

Chemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
I rok I stopnia studiów, semestr I
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Energia i termodynamika

Parę słów o energii (dane orientacyjne)

Podgrzanie szklanki wody o 10°C	10 kJ
Podniesienie samochodu (1,5 t) o metr	15 kJ
Zagotowanie wody w 2 L czajniku	668 kJ
Przeciętna dzienna dieta człowieka (2400)	10 MJ
Spalenie wiadra (20 kg) węgla	440 MJ
Trasa Warszawa-Gdańsk (6 L/100 km)	648 MJ
Spalenie 1000m ³ gazu (ok. 400 \$)	36 GJ
Rozszczepienie 1 kg uranu-235	85 TJ
Roczna produkcja energii w Polsce	504 PJ
Roczna produkcja energii na świecie	518 EJ

[J = W·s], 1 Wh = 3600 J, 1 cal = 4,18 J
m – 10⁻³, k – 10³, M – 10⁶, G – 10⁹, T – 10¹², P – 10¹⁵, E – 10¹⁸

2

Parę słów o energii (dane przykładowe)

Pojemność baterii AA	5 kJ
Pojemność baterii w tel. komórkowym	24 kJ
Energia pobierana przez notebook / h	20-80 kJ
Energia pobierana przez lodówkę / h	165 kJ
Pojemność akumulatora w notebooku	220 kJ
Energia pobierana przez komputer / h	900 kJ
Pojemność akumulatora w małym EV	72 MJ

[A·V = W], [W·s = J]
1000 mAh·1,2 V = 1 A·1,2 V·3600 s = 4320 J = 4,32 kJ

3

Rodzaje energii

- **Energia całkowita** to suma energii kinetycznej, potencjalnej i wewnętrznej
- **Energia kinetyczna** to energia ruchu – wynikająca z masy obiektu i jego prędkości

4

Rodzaje energii

- **Energia potencjalna** to energia, która ze względu na obecność zewnętrznego pola sił (np. grawitacji, pola elektrycznego, itd.) ma szansę być wyzwolona, np. odchylenie wahadła, naciągnięta sprężyna, kamień wiszący na linie nad ziemią (która może być przecięta) – zależy od odchylenia od równowagi, która może być osiągnięta przez wyzwolenie energii potencjalnej.

5

Rodzaje energii

- **Energia wewnętrzna** to energia układu zawarta w cieple (ruchu drobin w układzie), w postaci wiązań chemicznych, sił jądrowych, itd. Jest to suma energii wszystkich drobin w układzie.

Jest to energia, którą ma układ na poziomie mikroskopowym (tzn. zawartość reaktora chemicznego, którego nikt nie rusza, nie rzuca nim, itd. oraz pomijając energię potencjalną całej zawartości, tzn. że można wyłączyć ją lub wprowadzić w pole elektromagnetyczne).

6

Rodzaje energii

- Energia, którą mogą posiadać drobiny, to: energia translacyjna, rotacyjna, oscylacyjna, elektronów, elektrostatyczna, jądrowa.
- Energia translacyjna** to inaczej energia kinetyczna ruchu cząsteczki w przestrzeni (głównie zależy od temperatury);
- Energia rotacyjna** to energia kinetyczna obrotowego ruchu cząsteczki – drobiny wciąż się obracają (losowo, w różnych osiach, także niezależnie od siebie części drobin wokół osi wiązań);

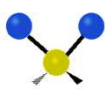
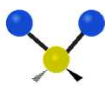
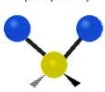
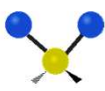
7

Rodzaje energii

Energia oscylacyjna to energia kinetyczna i potencjalna oscylacji atomów w drobinie (czyli rozciąganie wiązań, zginanie cząsteczki, itd.);

8

Typy oscylacji

Zmiana długości wiązań sym. rozciągające (ν_s)  asym. rozciągające (ν_{as}) 	W płaszczyźnie zginające (δ_s) (nożycowe)  wahadłowe (ρ) 	Poza płaszczyzną skręcające (τ)  wachlarzowe (ω) 
---	---	--

9

Rodzaje energii

- Energia elektronów** to energia kinetyczna i potencjalna ruchu elektronów wokół jądra (w polu elektrycznym jądra);
- Energia elektrostatyczna** to energia potencjalna i kinetyczna ruchu drobin (zwierających zawsze jakiś ładunek) we wzajemnych polach oddziaływania;
- Energia jądrowa** to energia wewnętrzna sił trzymających nukleony razem w jądrze.

10

Energia drobin

Energia...	rzęd wielkości
rotacyjna cząsteczki H_2O	10^{-20} J
translacyjna cząsteczki H_2O	10^{-19} J
oddziaływań między cząsteczkami H_2O	10^{-19} J
oscylacji cząsteczki H_2O	10^{-18} J
spalania jednego atomu węgla	10^{-18} J
elektronów cząsteczki H_2O	10^{-17} J
rozszczerpienia jednego jądra U-235	10^{-11} J
$m - 10^{-3}$, $\mu - 10^{-6}$, $n - 10^{-9}$, $p - 10^{-12}$, $f - 10^{-15}$	

11

Zmiany energii

- Energia nie może zmieniać się w sposób ciągły, ale może się zmieniać tylko poprzez skokowe zmiany – o wielkości zwane **kwantami** energii.
- Np. elektron może zmienić swój poziom energetyczny (zmienić podpowłokę/powłokę) tylko po otrzymaniu konkretnej ilości energii lub oddając taką ilość, pośrednich energii nie jest w stanie oddać ani przyjąć.

12

Zmiany energii

Podobnie jest z energią translacyjną – kwanty energii mogą być rzędy wielkości mniejsze, niż w przypadku energii elektronów. Wciąż nie jest to jednak ciągłość – między temperaturą zera bezwzględnego a temperaturą pokojową drobina może przyjąć miliardy miliardów kwantów energii. W skali makroskopowej energia będzie także kwantowalna, ale przez ilość drobin przyjmujących (w dodatku chaotycznie i nie zawsze po równo, a także wymieniając się energią przez uderzenia) nie da się tego zmierzyć. W rezultacie zmiany te wydają się ciągłe.

13

Zmiany energii

- W ramach danego układu, jeśli nie wymienia on energii z otoczeniem, nie może zmienić się suma wszystkich rodzajów energii. **Ilość energii w izolowanym układzie jest stała!**
- Energia nie może zamienić się w nic innego i nic nie może zamienić się w energię.
- W praktyce nie da się zrobić idealnie izolowanego układu – ideały istnieją tylko w książkach i wykładach z chemii ;) . Nawet realna próżnia nie jest idealnym izolatorem.
- Skrajny przykład: cały wszechświat jest układem izolowanym: **ilość energii we wszechświecie jest stała!**

14

Przekazywanie energii

- Podgrzewając wodę w czajniku elektrycznym, zużywamy energię wewnętrzną (spalanie węgla w elektrowni), zwiększamy zaś energię translacyjną cząsteczek wody.
- Dźwig podnoszący ciężar zużywa energię kinetyczną silnika aby zwiększyć energię potencjalną (grawitacji) ładunku. Teoretycznie energia ta przy opuszczaniu ładunku mogłaby być odzyskana, np. z odpowiednio zaprojektowanym silnikiem elektrycznym.

15

Przekazywanie energii

- Powyższe przykłady to jedyne znane metody przekazywania energii: **na sposób ciepła** i poprzez **pracę**.
- Pracę, np. podnoszenie ciężaru, każdy potrafi sobie wyobrazić.
- Wymiana energii na sposób ciepła polega na przekazywaniu energii poprzez zderzenia między jednymi drobinami a drugimi (często poprzez inne drobin po drodze).

16

Masa a energia

- Każdej masie odpowiada określona energia i odwrotnie. Np. jądro atomowe jest lżejsze od sumy mas nukleonów przed ich połączeniem w jądro. Ta różnica to energia zużyta na utworzenie jądra (scalenie).
- Każda masa posiada swoją energię spoczynkową, stąd na poziomie cząstek elementarnych ich masy można podawać w energiach.
- Do określania mas spoczynkowych materii można użyć równania $E = mc^2$ lub $m = E/c^2$ (np. masa elektronu to 510 999 eV/c²).
- Tam, gdzie może dojść do wymiany masy na energię (przemiany jądrowe) suma mas i energii jest stała.

17

Energia wewnętrzna

- Energia wewnętrzna jest tzw. funkcją parametrów stanu (funkcją stanu).
- **Funkcja stanu** to wielkość określana poprzez stan układu, a nie, jak do niego doszło. Czyli bez względu na drogę (historię), jaka prowadziła do aktualnego stanu, można ją określić. Inaczej: do tego samego stanu można doprowadzić różnymi metodami.
- Zmiana wartości funkcji stanu zależy od początkowego i końcowego stanu, a nie drogi.

18

Energia wewnętrzna

- Nie potrafimy niestety obliczyć bezwzględnej wartości energii wewnętrznej (jak i większości innych funkcji stanu), gdyż nie mamy wciąż wiedzy ani możliwości dokładnego obliczenia niektórych jej składników. Umiemy za to precyzyjnie obliczać **zmiany energii wewnętrznej** (umiemy mierzyć dostarczaną energię na sposób ciepła i pracy) i tym właśnie zajmuje się **termodynamika**.

19

Parametry stanu

- Parametr stanu, to parametr potrzebny do obliczenia funkcji stanu (zwykle zmian funkcji stanu).
- Parametrami stanu są, m.in.: temperatura, ciśnienie, ilość substancji i objętość.
- Stan układu można określić poprzez zmierzenie wszystkich jego parametrów.

20

Parametry stanu

- Wieloskładnikowe układy wymagają określenia ciśnienia, temperatury, objętości, jakie są składniki i ich ilości.
- Jednoskładnikowe układy wymagają jedynie określenia ilości substancji, ciśnienia, temperatury i objętości.

21

Stan układu jednoskładnikowego

- Znajomość wszystkich parametrów stanu poza jednym pozwala na jednoznaczne określenie tego brakującego (w układach wieloskładnikowych wymagana jest znajomość ilości moli wszystkich składników, faz, itd.).
- Dla układu gazowego pozwala na to **równanie Clapeyrona** (dla gazu doskonałego):

$$pV = nRT$$

Gdzie: p – ciśnienie / Pa;

V – objętość / m³;

n – ilość substancji / mol;

T – temperatura / K;

R – stała gazowa = 8,31 J/(mol·K)

22

Równanie Clapeyrona

W jednoskładnikowym układzie gazowym nie wymieniającym energii z otoczeniem można np. obliczyć objętość, znając $n = 1$ mol,

$T = 300\text{K}$ (ok. 27°C) i $p = 1000\text{ hPa} = 100\,000\text{ Pa}$

$$pV = nRT \quad V = nRT/p$$

$$V = 1 \cdot 8,31 \cdot 300 / 100000 = 0,02493\text{ m}^3 = 24,93\text{ dm}^3$$

W warunkach normalnych ($T = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$;

$p = 1013,25\text{ hPa} = 101325\text{ Pa}$) objętość 1 mola gazu:

$$V = 1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15 / 101325 = 0,0224\text{ m}^3 = \mathbf{22,4\text{ dm}^3}$$

23

Równanie Clapeyrona

Można także obliczyć ciśnienie jednego mola gazu, znając T (600°C) i V (20 dm^3):

$$p = 8,31 \cdot 873\text{ K} / 0,02\text{ m}^3 = 362731\text{ Pa} = 3,6\text{ bara}$$

$$100\,000\text{ Pa} = 1000\text{ hPa} = 1\text{ bar}$$

$$101\,325\text{ Pa} = 1013,25\text{ hPa} = 1\text{ atm}$$

$$101\,325\text{ Pa} = 760\text{ Tr} \quad 1\text{ Tr} = 133,322\text{ Pa}$$

24

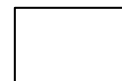
Gazy rzeczywiste

- Równanie Clapeyrona zakłada istnienie gazu doskonałego. Idealny gaz oczywiście nie istnieje, ale wiele gazów (zwłaszcza pierwiastkowe, w tym szlachetne) ma właściwości na tyle zbliżone do idealnego, że różnice są pomijalne (rzędu 1-2%).
- Trzeba jednak pamiętać, że istnieją gazy z dużymi odchyleniami od gazu idealnego.

25

Czym jest układ?

- Układ** to obiekt doświadczalny w skali widocznej gołym okiem, np. czysta substancja, roztwór substancji, reaktor chemiczny, ale również nierzeczywiste, tylko potencjalnie istniejące (tzw. idealne), jak gaz doskonały. Może być to dowolnie skomplikowany obiekt, póki da się go opisać.
- Otoczenie układu** to reszta świata - poza układem. Granicą są **ścianki**:
 - idealne – jeśli w książce/obliczeniach;
 - rzeczywiste – szkło/metal/styropian.



26

Czym jest układ?

- Układ może być **zamknięty** (który nie może wymieniać materii z otoczeniem) lub **otwarty** (może wymieniać). Termodynamika zwykle zajmuje się układami zamkniętymi.
- Układ może wymieniać ciepło z otoczeniem (układ **diatermiczny**) lub nie może (układ **adiabaticzny**). Idealne ścianki diatermiczne idealnie przewodzą, idealne ścianki adiabaticzne idealnie izolują i nie istnieją w rzeczywistości, jak to bywa z ideałami ;).



27

Czym jest układ?

- Rzeczywistym przybliżeniem ścianki adiabaticznej może być np. styropian lub termos. Przybliżeniem ścianki diatermicznej może być cieniutka miedziana blacha.

28

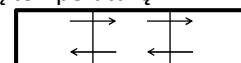
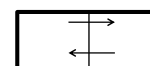
Przemiany

- Przemiana** to proces, który powoduje, że co najmniej jeden parametr stanu się zmienia.
- Brak zmian parametrów stanu przez dłuższy czas oznacza, że układ jest w stanie **równowagi termodynamicznej**.
- Układy i przemiany mogą mieć **więzy** – zachodzić w taki sposób, że jeden lub więcej parametrów stanu się nie zmienia:
 - izotermiczność to stała temperatura ($T = \text{const}$);
 - izobaryczność to stałe ciśnienie ($p = \text{const}$);
 - izochoryczność to stała objętość ($V = \text{const}$).

29

Zasady termodynamiki

- Dwa podukłady oddzielone ścianką diatermiczną znajdujące się w układzie adiabaticznym zamkniętym (izolowanym) będą wymieniały ze sobą energię (coraz wolniej, asymptotycznie), aż znajdą się w stanie równowagi termicznej (ta sama temperatura).
- Jeśli w układzie są trzy podukłady, to będą osiągać równowagę parami, aż osiągną wszystkie trzy równowagę – taką samą temperaturę.



30

Zasady termodynamiki

- Energia wewnętrzna każdej fazy (składnika) jest funkcją jej parametrów stanu. Energia wewnętrzna całego układu jest równa sumie energii wewnętrznych jej składowych.
- Zmiana energii wewnętrznej dowolnego układu w wyniku przemiany bez wymiany ciepła z otoczeniem jest równa energii wymienionej na sposób pracy. Przykładem może być ruch tłoka w izolowanym cylindrze (stała temperatura) – rozprężanie się gazu wypycha tłok na zewnątrz (spadek ciśnienia, wzrost objętości)

(Ilość moli materii n jest stała – nic nie dodajemy, R to stała gazowa i T jest stała – nie ma wymiany ciepła, więc z $pV = nRT \rightarrow p \cdot V = \text{const}$).

31

Zasady termodynamiki

- Jeśli energia wewnętrzna układu zmieniła się w sposób inny niż przez pracę, musiało dojść do wymiany na sposób ciepła.
- Energia wewnętrzna układu (U) zmienia się w wyniku przemian:
 - ciepłych (ciepło – Q);
 - pracy (W);
 - przemian w których doszło zarówno do wymiany ciepła jak i pracy.

$$\Delta U = \Sigma Q_i + \Sigma W_i$$

32

Zasady termodynamiki

- Energia dostarczona do układu liczy się dodatnio (zmiany liczone są z punktu widzenia układu).
- Jeśli energia wewnętrzna w wyniku ciągu przemian nie zmienia się, to znaczy, że doszło do przemiany cyklicznej. Suma przemian ciepłych i pracy jest wtedy równa zero:

$$\Sigma Q_i + \Sigma W_i = 0$$

- Mogą wówczas zajść dwa przypadki (opisane na następnych dwóch stronach):

33

Co wynika z zasad termodynamiki

Jeśli suma przemian ciepłych jest większa od zera, to suma energii wymienionej na sposób pracy jest mniejsza od zera ($\Sigma Q_i > 0$; $\Sigma W_i < 0$). Oznacza to, że układ pobrał energię na sposób ciepła z otoczenia i oddał ją do otoczenia w formie pracy – jest to więc **silnik cieplny** (np. silnik spalinowy, parowy).

Podgrzany (ciepło) gaz zwiększa ciśnienie w tłoku i porusza go (praca) w czasie rozprężania się (zwiększa objętość kosztem ciśnienia).

34

Co wynika z zasad termodynamiki

Jeśli suma przemian ciepłych jest mniejsza od zera, to suma energii wymienionej na sposób pracy jest większa od zera ($\Sigma Q_i < 0$; $\Sigma W_i > 0$). Oznacza to, że układ pobrał energię na sposób pracy z otoczenia i oddał ją do otoczenia w formie ciepła – jest więc **chłodziarką/pompą ciepłą**.

Rozprężanie (praca) medium chłodniczego powoduje zmniejszenie jego temperatury i odwrócenie naturalnego kierunku przepływu energii na sposób ciepła.

35

Pojemność cieplna

Pojemność cieplna (C_p) to inaczej maksymalna ilość ciepła wymienionego przez układ przy stałym ciśnieniu (lub stałej objętości – C_v) w stosunku do zmiany (np. zwiększenia) jego temperatury.

Pojemność cieplna substancji wyznaczana jest eksperymentalnie (trudno ją przewidzieć) i liczona na mol substancji (na potrzeby inżynierskie zwykle przelicza się na g lub kg) na jednostkę temperatury.

36

Pojemność cieplna

- Oznacza to, że jeśli ogrzewamy (lub ochładzamy) wodę, to musimy przekazać jej (lub odebrać, jeśli ochładzamy) ciepło w wysokości pojemności cieplnej przemnożonej przez ilość wody i zmianę temperatury w stopniach.
- Np.: Ogrzewanie litra wody ($C_p = 4,18 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$) o 10°C wymaga włożenia energii w wysokości $Q = 10^\circ\text{C} \cdot 4,18 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 1000 \text{ g} = 41800 \text{ J}$
Dla czajnika o mocy 2000W potrwa to ok. 21 s.
- Zmiana o 90°C (do zagotowania) potrwa więc ok. 190 s (zakładając brak strat ciepłych czajnika).

37

Spontaniczność reakcji

- Wymiana energii między układami na sposób ciepła (np. wyrównywanie temperatury między układami);
- Dyfuzja w roztworach i/lub rozpuszczanie (wyrównywanie stężenia w objętości);
- Topnienie (lub inne przemiany fazowe);
- Reakcje chemiczne zachodzące spontanicznie (znamy kierunek reakcji, jeśli znamy stan początkowy);

to procesy **spontaniczne i nieodwracalne** (w sensie braku samoczynnej odwracalności w ramach izolowanego układu – bez wpływu zewnętrznego w postaci odbierania energii na sposób ciepła woda nie zamarznie).

38

Entropia

- Stan makroskopowy wynika z uśrednienia stanów pojedynczych cząsteczek o energiach różnych (często nawet bardzo) od tej średniej. Prędkość cząsteczek (energia translacji), rotacja i energia ich elektronów mogą się zmieniać w miarę interakcji cząsteczek między sobą i ściankami układu. Te indywidualne zmiany i wymiana energii nie wpływają jednak na energię całego układu (która w stanie równowagi się nie zmienia [pomijając fluktuacje], mimo, że stany cząsteczek wciąż się zmieniają).

39

Entropia

- Entropia (S)** jest miarą liczby rozróżnialnych kwantowo stanów (podziałów energii między drobinami, czyli sumy energii translacyjnej, rotacyjnej, oscylacyjnej, elektronowej, itd.) **które** sumarycznie tworzą stan makroskopowy:

$$S = k_B \ln P$$

(gdzie P to ilość tych stanów a k_B to stała Boltzmanna $\approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

- Entropia układu jest sumą entropii jego składowych. Zmiana entropii układu w wyniku procesu spontanicznego jest zawsze większa niż tempo wymiany ciepła (w stosunku do temperatury) w wyniku tego procesu:

$$dS \geq dQ/T$$

40

Entropia

- W wyniku przebiegu przemiany nieodwracalnej** (czyli w praktyce każdej) w układzie **zawsze wytwarza się entropia** (proces odwracalny – idealnie wolny, a więc wciąż utrzymujący równowagę układu, np. sprężanie bez zmian temperatury – nie wytwarza entropii).
- Entropia układu może się zmieniać przez transport entropii między układem i otoczeniem lub poprzez produkcję entropii (zachodzenie procesu).
- W układzie adiabatycznym możliwy jest jedynie taki proces, który spowoduje wzrost entropii. Równowaga takiego układu ustala się w wyniku osiągnięcia maksimum entropii (jaka jest możliwa w danym układzie).

41

Entropia

Entropia jest siłą napędzającą mieszanie się np. gazów, albo dyfuzję substancji w roztworze. Dąży do osiągnięcia maksymalnej równowagi, która powstaje przez jak największe nieuporządkowanie. Inaczej: każdy układ dąży do jak największej różnorodności sposobu podziału energii między drobinami i rodzaje ich ruchów. Stąd entropię nazywa się „miarą nieuporządkowania”.

42

Entropia

- Zwiększanie temperatury zwiększa entropię;
- Zwiększanie ciśnienia powoduje zmniejszenie stopnia swobody cząsteczek, więc zmniejsza entropię;
- Swobodne mieszanie się gazów powoduje zwiększenie entropii – każda cząsteczka ma większą objętość wokół siebie, więc więcej stopni swobody translacji.

43

Entropia – już ostatni slajd;))!

W hipotetycznej temperaturze zera bezwzględnego (0 K – nieosiągalna w praktyce) entropia każdej substancji czystej w formie kryształu doskonałego (idealnym - bez defektów; w ułożeniu minimalizującym energię) byłaby równa zeru.

$$T = 0 \text{ K} \rightarrow S = 0$$

Skoro nie byłoby ruchu (oscylacji, rotacji z powodu temperatury, translacji ze względu na formę - kryształ), ani wzbudzenia (z braku dostarczania energii wszystkie stany elektronowe też są w stanie podstawowym), to nie byłoby też różnicowania w poziomach energii i entropia byłaby zerowa. W praktyce nie może się to zdarzyć. Entropia w rzeczywistości zawsze rośnie.

44

Perpetuum Mobile (pol. wiecznie ruchome)

- Hipotetyczna maszyna wytwarzająca więcej energii, niż zużywa;
- LUB
- Hipotetyczna maszyna, która zamienia energię cieplną na pracę bezstratnie (wydajność 100%) i bez wzrostu entropii.

**przeczy prawom termodynamiki,
więc nie może istnieć.**

45

Cykl Carnota – Maszyna Carnota

Hipotetyczna maszyna = silnik idealny (bezstratny) ale zasada działania taka sama jak w każdym rzeczywistym silniku!

Składa się z:

- źródła ciepła (temperatura wyższa niż najwyższa temperatura gazu roboczego);
- cylindra z tłokiem (w przypadku idealnym poruszający się bez tarcia) zawierającego gaz (czynnik roboczy, w przypadku idealnym gaz doskonały);
- chłodnicy (temperatura niższa niż najniższa temperatura gazu roboczego).

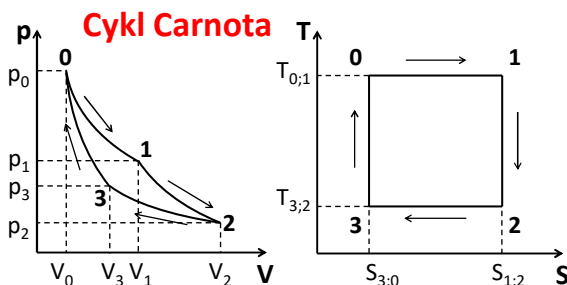
46

Cykl Carnota

Cykl obejmuje (początkowy stan gazu T_0, p_0, V_0):

1. Gaz przyjmuje ze źródła energię na sposób ciepła, rozpręża się izotermicznie (T_1, p_1, V_1);
2. Gaz jest rozprężany dalej adiabatycznie (kontakt ze źródłem przerwany, np. otoczenie izolacją), temperatura spada (wykonuje pracę kosztem własnej energii wewnętrznej) (T_2, p_2, V_2).
3. Gaz oddaje do chłodnicy (np. po usunięciu izolacji) energię na sposób ciepła i jest sprężany izotermicznie (T_3, p_3, V_3).
4. Gaz spręża się dalej adiabatycznie (izolacja od chłodnicy), temperatura rośnie (i osiąga T_0, p_0, V_0).

47



48

Sprawność termodynamiczna

- Teoretyczna sprawność maszyny Carnota (czyli idealnego silnika cieplnego) jest najwyższą możliwą dla silnika (dla danej różnicy temperatur T_2-T_1).
- Rzeczywiste silniki (i ich cykle) analizuje się tak samo jak powyższa analiza maszyny Carnota.
- Dla rzeczywistych silników taka analiza cyklu to tzw. teoretyczna sprawność cyklu.
- Rzeczywiste silniki mają ok. 2 razy mniejszą sprawność niż maszyna Carnota (dla danej różnicy temperatur T_2-T_1).

49

Sprawność silnika

- **Sprawność silnika** to inaczej wydajność, z jaką silnik zamienia energię cieplną na pracę:

$$\eta = W / Q \quad (\text{zawsze } \eta < 1, \text{ zwykle podawana w } \%)$$

- **Maksymalna** termodynamicznie możliwa **sprawność silnika cieplnego** (idealnego) to:

$$\eta = (T_{\text{źr}} - T_{\text{ch}}) / T_{\text{źr}} \quad (\text{zawsze } \eta < 1)$$

(źr – źródło ciepła, ch – chłodnica)

- **Sprawność termodynamiczna** to inaczej różnica między pracą, którą teoretycznie mógłby wykonać układ (gdyby nie było strat cieplnych, tarcia, itd.) a rzeczywistą pracą możliwą do wykonania przez silnik:

$$\eta = W / W_{\text{max}} \quad (\text{zawsze } \eta < 1, \text{ zwykle podawana w } \%)$$

50

Chłodziarki

- Chłodziarki działają dokładnie na tej samej zasadzie, co maszyna Carnota, ale w przeciwnym kierunku i w odwrotnej kolejności (3→2→1→0→3...).
- Sprawność chłodziarek jest analogiczna do sprawności silników (z tym, że pobierają energię na sposób pracy, by oddać na sposób ciepła): $\eta = Q/W$

51

Chłodziarki

Maksymalna możliwa termodynamicznie „sprawność” chłodziarki, ze względu na jej definicję może być większa od 1. Do ciepła przekazywanego od chłodniejszego do cieplejszego ośrodka dodajemy energię wykonanej pracy (np. sprężarki). Im mniejsza różnica temperatur między ośrodkami, tym proporcjonalnie większa jest energia na sposób pracy. Przez to energia oddana do cieplejszego ośrodka jest dużo większa niż odebrana od chłodniejszego.

Maksymalna możliwa termodynamicznie sprawność chłodziarki idealnej to:

$$\eta = T_{\text{ch}} / (T_{\text{źr}} - T_{\text{ch}}) \quad (\text{ch – lodówka, źr – otoczenie})$$

Z tego wzoru wynika również, że nie da się uzyskać poprzez chłodzenie temperatury zera bezwzględnego.

52

Raz jeszcze przemiany adiabatyczne

- Przemiany adiabatyczne to teoretycznie takie, w czasie których nie dochodzi do wymiany ciepła z otoczeniem (a jedynie poprzez pracę). W rzeczywistości nie da się idealnie izolować układu.
- W praktyce wiele przemian jest bardzo bliskich adiabatycznym ze względu na szybkość, z jaką zachodzą lub wielkość układu (energia cieplna nie zdąży przenikać do otoczenia).

53

Przemiany niemal adiabatyczne

- Silniki wysokoprężne – sprężanie jest tak szybkie, że gaz nie zdąży wymienić ciepła (więc jest w stanie zapalić paliwo);
- Temperatura w wysokich górach – masy powietrza przewodzą ciepło dość słabo a są to olbrzymie objętości – stąd w przypadku ruchu powietrza w górę (z prądem) nie nadąża ono oddać ciepła, przez co w trakcie rozprężania jego temperatura spada (ok. -7°C na 1000m), stąd w najwyższych górach leży wieczny śnieg.
- Halny (i podobne mu wiatry na całym świecie) – w wyniku spadku temperatury wykrapla się wilgoć (w formie deszczu/śniegu), więc po drugiej stronie gór powietrze opada już suche, a przez sprężanie się (znowu nie zdąży wymienić ciepła z otoczeniem) – ciepłe.

54