnie!

Dla przemiany odwracalnej entropia powinna być stała!

Gaz, żeby się rozprężyć pobrał ciepło, to ciepło oddało otoczenie, którego entropia zmalała. W efekcie całkowita zmiana entropii (gazu i otoczenia) wynosi 0!

ENTROPIA JAKO MIARA NIEUPORZĄDKOWANIA

Entropia jest miarą nieuporządkowania układu cząstek i dla procesów, jakie obserwujemy w codziennym życiu entropia układu rośnie.

Definicja entropii:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Gdzie:

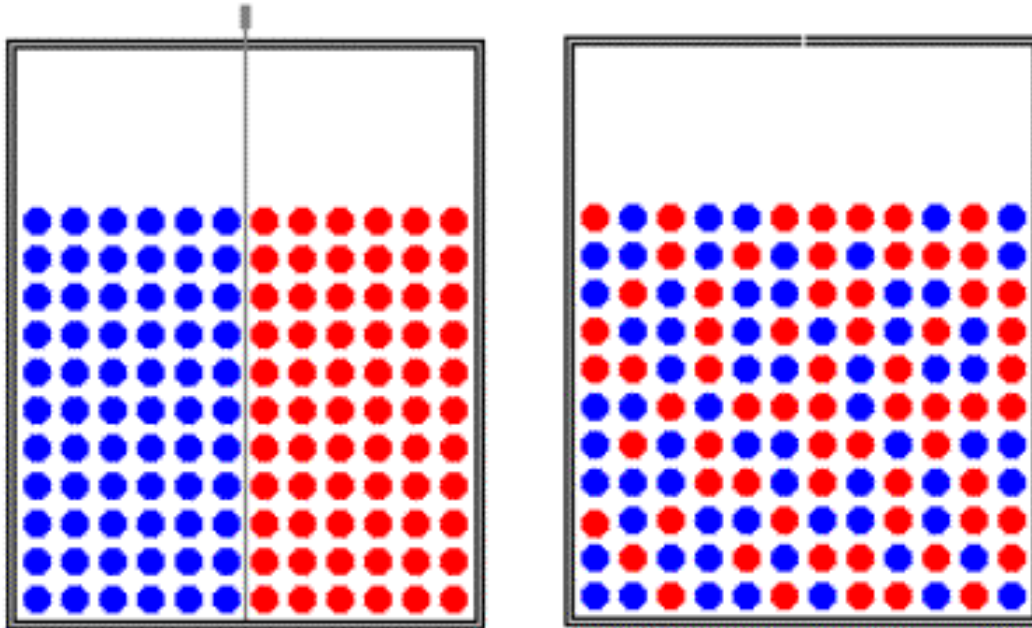
k – stała Boltzmana $\left[\frac{J}{K}\right]$,

Ω – prawdopodobieństwo, że układ znajdzie się w danym stanie.

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA c.d.

1. Jeśli S rośnie, to nieuporządkowanie rośnie (entropia jest miarą nieuporządkowania).
2. Jeśli S rośnie, to rośnie prawdopodobieństwo, że układ znajdzie się w takim stanie ($S = k \cdot \ln \Omega$).

Im większy jest stan nieporządku w układzie tym większe jest prawdopodobieństwo, że układ w takim stanie się znajdzie!



ZJAWISKA TRANSPORTU

Stan równowagi układu – stan, w którym żaden z parametrów potrzebnych do makroskopowego opisu układu (p, V, T) nie zależy od czasu.

Każdy układ pozostawiony samemu sobie przez dostatecznie długi czas dochodzi do stanu równowagi!

Rodzaje transportu:

1. Dyfuzja
2. Przewodnictwo cieplne
3. Przewodnictwo elektryczne

DYFUZJA

Dyfuzja w gazie – przenoszenie cząsteczek z obszarów o większej koncentracji do obszarów o mniejszej koncentracji (dążenie do wyrównania koncentracji).

Równanie dyfuzji = Prawo Ficka:

$$j_D = -D \frac{dn}{dx}$$

Gdzie:

j_D – gęstość strumienia cząsteczek $\left[\frac{1}{s \cdot m^2}\right]$,

$\frac{dn}{dx}$ – różnica koncentracji występującą na odległości dx $\left[\frac{1}{m^4}\right]$,

D – współczynnik dyfuzji $\left[\frac{m^2}{s}\right]$.

W dyfuzji mamy do czynienia z transportem masy!

PRZEWODNICTWO CIEPLNE

Przewodnictwo cieplne – transport energii wskutek ruchu cząstek. Transport ciepła następuje z obszaru o wyższej temperaturze w kierunku obszaru o temperaturze niższej (dążenie do wyrównania temperatury).

Równanie przewodnictwa cieplnego = Prawo Fouriera:

$$j_Q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

Gdzie:

j_Q – gęstość strumienia ciepła $\left[\frac{W}{m^2}\right]$,

$\frac{dT}{dx}$ – różnica temperatur w warstwie o grubości dx $\left[\frac{K}{m}\right]$,

κ – współczynnik przewodnictwa cieplnego $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$.

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

Przewodnictwo elektryczne – przenoszenie ładunku elektrycznego w wyniku ruchu elektronów (dążenie do wyrównania potencjałów elektrycznych).

Równanie przewodnictwa elektrycznego = Prawo Ohma:

$$j_E = -\sigma \frac{dV}{dx} = -\frac{1}{\varrho} \frac{dV}{dx} = -\frac{1}{\varrho} E$$

Gdzie:

j_E – wektor gęstości prądu $\left[\frac{A}{m^2}\right]$,

σ – przewodność elektryczna $\left[\frac{1}{\Omega \cdot m}\right]$,

$\frac{dV}{dx}$ – różnica potencjałów (napięcie) pomiędzy punktami przewodnika odległymi o dx $\left[\frac{V}{m}\right]$,

ϱ – opór właściwy $[\Omega \cdot m] = \left[\frac{V \cdot m}{A}\right]$,

E – natężenie pola elektrycznego $\left[\frac{N}{C}\right] = \left[\frac{V}{m}\right]$.