

Wykład 1.

1. O czym mówi termodynamika?

- niektóre procesy zachodzą spontanicznie tylko w jednym kierunku (nieodwracalność)
- praca jest bardziej wartościowa niż ciepło (pracę można ukierunkować, ciepło to chaos)
- nie da się zamienić 100% dostępnego ciepła na pracę (II zas. Termodynamiki, część ciepła trzeba odrzucić do dolnego źródła)
- jak efektywnie zamienić ciepło na pracę?
- liczy się nie tylko ilość dostępnego ciepła, lecz także warunki jego przekazywania – np. temperatury w obiegach, od których zależy ich sprawność
- patrzeć na układy i urządzenia jak na magazyny pracy, którą można „uwolnić” lub zmarnować – analiza egzergetyczna

2. Układ, rodzaje układów, granica bilansowa, otoczenie, ciało proste

Układ zamknięty, układ otwarty, układ przepływowy, granica bilansowa materialna, granica bilansowa abstrakcyjna

3. Stan, stan równowagi, parametry termodynamiczne, parametry stanu, przemiana quasi-statyczna

Parametry termodynamiczne:

U, H, S, V, P, T (ekstensywne)

L, Q

Parametry ekstensywne można uczynić intensywnymi, dzieląc przez masę (parametry właściwe).

Termodynamika klasyczna zajmuje się tylko układami znajdującymi się w stanach równowagi.

Stan równowagi – stan, który powstaje w układzie przy braku działań otoczenia, lub gdy znoszą się działania o charakterze sił lub ciśnień. Dotyczy przypadku, gdy brak jest działań o charakterze przepływów np. masy, ciepła, prądu. Układ w stanie równowagi nie może wykonywać pracy i nie może w nim występować generacja entropii.

Stan ustalony – stan, który powstaje w układzie, kiedy znoszą się działania o charakterze zarówno sił jak i przepływów. Układ w stanie ustalonym może wykonywać pracę i może w nim występować generacja entropii

Stan ustalony i stan równowagi cechuje niezmiennosc parametrów w czasie.

Rodzaje równowagi - trwała, obojętna, chwiejna, **metastabilna**



Trwała: stan zmienia się dowolnie mało pod wpływem dowolnie małej zmiany otoczenia

Obojętna: Skończona zmiana stanu układu może zajść bez jakichkolwiek zmian w otoczeniu. Można wrócić do stanu początkowego za pomocą dowolnie małej zmiany stanu otoczenia.

Chwiejna: Nieskończenie mała zmiana stanu otoczenia może wywołać skończoną zmianę stanu układu

Metastabilna: do pewnej siły bodźca zachowuje się jak trwały, a powyżej jak chwiejny.

Pewnik równowagi: Istnieje jeden, szczególny stan równowagi trwałej, który samorzutnie osiąga układ. Stan ten jest określony jednoznacznie nałożonymi ograniczeniami i stanem otoczenia będącego w kontakcie z układem. Zakłada się, że jest jeden taki stan dla danych parametrów opisujących stan otoczenia. Jeśli stan otoczenia się zmieni i ustali, to układ termodynamiczny osiągnie nowy stan równowagi, zawsze ten sam dla tych nowych warunków.

Ciało proste – jednorodne, izotropowe, o niezmiennym składzie chemicznym, nie podlegające działaniu sił zewnętrznych i napięcia powierzchniowego, znajdujące się w równowadze termodynamicznej

Przykłady: gaz, mieszanina gazów, ciało stałe z materiału jednorodnego i izotropowego

U, H, S, V, P, T - parametry stanu, mała zmiana parametru stanu jest różniczką zupełną

L i Q – nie są parametrami stanu, dL i dQ są tzw. różniczkami niezupełnymi (wyjaśnimy na następnym wykładzie)

Dwa stany są identyczne, jeśli opisane są tymi samymi parametrami stanu. Wystarczy identyczność 2 parametrów stanu (reszta jest związana odpowiednimi zależnościami), patrz równanie stanu gazu doskonałego.

Równanie stanu ciała prostego (postać ogólna): $F(P, V, T) = \text{const}$

Np. gazu doskonałego: $PV/T = mR$, van der Waalsa (w chemii fizycznej)

gdzie R – indywidualna stała gazowa (Wiśniewski, tablica 1.1)

prawo Avogadra: przy jednakowym P i T, niezależnie od gazu objętość V zajmuje ta sama liczba cząsteczek.

Przemiany termodynamiczne są zbiorem kolejnych stanów równowagi pomiędzy stanem początkowym, a stanem końcowym (*przemiana quasi-statyczna* lub inaczej *równowagowa*).

Wiśniewski 1.4, 1.5; Banaszek **Przykład 1.7**.

Wykład 2.

4. Forma różniczkowa, różniczka zupełna, a różniczka niezupełna (forma Pfaffa)

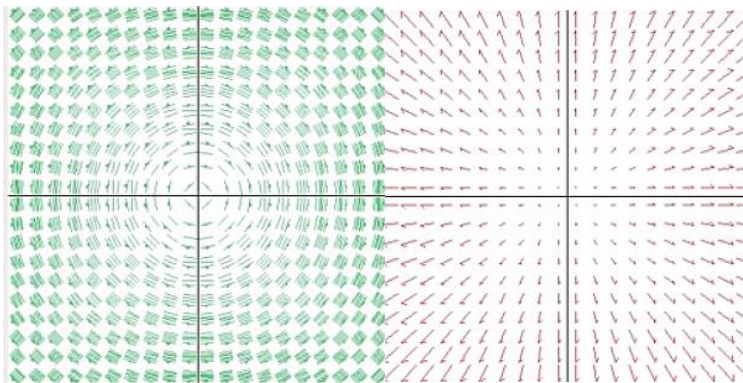
forma różniczkowa

$$A(x, y, z) dx + B(x, y, z) dy + C(x, y, z) dz$$

jest różniczką zupełną, jeśli:

$$dF \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz, \quad dF = A dx + B dy + C dz$$

Czyli, jeśli A, B, C są pochodnymi cząstkowymi pewnej funkcji skalarnej $F(x, y, z)$ zwanej potencjałem. Wtedy, A, B, C – składniki gradientu funkcji F . Np.:



$$F = x^2 + y^2$$

$$dF = 2x dx + 2y dy$$

obowiązuje wtedy:

$$\int_i^f dF = F(f) - F(i),$$

czyli całka oznaczona z dF nie zależy od drogi całkowania. W termodynamice F może być np. U . Energię wewnętrzną $U = U(S, V, m_1, m_2, \dots, m_n)$ możemy interpretować jako sumaryczny potencjał układu do oddania ciepła i wykonania pracy.

Uwaga: Praca L i ciepło Q nie są parametrami stanu, czyli dla dL i dQ nie istnieją osobne potencjały je opisujące. dL i dQ nie są różniczkami zupełnymi, ale tzw. wyrażeniami Pfaffa (klasa szersza niż różniczki zupełne). Małe ilości ciepła i pracy nazywa się w termodynamice różniczkami niezupełnymi. Wartości L i Q zależą od drogi przemiany, w przeciwieństwie do wartości U, H, S, V, P, T które zależą tylko od stanu układu w danej chwili.

5. Energia wewnętrzna

E. wewnętrzna U to suma energii cząsteczek i ich wzajemnego oddziaływania w tym m.in. kinetycznej (spin i translacja), chemicznej, sprężystej (drżania), nuklearnej. Nie uwzględnia makroskopowej energii kinetycznej i potencjalnej układu (w tym ruchu obrotowego).

W układzie izolowanym energia nie ulega zmianie:

$$E = E_u + E_o = \text{const},$$

gdzie: u-układ, o-otoczenie

6. Praca

Praca to działanie pomiędzy układem termodynamicznym, a jego otoczeniem, które można sprowadzić do zmiany położenia ciężaru, znajdującego się poza układem, względem poziomu odniesienia.

Znak pracy w termodynamice: dodatni dla pracy wykonywanej przez układ

Praca całkowita przemiany równowagowej:

$$dL = P dV,$$

$$L_{1,2} = \int_1^2 P dV.$$

Wykres pracy (PV). Praca jako pole na wykresie pracy.

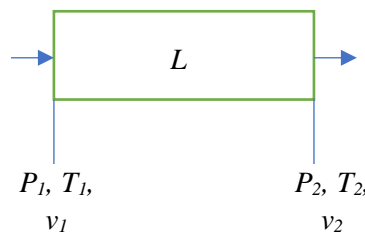
Praca użyteczna:

$$L_{u\ 1,2} = \int_1^2 P(V) dV - P_0(V_2 - V_1),$$

gdzie: P_0 – ciśnienie otoczenia. Jest to praca czynnika pomniejszona o energię straconą z powodu działania ciśnienia zewnętrznego

Praca techniczna:

Dla układów przepływowych (silniki, sprężarki, turbiny) praca musi być zdefiniowana nieco inaczej niż dla zamkniętych.

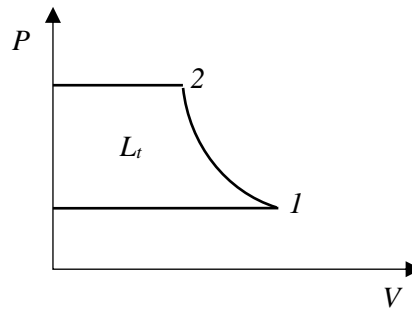


Objętość właściwa czynnika może być różna na wlocie i wylocie, zatem wymienia on pracę z otoczeniem. Jego praca zewnętrzna może być dodatnia lub ujemna. Całkowita praca układu, wyraża się wzorem:

$$L_{t\ 1,2} = \int_1^2 P dV + P_1 V_1 - P_2 V_2,$$

gdzie $P_1 V_1$ – praca wykonana przez czynnik wchodzący do układu (+), $P_2 V_2$ – praca, którą musi być wykonana, aby usunąć czynnik z układu (-).

$$L_{t\ 1,2} = \int_1^2 P dV - \int_1^2 d(PV) = \int_1^2 (P dV - P dV - V dP) = - \int_1^2 V dP,$$



Przy sprężaniu (wykres) praca techniczna jest ujemna (bo musimy ją dostarczyć), przy rozprężaniu jest dodatnia, bo czynnik wykonuje pracę. Praca techniczna może być obliczona także dla układów zamkniętych, ale wtedy nie ma interpretacji fizycznej. Jeśli w układzie występują straty, to jego praca techniczna jest mniejsza niż $-\int_1^2 V dP$.

7. Ciepło i I zasada termodynamiki układu zamkniętego

Oddziaływania pomiędzy nieruchomym układem zamkniętym, a otoczeniem, które nie są pracą nazywamy wymianą ciepła (potocznie: ciepłem). Uwaga: ciepło jako takie nie jest formą energii, choć często tak się mówi (patrz energia cieplna). Jest ono formą wymiany energii. Podobnie praca nie jest formą energii, a formą jej wymiany.

I zasada termodynamiki: Ciepło doprowadzone z zewnątrz do nieruchomego układu zamkniętego jest zużywane na zwiększenie jego energii wewnętrznej oraz do wykonania pracy.

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + L_{1,2}$$

Zwróćmy uwagę, że ciepło doprowadzone do układu ma znak plus, natomiast znak plus dla pracy jest, kiedy praca jest „odprowadzana” z układu.

Ciepło wymieniane przez ciało proste o masie m z otoczeniem przy różnicy temperatur $T_2 - T_1$ określa zależność

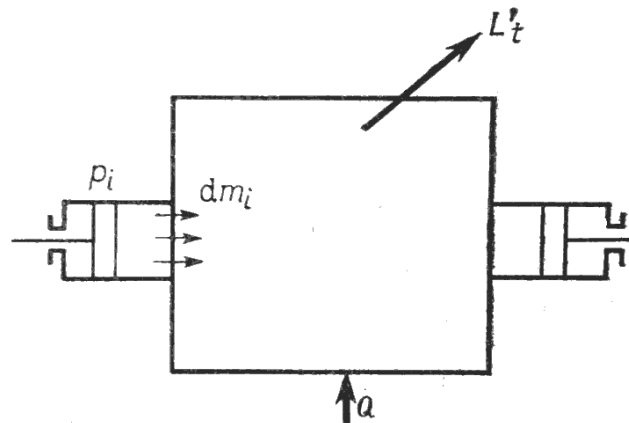
$$Q_{1,2} = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT = m\bar{c}(T_2 - T_1).$$

Cengel 2.12, Banaszek 2.2, 2.6

Wykład 3.

8. Entalpia i I zasada termodynamiki układu otwartego

Bilans energii wewnętrznej dla modelowego układu otwartego przedstawionego na rysunku, można zapisać jako:



$$dU = (u_i + P_i v_i) dm + dQ - dL_t.$$

Układ ograniczony granicą bilansową jak na rysunku (prostokąt w środku) może wymieniać z otoczeniem pracę L_t i ciepło Q . Wprowadzamy do niego małą masę dm_i wpływającą pod ciśnieniem p_i . Wprowadzona substancja wnosi swoją energię wewnętrzną u_i . Samo wprowadzanie zaś, wymaga wykonania pracy $p_i v_i dm_i$. Zauważmy, że V jest tutaj w postaci parametru właściwego, dlatego jest mnożone przez masę dm_i .

Wielkość $u + Pv$ jest parametrem stanu (bo u , P i v są parametrami stanu) i nazywa się entalpią. Oznaczamy ją symbolem h . Entalpia dowolnej masy m będzie oznaczana jako H jest równa mh . Entalpię wprowadzaną i wyprowadzaną z układu przez jego granicę bilansową należy uwzględnić w równaniu I zasady termodynamiki dla układów otwartych:

$$U_2 - U_1 = \sum_i H_i + Q - L_t$$

$$dU = \sum_i dH_i + dQ - dL_t$$

Jeśli układ znajduje się w stanie ustalonym, to $dU = 0$.

9. Ciepła właściwe

Def: *Ciepło właściwe* to ilość energii wymagana by podnieść temperaturę 1 kg substancji o 1 stopień K.

$$\text{Dla } v = \text{const}, c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$\text{Dla } p = \text{const}, c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

10. Energia wewnętrzna i entalpia gazu doskonałego

Dla gazów doskonałych $u = u(T)$

oraz:

$$h = u + Pv$$

$$Pv = RT,$$

$$\Rightarrow h = u + RT \quad \text{oraz } u = u(T), \quad \Rightarrow \quad h = h(T)$$

u i h zależą tylko od T , można więc pominąć pochodne cząstkowe w definicjach ciepła właściwych:

$$\begin{aligned} du &= c_v(T) dT & \Rightarrow \Delta u &= \int_1^2 c_v(T) dT = \bar{c}_v \Delta T \\ dh &= c_p(T) dT & \Rightarrow \Delta h &= \int_1^2 c_p(T) dT = \bar{c}_p \Delta T \end{aligned}$$

zauważmy, że zachodzi także:

$$dh = du + R dT \quad /: dT \quad \Rightarrow \quad c_p = c_v + R$$

11. Bilans energii w układach przepływowych o przepływie ustalonym

W punkcie 8. rozważyliśmy zmianę energii wewnętrznej układu otwartego. Energia wewnętrzna układu nie uwzględnia makroskopowych energii kinetycznej i potencjalnej. Uwzględnienie tych energii staje się konieczne w bilansie energii dla układów przepływowych.

Ruchomy płyn wnosi do układu pewną entalpię (która zawiera w sobie energię wewnętrzną u i pracę przetłaczania Pv) i energię kinetyczną, a jeśli znajduje się w polu potencjalnym to także energię potencjalną.

Bilans energii całkowitej dla układu przepływowego znajdującego się w stanie ustalonym można zapisać, jeśli przeanalizujemy energie związane z masami wpływającymi i wypływającymi. Dodatkowo można uwzględnić wymianę ciepła i pracy:

$$\dot{Q} - \dot{L} = \sum_{we} \dot{m} \left(h + \frac{w^2}{2} + gz \right) - \sum_{wy} \dot{m} \left(h + \frac{w^2}{2} + gz \right)$$

Składniki objęte znakiem sumy to kolejno entalpia, energia kinetyczna płynu i energia potencjalna.

Zauważmy, że dla układu takiego obowiązuje bilans wydatków masowych wejścia i wyjścia

$$\sum_{we} \dot{m} = \sum_{wy} \dot{m}$$

a w przypadku układu o jednym wejściu i jednym wyjściu:

$$\dot{m}_{we} = \dot{m}_{wy} = \dot{m}$$

Zad. 6.: Example 5-6 Cengel

12. Odwracalność procesów, dyssypacja energii

Siła zewnętrzna rozprężająca gaz w cylindrze rzeczywistym, jest częściowo zużywana na pokonanie siły tarcia, a nie tylko na ekspansję gazu, przy czym wydziela się ciepło Q_w . Jest to wymiana energii, która ma cechy zarówno pracy jak i ciepła (takie wymiany określa się mianem dyssypacji). Przez L_w oznaczmy dodatkową pracę otoczenia, jaka musiała zostać wykonana:

$$Q_w = L_w.$$

Otoczenie wykonuje w sumie pracę

$$L_{z,ot} = - \left(\int P(V)dV + L_w \right)$$

Następuje podgrzanie miejsca kontaktu. Układ otrzymuje ciepło Q_w . Kiedy chcemy odwrócić proces, otoczenie musi wykonać pracę ponownie pracę sprężania plus pracę na pokonanie oporu siły tarcia. Przy czym układ znów otrzymuje ciepło Q_w . Musimy zatem także dodatkowo schłodzić układ, aby odzyskał stan jak na początku. Jest to przykład *procesu nieodwracalnego*, czyli takiego w którym przywrócenie układu do stanu początkowego nie skutkuje przywróceniem otoczenia do jego początkowego stanu.

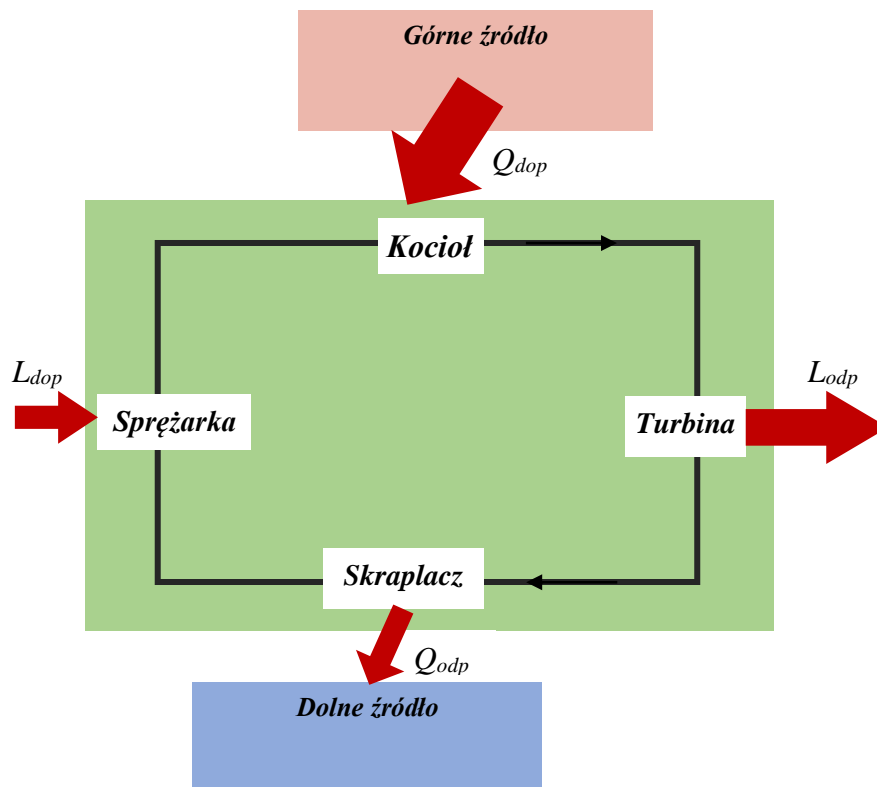
Przykłady procesów nieodwracalnych:

- procesy, w których występuje tarcie (np. przepływ płynu lepkiego)
- wydzielanie ciepła Joula
- zamiana pracy mechanicznej na ciepło (podgrzewając wodę w zbiorniku nie sprawimy, że mieszadło zacznie się obracać, natomiast mieszadłem możemy ogrzać wodę)
- wymiana ciepła przy skończonej różnicy temperatur (nie zajdzie spontanicznie z ciała o mniejszej do ciała o większej temperaturze)

W procesach nieodwracalnych występuje przyrost entropii wszechświata (bilans zmian entropii układu i otoczenia nie jest zerowy, lecz dodatni).

13. Silnik cieplny

Pracę można zawsze zamienić kompletnie na ciepło, jednak cykliczna konwersja ciepła na pracę wymaga specjalnego układu – silnika cieplnego. Silniki cieplne konstruowano jeszcze zanim sformułowane zostały zasady termodynamiki. Elementy silnika cieplnego:



Rys. Elektrownia ciepłna

$$L_{ob} = L_{odp} - L_{dop}$$

Czynnik roboczy w elektrowni ciepłej pracuje w obiegu zamkniętym. Oznacza to, że nie ma wpływu masy poza układ. Realizuje zatem zamknięty cykl termodynamiczny, w którym czynnik wraca w końcu do tych samych parametrów stanu. Dlatego po pełnym obiegu jego energia wewnętrzna wraca do tej samej wartości (ten sam stan)

$$\Delta U_{ob} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{ob} = L_{ob}$$

Można zapisać:

$$L_{ob} = Q_{dop} - Q_{odp}$$

Sprawność cieplna silnika:

$$\eta = \frac{L_{ob}}{Q_{dop}} = \frac{Q_{dop} - Q_{odp}}{Q_{dop}} = 1 - \frac{Q_{odp}}{Q_{dop}}$$

Uwaga: Silnik (maszyna produkująca pracę w sposób cykliczny) nie może działać bez oddania ciepła do dolnego źródła, dlatego sprawność jest zawsze mniejsza od 1.

Quasi dowód: Załóżmy, że mamy cylinder z tłokiem, który unosi obciążenie. Początkowa temperatura w cylindrze $T = 30^{\circ}\text{C}$. Aby unieść obciążenie musimy dostarczyć ciepło ze źródła o wyższej temperaturze, np. $T = 100^{\circ}\text{C}$. Temperatura czynnika wzrosła do $T=90^{\circ}\text{C}$, a cylinder uniósł się. Czy możemy wykorzystać ponownie ciepło dostarczone? Nie możemy go oddać do źródła o temperaturze 100°C (bo jest wyższa niż temperatura czynnika). Aby czynnik ponownie wykonał pracę, należy oddać ciepło do źródła o niższej temperaturze.

14. II zas. Termodynamiki, sformułowanie Kelvina-Plancka

Niemożliwe jest skonstruowanie silnika cieplnego, który wytwarza pracę bez oddania ciepła do dolnego źródła

Zauważmy, że ten warunek nie jest spowodowany działaniem tarcia i innych efektów dysypacyjnych. Dotyczy on zarówno idealnych, jak i rzeczywistych obiegów cieplnych.

15. Obieg Carnota

Zauważmy, że jako użytkownicy zyskujemy najwięcej pracy, kiedy stosujemy procesy odwracalne. Praca obiegu będzie największa w przypadku, kiedy składa się on z procesów odwracalnych, lecz w praktyce to niemożliwe (każdy proces jest nieodwracalny). Dąży się zatem do konstrukcji maszyn realizujących cykle jak najbardziej zbliżone od odwracalnych. Im mniej nieodwracalności, tym większa sprawność obiegu.

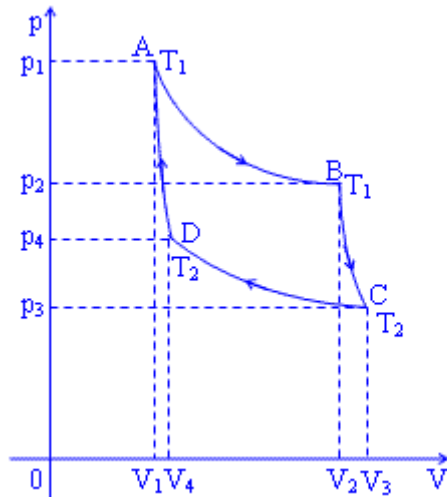
Cykl Carnota składający się z 4 procesów odwracalnych jest wzorcowym obiegiem dla silników cieplnych, gdyż cechuje go maksymalna sprawność przy danej różnicy temperatur pomiędzy górnym, a dolnym źródłem ciepła.

A-B: Izotermiczne rozprężanie czynnika, przy $T_1 = \text{const}$. Doprowadzane ciepło Q_1 jest niezwłocznie zamieniane na pracę zmiany objętości, dzięki czemu temperatura czynnika nie wzrasta. Proces jest odwracalny, bo zakładamy, że różnica temperatur jest nieskończenie mała. $L_{AB} = Q_1$

B-C: Adiatyczne rozprężanie czynnika, dostęp do źródła ciepła jest odizolowany, a czynnik dalej się rozszerza, przy czym spada jego temperatura do T_2 . Znowu wykonywana jest praca. Brak jest tarcia, a przemiana jest quasi-statyczna, zatem proces jest odwracalny. $\Delta U_{BC} = L_{BC}$

C-D: Izotermiczne sprężanie. Zamiast izolacji przykładamy zimne źródło. Gaz oddaje ciepło Q_2 , przy czym niezwłocznie zmniejsza się jego objętość, przez co utrzymuje się stała temperatura T_2 . Nad układem wykonywana jest praca (przez otoczenie). $L_{CD} = Q_2$

D-A: Sprężanie adiabatyczne, Izolujemy od źródła ciepła i sprężamy gaz, przez co temperatura wzrasta do T_1 . Nad układem wykonywana jest praca (przez otoczenie). Proces jest odwracalny (quasi-statyczny + brak tarcia). $\Delta U_{DA} = L_{DA}$



Zad.: Przyjmując model gazu doskonałego, napisz, jak zmienia się energia wewnętrzna czynnika w poszczególnych przemianach cyklu Carnota.

- AB - {
 - Izotermiczne rozprężanie
 - gaz **pobiera ciepło**: $Q_1 = nRT_1 \ln(V_2/V_1)$
 - i wykonuje tyle samo pracy: $W_1 = nRT_1 \ln(V_2/V_1)$
- BC - {
 - Adiabatyczne rozprężanie
 - gaz wykonuje pracę: $W_2 = nc_v(T_1 - T_2)$
- CD - {
 - Izotermiczne sprężanie
 - gaz **oddaje ciepło**: $Q_2 = nRT_2 \ln(V_3/V_4)$
 - i pobiera tyle samo pracy: $W_2 = nRT_2 \ln(V_3/V_4)$
- DA - {
 - Adiabatyczne sprężanie
 - gaz pobiera pracę: $W_4 = nc_v(T_1 - T_2)$

L_1 i L_2 z tego że $L = \int p(V) dV = \int (mRT/V) dV = mRT \int (dV/V)$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{ale} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

więc
$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Wykład 4.

16. Zmiana entropii w procesie odwracalnym

Carnot zauważył, że jego abstrakcyjne silniki opisuje pewna stała $\frac{Q_G}{T_G} = \frac{Q_D}{T_D}$ charakterystyczna dla danego silnika. Z tego, że

$$\eta_C = 1 - \frac{T_D}{T_G}$$

oraz

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_D}{Q_G}$$

wynika:

$$\frac{Q_G}{T_G} = \frac{Q_D}{T_D}.$$

Jeśli zdefiniujemy nowy parametr

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{odw},$$

mamy wtedy dla obiegu odwracalnego (Carnot):

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{odw} = \oint dS = 0,$$

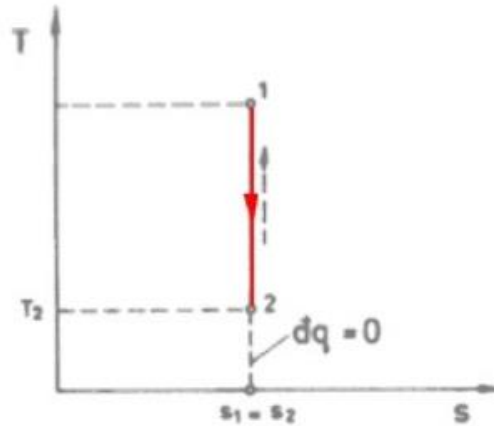
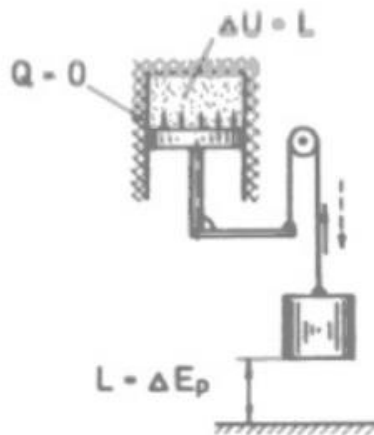
ponieważ

$$\frac{Q_G}{T_G} = \frac{Q_D}{T_D}.$$

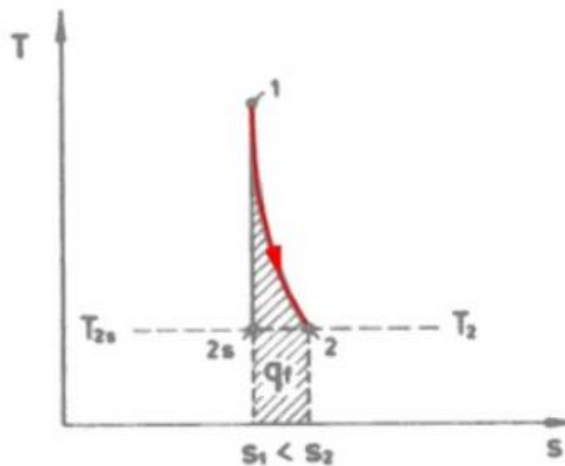
Ten nowy parametr S to entropia. Zmiana entropii dS w pełnym obiegu odwracalnym wynosi zero, dlatego entropia jest parametrem stanu. Aby wyznaczyć zmianę entropii w przemianie pomiędzy dwoma stanami, należy całkować po ścieżce odwracalnej (czyli np. złożonej z izoterm i adiabat odwracalnych). Zmiana entropii przy **odwracalnej przemianie izotermicznej** w temperaturze T_0 to

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0}.$$

Znak ΔS jest taki sam jak znak Q – dodatni, jeśli ciepło wpływa do układu i ujemny, jeśli wypływa. Dla **odwracalnych adiabat** zmiana entropii jest równa zero. Takie adiabaty nazywamy **przemianami izentropowymi**. Warunki odwracalności – proces quasi-statyczny, brak oporów wewnętrznych (tarcie), brak wymiany ciepła bądź wymiana ciepła przy nieskończenie małej różnicy temperatur.



Przemiana adiabatyczna odwracalna (izentropowa)



Przemiana adiabatyczna nieodwracalna

Równanie adiabaty odwracalnej dla gazu doskonałego można zapisać jako:

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa, \text{ gdzie } \kappa = c_p/c_v.$$

17. Generacja entropii

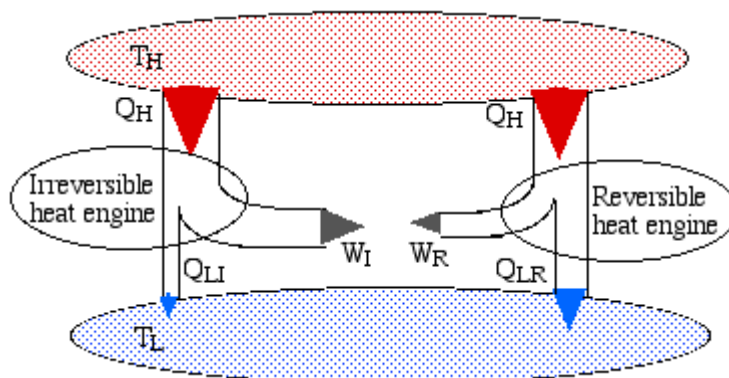
Clausius zaproponował następujące prawo zwane **nierównością Clausiusa**. Dla obiegu nieodwracalnego spełnione jest:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

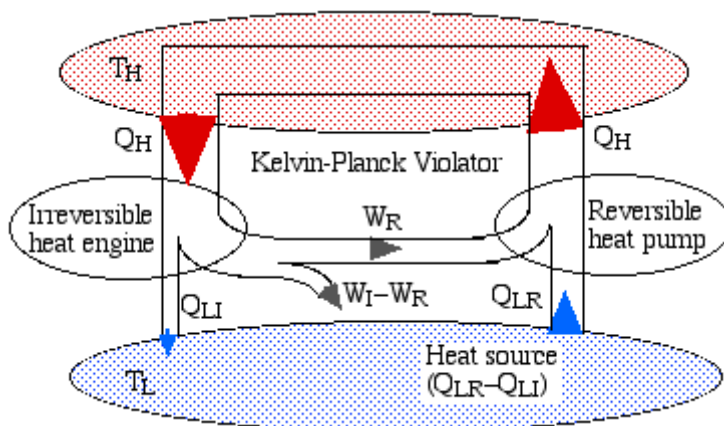
Aby dowieść nierówności Clausiusa, należy dowieść twierdzenia Carnota.

Twierdzenie Carnota: Sprawność silnika odwracalnego pracującego pomiędzy dwoma źródłami ciepła jest większa od sprawności dowolnego silnika nieodwracalnego pracującego pomiędzy tymi samymi źródłami ciepła.

Dobierzmy rozmiar silnika nieodwracalnego tak, aby pobierał z górnego źródła tyle samo ciepła co silnik odwracalny. Załóżmy, że silnik nieodwracalny ma większą sprawność. Oznacza to, że odrzuci mniej ciepła do dolnego źródła, zgodnie z rysunkiem:



Silnik nieodwracalny zamieni też więcej ciepła na pracę. Użyjmy tej pracy do zasilenia silnika odwracalnego (tak, aby pracował jako pompa ciepła, czyli odwróćmy go).



W układzie takim możemy zrezygnować z górnego źródła, bo ciepło zasilające silnik nieodwracalny będzie pochodzić z pompy ciepła. Mamy zatem układ pracujący cyklicznie z jednym źródłem ciepła (dolnym), przy czym będzie on wykonywał dodatnią pracę względem otoczenia ($W_I - W_R$). Układ ten łamie 2 zasadę termodynamiki, jest więc niemożliwy do realizacji, zatem twierdzenie Carnota jest udowodnione (metodą nie wprost).

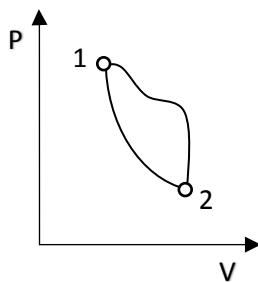
UWAGA: Nie ma dowodu na 2 zasadę termodynamiki. Przyjmuje się ją jako zawsze prawdziwą, gdyż nigdy nie zaobserwowano układu, w którym nie byłaby spełniona.

Wracając do nierówności Clausiusa, musimy zauważyć, że silnik nieodwracalny pracujący pomiędzy dwoma źródłami ciepła i pobierający z górnego źródła tyle samo ciepła co silnik odwracalny na pewno odrzuci więcej ciepła do dolnego źródła, co można zapisać jako:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_G}{T_G} - \frac{(Q_D)_{odw} + Q_r}{T_D} < 0$$

gdzie Q_r to nadwyżka ciepła odrzucanego do dolnego źródła przez silnik nieodwracalny.

W ten sposób nierówność Clausiusa zostaje udowodniona. Wykorzystamy ją teraz do wyprowadzenia **zasady generacji entropii** w procesach nieodwracalnych. Załóżmy, że mamy obieg złożony z dwu procesów: dowolny 1-2 i odwracalny 2-1. Możemy wtedy możemy zapisać (z nierówności Clausiusa):



$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{odw} \leq 0,$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen}$$

Oznacza to, że zmiana entropii w dowolnym procesie 1-2 jest większa lub równa całce $\int \frac{\delta Q}{T}$ dla tego procesu (całka $\int \frac{\delta Q}{T}$ jest zmianą entropii tylko w przypadku procesów odwracalnych).

Jeśli w dowolnym procesie 1-2 brak jest wymiany ciepła ($\delta Q = 0$) to

$$S_2 - S_1 \geq 0,$$

czyli w układzie następuje generacja entropii (jeśli jest nieodwracalny), albo entropia pozostaje stała (układ odwracalny). Generacja entropii jest wynikiem nieodwracalności i nie może być mniejsza od zera w żadnym procesie rzeczywistym.

18. Własności entropii

Dowolny stan $\Psi_k(P_k, V_k, T_k)$ układu zamkniętego nazwiemy makrostanem. Wartości P_k , V_k i T_k są wynikiem pewnych rozkładów R_j pędów $m_i w_i$ i położeń (x_i, y_i, z_i) cząstek z których składa się układ. Indeksami k będziemy odróżniać makrostany, indeksami j będziemy odróżniać rozkłady, a indeksami i – cząsteczki.

Entropia makrostanu $\Psi_k(P_k, V_k, T_k)$ jest większa, jeśli więcej jest możliwych rozkładów R_j pędów i położeń cząsteczek układu, których wynikiem jest ten makrostan. Boltzmann podał wzór na wartość absolutną entropii dowolnego stanu $\Psi_k(P_k, V_k, T_k)$ w przypadku, kiedy znana jest liczba odpowiadających mu mikrostanów:

$$S = k_B * \ln(W),$$

gdzie W to liczba możliwych mikrostanów skutkujących makrostanem Ψ_k . Z tej definicji wynikają następujące własności.

- Entropia substancji krystalicznej w temperaturze 0 K wynosi zero, ponieważ jest tylko jeden rozkład położeń i pędów opisujących ten makrostan – cząstki są nieruchome ($\ln(1) = 0$).
- Entropia układu zamkniętego wzrasta po dostarczeniu ciepła do układu, ponieważ zwiększa się średnia energia kinetyczna cząsteczek (wzrasta temperatura, przypadek $V=\text{const}$), lub też liczba możliwych położeń (zwiększa się objętość cylindra z tłokiem, przypadek $P=\text{const}$), zatem zwiększa się pula możliwych mikrostanów opisujących stan układu.
- Oddawanie ciepła przez układ zmniejsza jego entropię, jednak równocześnie zwiększana jest entropia otoczenia.
- Entropia układu adiabatycznego i zamkniętego, o sztywnych ściankach, wzrasta po usunięciu dowolnych ścianek wewnętrznych (czyli np. przy mieszaniu, wyrównywaniu się temperatur itp.)

Entropia jest funkcją stanu, zatem można zapisać:

$$S = S(U, V, m_1, m_2, \dots, m_n),$$

gdzie m – masy substancji wchodzących w skład układu. Możemy przekształcić powyższą zależność do:

$$U = U(S, V, m_1, m_2, \dots, m_n).$$

S jest funkcją addytywną, ciągłą i różniczkowalną (jako że jest funkcją parametrów ekstensywnych, które spełniają warunek addytywności, ciągłości i różniczkowalności).

Małą zmianę energii wewnętrznej możemy zapisać jako różniczkę zupełną (**wzór Gibbsa**):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, m_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V, m_1, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial m_1}\right)_{V, m_1, \dots} dm_1 + \dots$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i.$$

Temperatura

Ciśnienie

Potencjał elektrochemiczny

Potencjał elektrochemiczny jest uwzględniany tylko w układach ze zmieniającą się ilością substancji (układ otwarty lub z reakcjami chemicznymi).

Pierwsza zasada termodynamiki dla układu zamkniętego, jednoskładnikowego, przy braku strat i reakcji chemicznych, może być zapisana następująco

$$du = Tds - Pdv,$$

lub

$$dh = Tds - vdP.$$

Można przekształcić to wyrażenie w celu uzyskania wzorów na zmianę entropii w procesie:

$$ds = du/T + Pdv/T$$

$$ds = dh/T - vdP/T$$

które dla gazów doskonałych przyjmują formę (scałkowane dla przemiany od stanu 1 do 2):

$$\Delta s_{1,2} = c_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(v_2/v_1)$$

$$\Delta s_{1,2} = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(p_2/p_1)$$

19. Entropia układu otwartego

Rozpatrzmy układ zamknięty złożony z układu otwartego o entropii S oraz jego otoczenia o entropii S_o . Elementarna przemiana tego układu obejmuje wymiany ciepła dQ_j między układem i otoczeniem odbywające się przy temperaturach T_j oraz wymiany masy dm_i . Bilans entropii dla całego układu daje następujące wyrażenie:

$$dS \geq \sum_i \frac{\delta Q_j}{T_j} + \sum_i s_i dm_i.$$

Równość występuje przy przemianie odwracalnej.

Zadania: 4.1.2 o entalpii, 3.8 o entropii, Staniszewski 5.10

Wykład 5.

20. Praca maksymalna/minimalna dla układu

Z punktu widzenia energetyki, dla każdego układu fizycznego najważniejszym zagadnieniem jest możliwość wykonania przezeń pracy.

- Praca może być wykonana tylko jeśli otoczenie i układ nie są w stanie równowagi trwałej.

- Wykonywanie pracy przez układ polega zawsze na zbliżaniu się od stanu nierównowagowego do stanu równowagi z otoczeniem (po usunięciu ograniczeń).
- W ogólności:

$$L = f(\text{stan pocz.}, \text{stan końc.}, \text{droga przemiany})$$

- L przyjmuje wartość max., jeżeli zmiana stanu układu odbywa się po drodze odwracalnej.

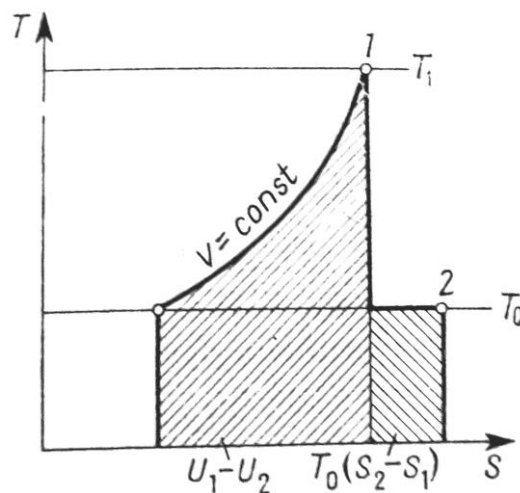
(Praca maksymalna / praca minimalna) to (maksymalna wartość pracy użytecznej, którą może wykonać układ przechodząc od stanu 1 do stanu 2 / minimalna ilość pracy, którą należy wykonać nad układem aby przeprowadzić go ze stanu 1 do 2).

Pracę maksymalną/minimalną oblicza się zakładając całkowitą odwracalność procesu 1-2. Dla termodynamicznego układu zamkniętego, jeśli wymiana ciepła odbywa się przy stałej temperaturze T_0 , mamy

$$dL_{max} = T_0 dS - dU,$$

$$L_{max} = U_1 - U_2 + T_0(S_2 - S_1),$$

co można przedstawić w układzie T-S.:



Rys. Przedstawienie pracy maksymalnej układu zamkniętego na wykresie T-S.

21. Egzergia

Egzergia jest to maksymalna praca użyteczna, jaką substancja może wykonać w procesie odwracalnym, w którym wykorzystuje się otoczenie jako jedno z źródeł ciepła, jeżeli przy końcu tego procesu wszystkie uczestniczące w nim postaci substancji osiągną stan równowagi termodynamicznej.

Egzergia jest miarą absolutnego potencjału pracy substancji, w stosunku do poziomu odniesienia będącego stanem martwym termicznie (równowaga termiczna substancji i otoczenia).

Wnioski:

- egzergia powszechnych składników (np. grunt, woda wodociągowa, powietrze atmosferyczne w pobliżu poziomu gruntu) jest równa zero
- przy założonych parametrach otoczenia egzergia zależy od stanu układu, jest więc parametrem stanu
- wartość egzergii zależy od ustalenia co rozumiemy przez parametry otoczenia i jego stan (możliwe jest przyjęcie zmiennych parametrów otoczenia np. cyklicznych)
- egzergia nie podlega prawu zachowania – maleje bezpowrotnie w wyniku nieodwracalności

Jeśli otoczenie jest mieszaniną, stan równowagi osiągany jest, kiedy wszystkie substancje będące w mieszaninie wejdą w stan równowagi z rozważanym układem. Ogólny wzór na egzergię czynnika można zapisać jako:

$$B = B_p + B_k + B_f + B_{ch},$$

gdzie:

B_{ch} – egzergia chemiczna (często zakładamy brak reakcji i jej nie uwzględniamy),

$$B_p = mgz,$$

$$B_k = mV^2/2.$$

Dla układu zamkniętego:

$$B_f = [L_{max}]_{1-0} - P_0(V_0 - V) = U - U_0 - T_0(S - S_0) - P_0(V_0 - V)$$

Jest to wzór na wartość absolutną wartość egzergii fizycznej układu zamkniętego, w praktyce jednak często interesuje nas zmiana egzergii w procesach. Zmianę egzergii w dowolnym procesie 1-2 można obliczyć wykorzystując **równania bilansu egzergii i entropii**. Niech $B_{ch} = 0$ oraz T_b oznacza temperaturę granicy bilansowej przez którą zachodzi wymiana ciepła, wtedy bilanse egzergii i entropii można zapisać jako:

$$B_2 - B_1 = (B_{p2} - B_{p1}) + (B_{k2} - B_{k1}) + (U_2 - U_1) - T_0(S_2 - S_1) - P_0(V_2 - V_1)$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_b} + S_{gen}.$$

Stąd:

$$B_2 - B_1 = (B_{p2} - B_{p1}) + (B_{k2} - B_{k1}) + (U_2 - U_1) - T_0 \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_b} + S_{gen} \right) - P_0(V_2 - V_1),$$

ale:

$$(B_{k2} - B_{k1}) + (B_{p2} - B_{p1}) + (U_2 - U_1) = \int_1^2 \delta Q + L,$$

zatem zmiana egzergii w dowolnym procesie 1-2 w układzie zamkniętym wynosi:

$$B_2 - B_1 = \underbrace{\int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right) \delta Q - [L - P_0(V_2 - V_1)]}_{\text{transport egzergii}} - \underbrace{T_0 S_{gen}}_{\text{destrukcja egzergii}}.$$

Uwaga: egzergia zawsze jest liczona względem pewnych parametrów otoczenia P_0 , V_0 .

22. Bilans egzergii w objętości kontrolnej

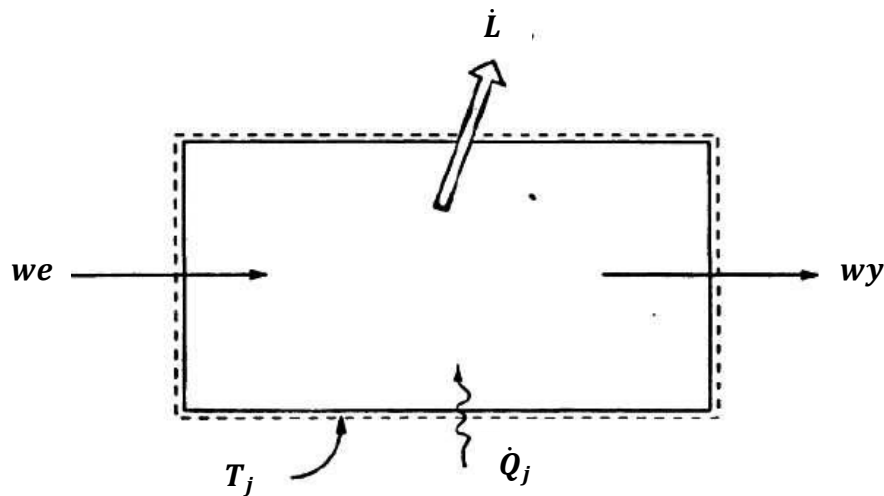
$$\frac{dB_{CV}}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \left(\dot{L}_{CV} - \frac{P_o dV_{CV}}{dt}\right) + \sum_{we} \dot{m}_{we} b_{we} - \sum_{wy} \dot{m}_{wy} b_{wy} - T_o \dot{S}_{gen}$$

Szybkość zmian egzergii

Szybkość transportu egzergii

szybkość destrukcji egzergii

w stanie ustalonym jest $\frac{dB_{CV}}{dt} = 0$, oraz $\frac{P_o dV_{CV}}{dt} = 0$.



Jak wyrazić strumień egzergii wpływający i wypływający b_{we} i b_{wy} ?

$$b = (h - h_o) - T_o(s - s_o) + \frac{1}{2}V^2 + gz + b_{CH}$$

egzergia fizyczna