

## Rozdział 3

# Elementy termodynamiki

### 3.1 Gaz doskonały

#### 3.1.1 Ciśnienie i temperatura gazu. Równanie stanu gazu doskonałego

W tym podrozdziale omówimy w skrócie podstawowe prawa doświadczalne dotyczące gazów. Gazy nie mają sprężystości postaci i wypełniają zawsze całą objętość naczynia, w którym się znajdują. Zawarty w naczyniu gaz można scharakteryzować przy pomocy następujących wielkości: masy  $m$  gazu, objętości  $V$ , ciśnienia  $p$  i temperatury  $T$  gazu. Zmiana jednej z tych wielkości powoduje zmiany pozostałych wielkości. Podamy teraz definicje ciśnienia i temperatury.

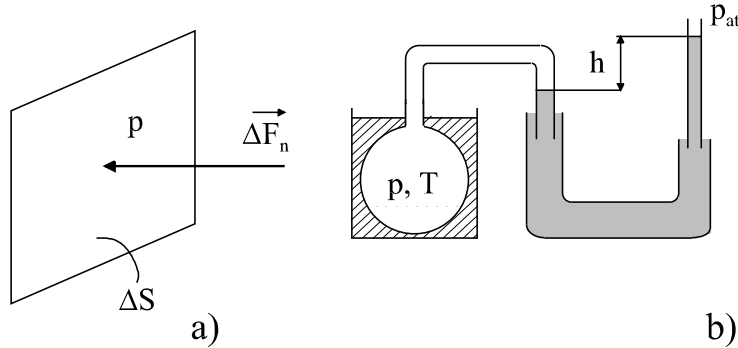
Znajdujący się w naczyniu gaz wywiera na jego ścianki określoną siłę. Siła  $\Delta \mathbf{F}_n$ , działająca na niewielki fragment ścianki o powierzchni  $\Delta S$ , jest zawsze prostopadła do tej powierzchni (rys. 3.1a). *Ciśnieniem*  $p$  gazu nazywamy siłę działającą ze strony gazu na jednostkową powierzchnię,

$$p = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F_n}{\Delta S} = \frac{dF_n}{dS}. \quad (3.1)$$

Jednostką ciśnienia w układzie SI jest paskal (Pa), przy czym  $[p] = \text{Pa} = \text{N/m}^2$ . Do pomiaru ciśnienia służą różnego rodzaju *manometry*, np. pokazany na rys. 3.1b manometr rtęciowy. W przypadku manometru rtęciowego ciśnienie gazu oblicza się ze wzoru

$$p = p_{at} + \rho gh, \quad (3.2)$$

gdzie  $p_{at}$  jest ciśnieniem atmosferycznym,  $\rho$  — gęstością rtęci,  $g$  — przyspieszeniem ziemskim a  $h$  — wysokością słupka rtęci.



Rysunek 3.1:

Pojęcie *temperatury* jest dobrze znane z codziennego życia. Można stwierdzić, że temperatura charakteryzuje stopień ogrzania danego ciała. W celu zmierzenia temperatury wykorzystuje się wiele zjawisk fizycznych. Omówimy tutaj pomiar temperatury za pomocą termometru gazowego, który składa się z wypełnionego gazem naczynia, połączonego z manometrem (rys. 3.1b). Podczas pomiaru ruchome ramię manometru przesuwają się tak, aby objętość gazu podczas ogrzewania pozostawała niezmieniona. Wówczas w miarę wzrostu temperatury gazu jego ciśnienie również rośnie.

Dla zdefiniowania skali temperatury *przyjmujemy*, że temperatura  $T$  gazu jest wprost proporcjonalna do jego ciśnienia,

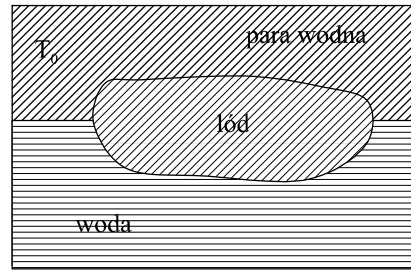
$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}, \quad V = \text{const}, \quad (3.3)$$

gdzie  $p_0$  jest ciśnieniem gazu dla temperatury wzorcowej  $T_0$ . Mamy stąd:

$$T = T_0 \frac{p}{p_0}. \quad (3.4)$$

Ogólnie zmiany ciśnienia w funkcji temperatury dla różnych gazów nie są dokładnie takie same i zależą od ciśnienia gazu  $p_0$ . Jeżeli jednak ciśnienie gazu jest dostatecznie niskie, to podana zależność jest z dobrą dokładnością spełniona dla dowolnego gazu. Można więc napisać symbolicznie:

$$T = T_0 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0}. \quad (3.5)$$



Rysunek 3.2:

Za wzorcową temperaturę przyjmuje się *temperaturę punktu potrójnego wody*, t.j. temperaturę, w której woda, lód i para wodna pozostają w równowadze termodynamicznej (rys. 3.2). Jednostkę temperatury w układzie SI nazywamy kelwinem ( $^{\circ}\text{K}$ ),  $[T] = ^{\circ}\text{K}$ . Z jej definicji wynika, że temperatura punktu potrójnego wody  $T_0 = 273,16^{\circ}\text{K}$  (patrz podrozdział 1.1). Można więc napisać:

$$T = 273,16^{\circ}\text{K} \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0}. \quad (3.6)$$

Tak zdefiniowaną skalę temperatur nazywamy *skalą Kelvina* albo *skalą bezwzględną*. Temperatura  $T' = 0^{\circ}\text{K}$ , która odpowiada granicznemu ciśnieniu gazu  $p' = 0$ , nazywa się temperaturą zera bezwzględnego.

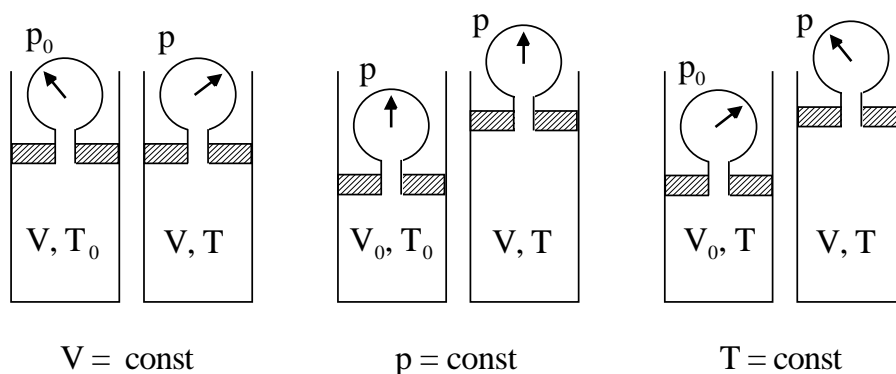
W życiu codziennym posługujemy się zwykle *skalą Celsjusza*, przy czym temperaturę wyrażoną w stopniach Celsjusza oznacza się przez  $t$ ,  $[t] = ^{\circ}\text{C}$ . W skali Celsjusza temperatura zera bezwzględnego wynosi  $t' = -273,15^{\circ}\text{C}$  a temperatura punktu potrójnego wody  $t_0 = 0,01^{\circ}\text{C}$ . Stąd widać, że wielkość podziałki w obu skalach jest jednakowa oraz, że zachodzi związek

$$T = t + 273,15. \quad (3.7)$$

Przemianę gazową zachodzącą przy stałej objętości gazu nazywamy przemianą *izochoryczną*. Z definicji temperatury bezwzględnej wynika, że dla przemiany izochorycznej wszystkie gazy spełniają w przybliżeniu *prawo Charlesa*: w stałej objętości ciśnienie gazu jest wprost proporcjonalne do jego temperatury bezwzględnej (wzór (3.3)).

Przemianę gazową odbywającą przy stałym ciśnieniu gazu nazywamy przemianą *izobaryczną*. Dla przemiany izobarycznej w przybliżeniu zachodzi *prawo Gay-Lussaca*: przy stałym ciśnieniu objętość gazu jest wprost proporcjonalna do jego temperatury bezwzględnej,

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}, \quad p = \text{const}. \quad (3.8)$$



Rysunek 3.3:

Przemianę gazową zachodzącą w stałej temperaturze nazywamy przemianą *izotermiczną*. Dla przemiany izotermicznej gazów jest w przybliżeniu spełnione *prawo Boyle'a-Mariotta*: w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości gazu pozostaje nie zmieniony,

$$pV = p_0V_0, \quad T = \text{const}. \quad (3.9)$$

Omówione prawa doświadczalne ilustruje schematycznie rysunek 3.3. Można je ująć jednym wzorem, zwanym *równaniem stanu gazu doskonałego*:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}, \quad (3.10)$$

lub

$$\boxed{\frac{pV}{T} = \text{const}}. \quad (3.11)$$

Jak już wspomiano, rzeczywiste gazy spełniają powyższe zależności jedynie w przybliżeniu. Szczególnie duże odstępstwa od podanych praw występują dla wysokich ciśnień oraz dla niskich temperatur, zbliżonych do temperatur skraplania gazów. Wyidealizowany gaz, który spełnia dokładnie równanie stanu gazu doskonałego, nazywa się *gazem doskonałym*.

Dotychczas rozpatrywaliśmy przemiany, którym podlegała ustalona masa gazu. Podamy teraz związek między masą gazu a pozostałymi wielkościami, charakteryzującymi jego stan. Na podstawie prostych doświadczeń chemicznych, ważąc substraty i produkty reakcji oraz przyjmując, że reakcje

chemiczne polegają na łączeniu się ze sobą atomów lub cząsteczek o określonych masach, można ustalić *względne masy atomowe (cząsteczkowe)* poszczególnych pierwiastków i cząsteczek. Są to liczby określające, ile razy masa atomu (cząsteczki) danego pierwiastka (związku chemicznego) jest większa od wzorcowej masy atomowej, równej  $\frac{1}{12}$  masy atomu izotopu węgla  ${}_{12}^6\text{C}$ . Przykładowo, względna masa atomowa wodoru  $A_{\text{H}} \approx 1$  a względna masa atomowa tlenu  $A_{\text{O}} \approx 16$ .

W chemii wygodnie jest posługiwać się pojęciem *kilogramoatomu* i *kilogramocząsteczki (kilomola)*. Kilogramoatom (kilogramocząsteczka) jest to ilość pierwiastka (związku chemicznego), którego masa jest równa jego względnej masie atomowej (cząsteczkowej) wyrażonej w kilogramach. Wobec tego jeden kilogramoatom wodoru odpowiada masie  $\mu_{\text{H}} \approx 1$  kg/kmol wodoru a jeden kilogramoatom tlenu — masie  $\mu_{\text{O}} \approx 16$  kg/kmol tlenu. Symbol „kmol” nie oznacza wymiaru — przypomina on tylko, że masa pierwiastka lub związku chemicznego jest podana w kilogramoatomach lub kilomolach.

W roku 1811 Avogadro stwierdził, że kilomol (lub kilogramoatom) dowolnego gazu pod jednakowym ciśnieniem i w jednakowej temperaturze zajmują tę samą objętość. Oznaczając tę objętość dla ustalonych warunków przez  $V_{0m}$  możemy zapisać prawą stronę wzoru (3.10) jako

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_0 n V_{0m}}{T_0} = nR, \quad (3.12)$$

gdzie  $n$  jest liczbą kilomoli gazu, przy czym stałą

$$R = \frac{p_0 V_{0m}}{T_0} \quad (3.13)$$

nazywamy *stałą gazową*. Jej wartość liczbową można ustalić wiedząc, że w warunkach normalnych ( $T_0 = 273,15$  °K,  $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$  Pa) objętość jednego kilomola gazu wynosi  $V_{0m} = 22,4$  m<sup>3</sup>/kmol. Otrzymuje się stąd

$$R = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot ^\circ \text{K}}. \quad (3.14)$$

Równanie stanu gazu doskonałego (3.10) przyjmuje wówczas postać

$$\boxed{pV = nRT} \quad (3.15)$$

lub, biorąc pod uwagę, że liczbę kilomoli gazu można wyrazić wzorem  $n = m/\mu$  ( $m$  — masa,  $\mu$  — masa jednego kilomola), postać

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (3.16)$$

Otrzymane równanie nazywa się *równaniem Clapeyrona*.

### 3.1.2 Podstawowy wzór kinetycznej teorii gazów. Zasada ekwipartycji energii

*Kinetyczna teoria gazów* opiera się na założeniu, że każdy gaz składa się z dużej liczby jednakowych cząstek — atomów lub cząsteczek, przy czym cząstki gazu znajdują się w nieustannym ruchu. Jakkolwiek hipotezę atomowej struktury materii wysunęli już w starożytności Grecy, jej pełne uzasadnienie osiągnięto pod koniec XIX wieku. Do rozwoju kinetycznej teorii gazów przyczynili się szczególnie R. Clausius, L. Boltzmann i J.C. Maxwell.

Z definicji kilogramoatomu i kilomola wynika, że kilogramoatom (kilomol) dowolnego pierwiastka (związku chemicznego) zawiera jednakową liczbę atomów (cząsteczek). Liczbę tę wyznaczył jako pierwszy Loschmidt; nazywamy ją obecnie stałą Avogadro:

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{kmol}}. \quad (3.17)$$

Znając wartość stałej Avogadro można obliczyć masy atomów i cząsteczek oraz określić ich przybliżone rozmiary. Na przykład masa atomu wodoru jest równa  $m_H = \mu_H/N_A \approx 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg.

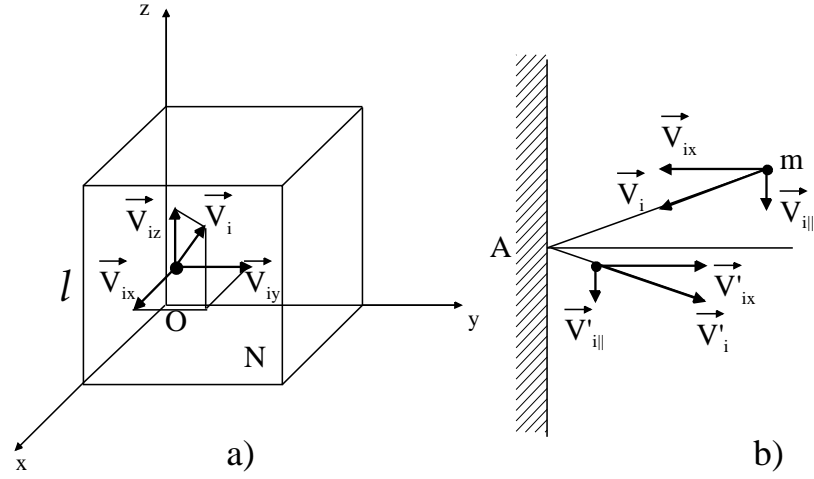
Wyprowadzimy teraz równanie stanu gazu doskonałego przyjmując, że przyczyną ciśnienia wywieranego przez gaz są zderzenia jego cząsteczek ze ściankami naczynia. Takie wyprowadzenie podał po raz pierwszy D. Bernoulli w 1738 roku. Gęstość gazów w warunkach normalnych jest około 1000 razy mniejsza od gęstości ciał stałych i cieczy. Stąd wynika, że odległości między cząsteczkami gazu są około 10 razy większe od ich rozmiarów. W pierwszym przybliżeniu rozmiary cząsteczek i siły oddziaływania między nimi można więc zaniedbać, traktując cząsteczki jako punkty materialne.

Założmy, że w naczyniu w kształcie sześcianu o boku  $l$  znajduje się  $N$  cząsteczek gazu a masa każdej cząsteczki wynosi  $m$  (rys. 3.4a). Rozpatrzmy jedną cząsteczkę gazu o prędkości  $\mathbf{v}_i$ . Jeżeli cząsteczka zderza się z przednią ścianką naczynia, składowa prędkości w kierunku osi  $Ox$  zmienia znak,  $v'_{ix} = -v_{ix}$  a składowa prędkości równoległa do ścianki nie zmienia się (rys. 3.4b). Siła działająca na ściankę podczas zderzenia jest równa sile, jaką ścianka działa na cząsteczkę i wyraża się, zgodnie z II zasadą dynamiki, wzorem

$$F_{ix} = -ma_{ix}. \quad (3.18)$$

Jeżeli czas zderzenia wynosi  $t_i^*$ , opóźnienie cząsteczki podczas zderzenia ze ścianką jest równe

$$a_{ix} = \frac{v'_{ix} - v_{ix}}{t_i^*}. \quad (3.19)$$



Rysunek 3.4:

Ponieważ  $v'_{ix} = -v_{ix}$ , więc

$$a_{ix} = -\frac{2v_{ix}}{t_i^*} \quad (3.20)$$

i ze wzoru (3.18) otrzymujemy

$$F_{ix} = \frac{2mv_{ix}}{t_i^*}. \quad (3.21)$$

Średnią wartość siły, działającej na ściankę naczynia między dwoma kolejnymi uderzeniami cząsteczki, określa wzór

$$\overline{F}_{ix} = F_{ix} \frac{t_i^*}{t_i}, \quad (3.22)$$

w którym  $t_i$  jest czasem potrzebnym na przebycie podwojonej długości boku naczynia,

$$t_i = \frac{2l}{v_{ix}}. \quad (3.23)$$

Podstawiając wyrażenia (3.21) i (3.23) do wzoru (3.22) otrzymujemy:

$$\overline{F}_{ix} = \frac{2mv_{ix}}{t_i^*} \frac{v_{ix}t_i^*}{2l} = \frac{mv_{ix}^2}{l}. \quad (3.24)$$

Siła  $\overline{F}_x$ , pochodząca od uderzeń wszystkich cząsteczek o wyróżnioną ściankę wynosi

$$\overline{F}_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l} = \frac{Nm}{l} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right). \quad (3.25)$$

Wyrażenie w nawiasie przedstawia średnią wartość  $x$ -owej składowej kwadratu prędkości cząsteczki:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2. \quad (3.26)$$

Siła działająca na ściankę wynosi więc

$$\overline{F}_x = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{l}. \quad (3.27)$$

Ponieważ średnia kwadratu prędkości cząsteczki jest równa

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (3.28)$$

a żaden kierunek nie jest wyróżniony, więc

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}. \quad (3.29)$$

Średnia siła działająca na każdą ściankę jest jednakowa i wyraża się wzorem

$$\overline{F} = \overline{F}_x = \overline{F}_y = \overline{F}_z = \frac{Nm\overline{v^2}}{3l}. \quad (3.30)$$

Ciśnienie wywierane na ściankę o powierzchni  $S = l^2$  wynosi

$$p = \frac{\overline{F}}{S} = \frac{\overline{F}}{l^2}. \quad (3.31)$$

Korzystając ze wzoru (3.30) i biorąc pod uwagę, że objętość naczynia  $V = l^3$  otrzymujemy wzór

$$p = \frac{Nm\overline{v^2}}{3l^3} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}, \quad (3.32)$$

który można przepisać jako

$$pV = \frac{Nm\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3}N \frac{m\overline{v^2}}{2}. \quad (3.33)$$

Wyrażenie

$$\overline{E}_k = \frac{m\overline{v^2}}{2} \quad (3.34)$$

jest średnią energią kinetyczną cząsteczki gazu. Otrzymujemy więc wzór

$$\boxed{pV = \frac{2}{3}N\overline{E}_k}, \quad (3.35)$$

zwany *podstawowym wzorem kinetycznej teorii gazów*. Widać z niego, że ciśnienie gazu jest proporcjonalne do liczby cząsteczek w danej objętości i do ich średniej energii kinetycznej.

Ponieważ liczba cząsteczek gazu  $N = nN_A$ , gdzie  $n$  jest liczbą kilomoli gazu, ostatni wzór można przepisać w postaci

$$pV = n\frac{2}{3}N_A\overline{E}_k. \quad (3.36)$$

Porównując ten wzór ze wzorem Clapeyrona,

$$pV = nRT, \quad (3.37)$$

otrzymujemy:

$$\frac{2}{3}N\overline{E}_k = RT, \quad (3.38)$$

czyli

$$\overline{E}_k = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T. \quad (3.39)$$

Rezultat ten umożliwia podanie interpretacji temperatury gazu doskonałego. Średnia energia cząsteczki gazu jest mianowicie proporcjonalna do jego temperatury bezwzględnej. Wynika stąd, że zgodnie z klasyczną fizyką statystyczną w temperaturze zera bezwzględnego ruch cząsteczek ustaje. Otrzymanie temperatury niższej od zera bezwzględnego jest zatem niemożliwe.

Stałą

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (3.40)$$

nazywamy *stałą Boltzmanna*, przy czym  $[k] = \text{J}/^\circ\text{K}$ . Jej liczbowa wartość wynosi

$$k = 1,380623 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{^\circ\text{K}}. \quad (3.41)$$

Średnia energia kinetyczna cząsteczki jest więc równa

$$\boxed{\overline{E}_k = \frac{3}{2}kT}. \quad (3.42)$$

Możemy wyznaczyć również tzw. średnią prędkość kwadratową  $v_m$  cząsteczki, określoną wzorem

$$v_m = \sqrt{\overline{v^2}}. \quad (3.43)$$

Porównując wzory (3.34) i (3.42) otrzymujemy

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (3.44)$$

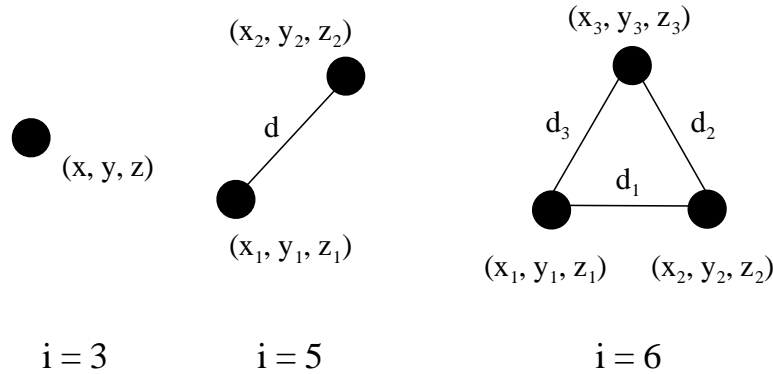
skąd

$$\boxed{v_m = \sqrt{\frac{3kT}{m}}}. \quad (3.45)$$

Średnia prędkość cząsteczki gazu jest więc wprost proporcjonalna do pierwiastka z temperatury bezwzględnej i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z masy cząsteczki. Przykładowo, średnia prędkość cząsteczki wodoru w temperaturze pokojowej,  $T = 300 \text{ °K}$ , wynosi  $v_m \approx 1900 \text{ m/s}$ . Ogólnie większość cząsteczek gazu ma w danej chwili prędkości zbliżone do prędkości średniej kwadratowej. Wzór opisujący *rozkład prędkości cząsteczek gazu*, który określa jaka część cząsteczek posiada prędkości zawarte w danym przedziale, wyprowadził Maxwell. Obliczona z rozkładu Maxwella średnia prędkość kwadratowa cząsteczki jest zgodna ze wzorem (3.45).

Na podstawie przebiegu wyprowadzenia podstawowego wzoru kinetycznej teorii gazów można wyjaśnić odstępstwa gazów rzeczywistych od równania stanu gazu doskonałego. Mają one miejsce wtedy, gdy nie można zaniedbać skończonych rozmiarów cząsteczek i sił oddziaływania między nimi a więc w niskich temperaturach lub pod dużymi ciśnieniami.

W podanych rachunkach gaz był traktowany jako układ punktów materialnych. Wzór (3.42) powinien być więc słuszny dla gazów złożonych z cząsteczek jednoatomowych, których energia kinetyczna jest związana tylko z ruchem postępowym. W przypadku gazów składających się z cząsteczek wieloatomowych należy również uwzględnić energię kinetyczną ich ruchu obrotowego. W celu obliczenia energii odpowiadającej obu rodzajom ruchu cząsteczek wprowadza się pojęcie *liczby stopni swobody*. Przez liczbę  $i$  stopni swobody cząsteczki rozumiemy ilość niezależnych parametrów, które określają położenie cząsteczki w przestrzeni (rys. 3.5). Cząsteczka jednoatomowa ma trzy stopnie swobody, ponieważ jej położenie wyznaczają trzy współrzędne, np. współrzędne kartezjańskie  $x$ ,  $y$  i  $z$ . Zaniedbujemy tu ruch obrotowy samej cząsteczki z uwagi na jej małe rozmiary. Położenie atomów cząsteczki dwuatomowej określa sześć współrzędnych, np.  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  oraz  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$ . Jeżeli jednak odległość  $d$  atomów jest stała tylko pięć z nich jest niezależnych,



Rysunek 3.5:

z uwagi na związek  $d^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$ . Cząsteczka dwuatomowa ma więc pięć stopni swobody, jeżeli pominąć jej ruch obrotowy wokół osi przechodzącej przez oba atomy. Podobnie można wykazać, że cząsteczki trój- i więcej atomowe mają sześć stopni swobody.

W klasycznej fizyce statystycznej dowodzi się, że na każdy stopień swobody cząsteczki przypada jednakowa ilość energii. Jest to t.z.w. *zasada ekwipartycji* (równego podziału) energii. W przypadku gazu jednoatomowego na każdy stopień swobody cząsteczki przypada, zgodnie ze wzorem (3.42), średnia energia  $\frac{1}{2}kT$ . Zatem średnia energia kinetyczna cząsteczki gazu o  $i$  stopniach swobody wynosi:

$$\boxed{\bar{E}_k = \frac{i}{2}kT}. \quad (3.46)$$

Można ogólnie stwierdzić, że średnia energia atomów i cząsteczek w ciele stałym jest również rzędu  $kT$ . W tych substancjach atomy lub cząsteczki znajdują się blisko siebie i należy brać pod uwagę oprócz ich energii kinetycznej również energię potencjalną oddziaływania sąsiednich atomów lub cząsteczek. W ciele stałym atomy zwykle nie przemieszczają się na większe odległości, wykonując jedynie drgania harmoniczne wokół swoich położenia równowagi. Dowodzi się, że średnie energie kinetyczne i potencjalne atomów są wówczas jednakowe. Ponieważ drgający atom ma trzy stopnie swobody, jego średnia energia kinetyczna i potencjalna wynosi  $\frac{3}{2}kT$  a całkowita średnia energia

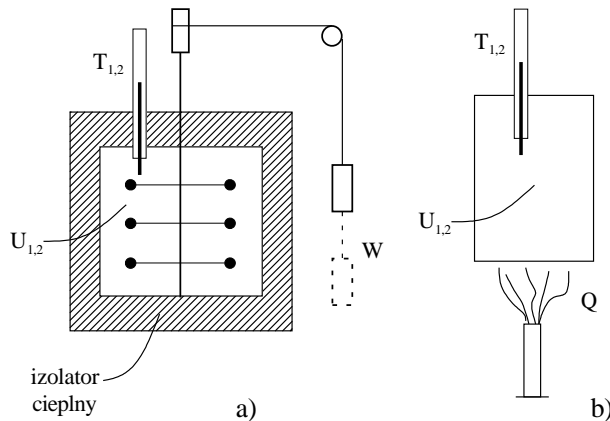
$$\boxed{\bar{E} = 3kT}. \quad (3.47)$$

## 3.2 I zasada termodynamiki

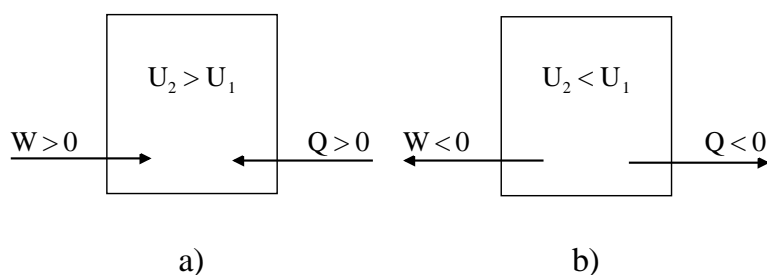
### 3.2.1 Energia wewnętrzna. Ciepło i praca

Zgodnie z rezultatami przytoczonymi w poprzednim podrozdziale w miarę wzrostu temperatury substancji wzrasta energia kinetyczna jej atomów lub cząsteczek. Ponieważ najczęściej ze wzrostem temperatury zwiększa się objętość substancji, zachodzi również wzrost energii potencjalnej oddziaływania atomów lub cząsteczek. Całkowitą energię, t.j. sumę energii kinetycznych i potencjalnych wszystkich atomów lub cząsteczek danej substancji nazywamy jej *energiją wewnętrzną*  $U$ . Ze wzrostem temperatury energia wewnętrzna danej substancji rośnie. Przyjmuje się zwykle, że energia wewnętrzna w temperaturze zera bezwzględnego jest równa zero. Na ogół istotne są jednak tylko *zmiany* energii wewnętrznej substancji. W termodynamice daną substancję, której energię wewnętrzną rozważamy, nazywamy często *układem termodynamicznym*.

Zmiana energii wewnętrznej układu może nastąpić w wyniku dwóch różnych procesów. Załóżmy, że w naczyniu znajduje się pewna ilość cieczy lub gazu (rys. 3.6). W przypadku, gdy naczynie jest osłonięte dobrym izolatorem cieplnym (nazywamy je wówczas kalorymetrem), przyrost energii wewnętrznej substancji może nastąpić jedynie w wyniku pracy wykonanej przez siły zewnętrzne. Jeżeli np. w naczyniu znajduje się obracające się mieszadełko, temperatura a więc i wewnętrzna energia cieczy lub gazu wzrośnie (rys. 3.6a). Przyrost energii wewnętrznej układu będzie wówczas równy pracy  $W$ ,



Rysunek 3.6:



Rysunek 3.7:

zużytej przy obracaniu mieszadła,

$$U_2 - U_1 = W. \quad (3.48)$$

Ten sam przyrost energii wewnętrznej można również osiągnąć w inny sposób, przez ogrzewanie substancji (rys. 3.6b). W tym przypadku wzrost energii wewnętrznej układu następuje w wyniku dostarczania mu *ciepła*  $Q$ ,

$$U_2 - U_1 = Q. \quad (3.49)$$

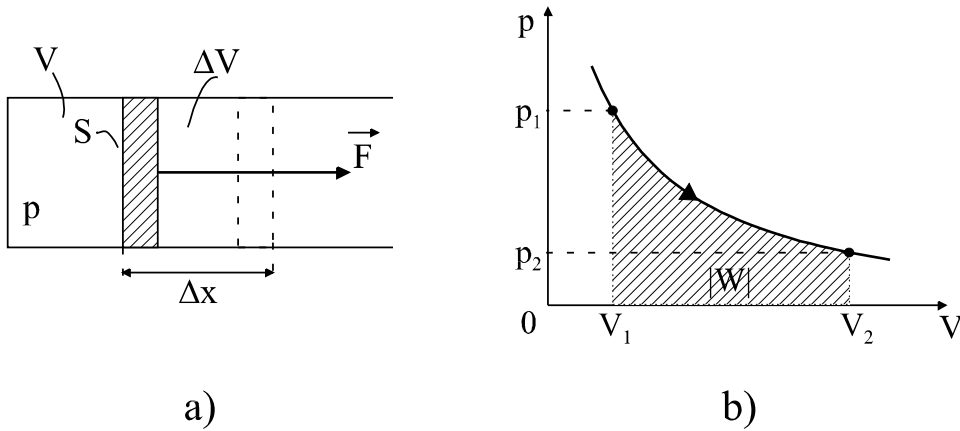
Widzimy więc, że ciepło, podobnie jak praca, jest przekazywaną w określony sposób energią. Jednostką ciepła jest dżul,  $[Q] = \text{J}$ . Ilość dostarczonego do układu ciepła można wyznaczyć, rozpatrując proces, w którym uzyskuje się identyczny przyrost energii wewnętrznej układu na skutek wykonanej pracy.

Doświadczenie podobne do omówionego powyżej przeprowadził w r. 1850 J. Joule. W tym czasie natura ciepła nie była w pełni rozumiana, przy czym ciepło mierzono w innych jednostkach niż energię i pracę — w kaloriach. Joule był pierwszym, który zmierzył energię mechaniczną równoważną energii cieplnej, t.j. liczbę dżuli równoważną jednej kalorii. Badania Joule'a w decydujący sposób przyczyniły się do ugruntowania poglądu, że ciepło jest jedną z form energii. Wyrażanie ciepła oraz energii i pracy w różnych jednostkach jest więc niepotrzebne.

W ogólnym przypadku zmiana energii wewnętrznej układu jest równa sumie pracy, wykonanej nad układem (lub wykonanej przez układ) i dostarczonego układowi (lub odebranego od układu) ciepła:

$$\boxed{U_2 - U_1 = W + Q}. \quad (3.50)$$

Podane prawo nazywa się *I zasadą termodynamiki* i wyraża zasadę zachowania energii z uwzględnieniem jej przekazywania w formie pracy i ciepła.



Rysunek 3.8:

Należy zauważyć, że pracę wykonaną nad układem lub dostarczone do układu ciepło, które powodują wzrost jego energii wewnętrznej, przyjmujemy za dodatnie (rys. 3.7a). W przeciwnym przypadku, gdy energia wewnętrzna układu maleje, pracę lub ciepło uważamy za ujemne (rys. 3.7b). Ostatni wzór wygodnie jest często zapisać dla niewielkiej zmiany energii wewnętrznej układu,

$$\boxed{\Delta U = \Delta W + \Delta Q}. \quad (3.51)$$

W dalszych częściach tego rozdziału potrzebne będą wzory, określające pracę wykonaną przez gaz (lub nad gazem) w określonych warunkach. Wyobraźmy sobie, że gaz jest zamknięty w cylindrze posiadającym ruchomy tłok o powierzchni  $S$  (rys. 3.8a). Gaz ten podlega określonej przemianie, której zwykle towarzyszy przekazywanie pracy i/lub ciepła. Ponieważ dla danej masy gazu istnieje związek między jego parametrami —  $V$ ,  $p$  i  $T$ , przemianę gazową można przedstawić np. na wykresie ciśnienia gazu w funkcji jego objętości,  $p(V)$  (rys. 3.8b). Należy podkreślić, że zmiany stanu gazu powinny następować bardzo wolno. Inaczej ciśnienie i temperatura w różnych miejscach gazu mogły by różnić się od siebie.

Praca, jaką wykonuje gaz przemieszczając tłok na niewielką odległość  $\Delta x$ , wynosi

$$\Delta W = -F\Delta x. \quad (3.52)$$

Ponieważ siła działająca na tłok jest równa

$$F = pS, \quad (3.53)$$

gdzie  $p$  jest ciśnieniem gazu, więc praca

$$\Delta W = -pS\Delta x = -p\Delta V \quad (3.54)$$

( $\Delta V$  — przyrost objętości gazu). Praca wykonana przez gaz przy wzroście jego objętości od  $V_1$  do  $V_2$  wyraża się więc wzorem

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.55)$$

Na wykresie  $p - V$  bezwzględna wartość pracy odpowiada polu powierzchni pod krzywą  $p(V)$ , ograniczoną prostymi  $V = V_1$  i  $V = V_2$  (rys. 3.8b).

Rozważymy najpierw przypadek izobarycznego rozprężania gazu,  $p = \text{const}$ . Z poprzedniego wzoru otrzymujemy wówczas na wykonaną pracę wzór

$$W = -p(V_2 - V_1). \quad (3.56)$$

Ponieważ dla gazu doskonałego

$$pV_1 = nRT_1, \quad (3.57)$$

$$pV_2 = nRT_2, \quad (3.58)$$

wzór ten można zapisać w postaci

$$W = -nR(T_2 - T_1). \quad (3.59)$$

Przyjmijmy teraz, że doskonały gaz rozpręża się izotermicznie,  $T = \text{const}$ . Ponieważ zgodnie z równaniem stanu gazu jego ciśnienie

$$p = \frac{nRT}{V}, \quad (3.60)$$

wzór (3.55) przyjmuje postać:

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (3.61)$$

Obliczając całkę otrzymujemy na wykonaną przez gaz pracę wzór

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.62)$$

### 3.2.2 Energia wewnętrzna i ciepło właściwe gazów

W celu łatwego wyznaczenia ilości ciepła pobranego lub oddanego przez określoną substancję wprowadza się pojęcie *ciepła właściwego*. Wygodniej jest przy tym zdefiniować ciepło właściwe w odniesieniu do jednego kilomola niż do jednego kilograma substancji. *Molowym ciepłem właściwym*  $C$  substancji nazywamy ilość ciepła potrzebną do ogrzania jednego kilomola substancji o jeden stopień. Mamy więc z definicji

$$C = \frac{\Delta Q}{n\Delta T}, \quad (3.63)$$

gdzie  $n$  jest liczbą kilomoli substancji. Wymiarem molowego ciepła właściwego jest  $[C] = \text{J/kmol}\cdot\text{K}$ . Zastępując skończone przyrosty różniczkami otrzymujemy ścisłą definicję ciepła właściwego,

$$\boxed{C = \frac{dQ}{ndT}}. \quad (3.64)$$

W przypadku gazów w zależności od sposobu ogrzewania można wyróżnić ciepło właściwe  $C_V$  przy stałej objętości,  $V = \text{const}$  i ciepło właściwe  $C_p$  przy stałym ciśnieniu,  $p = \text{const}$ . Przy ogrzewaniu w stałej objętości gaz nie wykonuje pracy,  $\Delta W = 0$ . Zgodnie z I zasadą termodynamiki (3.51) dostarczone ciepło jest równe przyrostowi energii wewnętrznej gazu,

$$\Delta Q = \Delta U. \quad (3.65)$$

Ciepło właściwe gazu w stałej objętości jest więc równe

$$C_V = \frac{\Delta U}{n\Delta T}. \quad (3.66)$$

W przypadku ogrzewania gazu pod stałym ciśnieniem część dostarczonego ciepła idzie na pracę wykonaną podczas rozszerzania się gazu. Ze wzoru (3.59) wynika, że przy przemianie izobarycznej wykonana praca

$$\Delta W = -nR\Delta T. \quad (3.67)$$

Jak wynika z I zasady termodynamiki (3.51), dostarczone ciepło wyraża się wzorem

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \Delta U + nR\Delta T. \quad (3.68)$$

Ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem jest więc równe

$$C_p = \frac{\Delta Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta U}{n\Delta T} + R, \quad (3.69)$$

skąd, uwzględniając wzór (3.66), otrzymujemy związek

$$\boxed{C_p = C_V + R}. \quad (3.70)$$

Ciepło molowe gazu doskonałego pod stałym ciśnieniem jest więc większe od ciepła molowego w stałej objętości o wielkość równą stałej gazowej  $R$ .

W celu wyliczenia oddzielnie  $C_V$  i  $C_p$  musimy skorzystać z wyników kinetycznej teorii gazów (podrozdział 3.1.2). Ponieważ średnia energia kinetyczna cząsteczki o  $i$  stopniach swobody  $\bar{E}_k = \frac{i}{2}kT$ , energia wewnętrzna gazu doskonałego, którego liczba cząsteczek wynosi  $N$ , jest równa

$$U = N\bar{E}_k = nN_A\bar{E}_k = \frac{i}{2}nN_AkT, \quad (3.71)$$

czyli, biorąc pod uwagę, że stała Boltzmanna  $k = R/N_A$ ,

$$U = \frac{i}{2}nRT. \quad (3.72)$$

Jak widać, energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od jego temperatury. Ponieważ przyrost energii wewnętrznej

$$\Delta U = \frac{i}{2}nR\Delta T, \quad (3.73)$$

ciepło właściwe gazu przy stałej objętości jest, jak wynika ze wzoru (3.66), równe

$$\boxed{C_V = \frac{i}{2}R}. \quad (3.74)$$

Ze związku (3.70) wynika, że ciepło właściwe gazu przy stałym ciśnieniu wyraża się wzorem

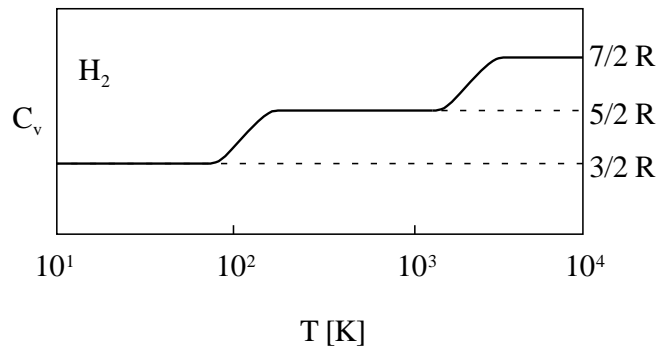
$$\boxed{C_p = \frac{i+2}{2}R}. \quad (3.75)$$

W wielu wzorach termodynamiki występuje stosunek ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu i w stałej objętości,  $\kappa = C_p/C_V$ . Zgodnie z dwoma ostatnimi wzorami

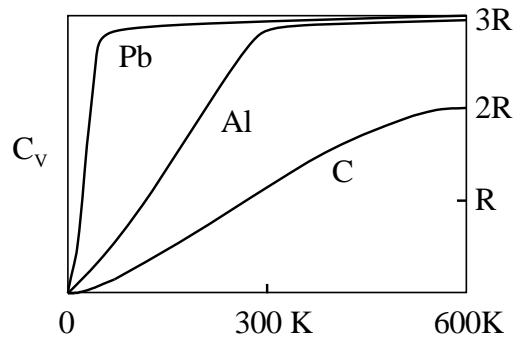
$$\kappa = \frac{i+2}{i}. \quad (3.76)$$

Wartości  $C_V$ ,  $C_p$  i  $\kappa$  dla różnej liczby stopni swobody cząsteczki zebrano w tabelce:

$i$	$C_V$	$C_p$	$\kappa$
3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1,667
5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1,400
6	$3R$	$4R$	1,333



Rysunek 3.9:



Rysunek 3.10:

Ciepła właściwe rzeczywistych gazów są w dobrej zgodności z przytoczonymi wartościami jedynie w pewnym zakresie temperatur, zbliżonych do temperatury pokojowej. Ilustruje to rysunek 3.9, przedstawiający zmiany ciepła molowego  $C_V$  wodoru z temperaturą. Są one w sprzeczności z zasadą ekwipartycji energii. Wyjaśnienie zależności ciepła właściwego gazów od temperatury daje dopiero fizyka kwantowa.

Na podstawie rezultatu podanego w podrozdziale 3.1.2 możemy obliczyć również molowe ciepło właściwe  $C_V$  ciał stałych. Dla ciał stałych różnice między  $C_V$  i  $C_p$  są niewielkie z uwagi na ich małą rozszerzalność cieplną. Ponieważ całkowita energia drgającego atomu w ciele stałym  $\bar{E} = 3kT$ , energia wewnętrzna ciała zawierającego  $N$  atomów

$$U = N\bar{E} = nN_A\bar{E} = 3nN_AkT, \quad (3.77)$$

to jest

$$U = 3nRT. \quad (3.78)$$

Ze wzoru (3.66) wynika, że molowe ciepło właściwe ciała stałego

$$\boxed{C_V = 3R}. \quad (3.79)$$

Jednakową wartość ciepła molowego niemal wszystkich ciał stałych w temperaturach pokojowych zauważyli już w 1819 roku Dulong i Petit. Jednak dla niższych temperatur ciepło właściwe ciał maleje, przy czym  $C_V \rightarrow 0$  dla  $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$  (rys. 3.10). Taki przebieg ciepła właściwego wskazuje znowu na niestosowalność zasady ekwipartycji energii w pełnym zakresie temperatury i może być wyjaśniony tylko na podstawie teorii kwantowej.

Wyprowadzimy teraz równanie opisujące *przemianę adiabatyczną* gazu doskonałego, przy której nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem,  $\Delta Q = 0$ . Będziemy rozpatrywać dla uproszczenia masę jednego kilomola gazu (liczba kilomoli  $n = 1$ ). Z I zasady termodynamiki (3.51) wynika, że w przemianie adiabatycznej zmiana energii wewnętrznej jest równa pracy wykonanej przez gaz,

$$\Delta U = \Delta W. \quad (3.80)$$

Ponieważ, zgodnie z wzorami (3.66) i (3.54)

$$\Delta U = C_V \Delta T, \quad (3.81)$$

$$\Delta W = -p\Delta V, \quad (3.82)$$

z równania (3.80) otrzymujemy

$$C_V \Delta T + p\Delta V = 0. \quad (3.83)$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego można napisać zależności

$$pV = RT, \quad (3.84)$$

$$(p + \Delta p)(V + \Delta V) = R(T + \Delta T). \quad (3.85)$$

Odejmując te równania stronami i pomijając mały składnik  $\Delta p\Delta V$  dostajemy równanie

$$p\Delta V + V\Delta p = R\Delta T. \quad (3.86)$$

Eliminując z równań (3.83) i (3.86)  $\Delta T$  i uwzględniając związek  $R = C_p - C_V$  po prostych przekształceniach otrzymujemy równanie

$$C_p p \Delta V + C_V V \Delta p = 0, \quad (3.87)$$

które można zapisać jako

$$\frac{\Delta p}{p} + \kappa \frac{\Delta V}{V} = 0 \quad (3.88)$$

( $\kappa = C_p/C_V$ ). Zastępując skończone przyrosty różniczkami dostajemy równanie różniczkowe

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0. \quad (3.89)$$

Całkując to równanie otrzymujemy

$$\int \frac{dp}{p} + \kappa \int \frac{dV}{V} = \text{const}, \quad (3.90)$$

$$\ln p + \kappa \ln V = \text{const}, \quad (3.91)$$

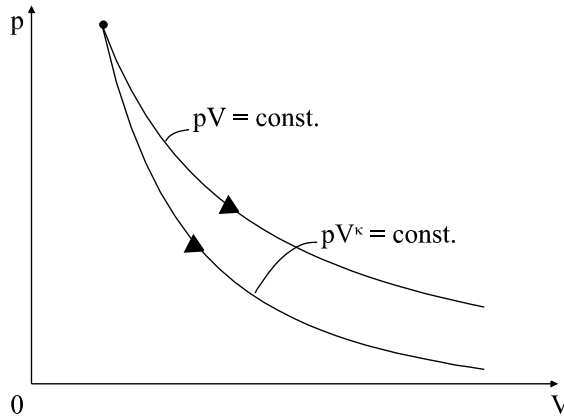
skąd

$$\boxed{pV^\kappa = \text{const}}. \quad (3.92)$$

Jest to równanie przemiany adiabatycznej, nazywane czasem równaniem Poissona. Można je zapisać też jako

$$pV^\kappa = p_0V_0^\kappa. \quad (3.93)$$

Na rysunku 3.11 porównano zależności  $p(V)$  przy izotermicznym i adiabatycznym rozprężaniu gazu. Jak widać, wykres adiabaty jest bardziej stromy od wykresu izotermy. Różnice wynikają z faktu, że przy przemianie izotermicznej temperatura gazu nie zmienia się na skutek dopływającego ciepła, natomiast przy przemianie adiabatycznej nie ma wymiany ciepła z otoczeniem i temperatura gazu maleje.



Rysunek 3.11:

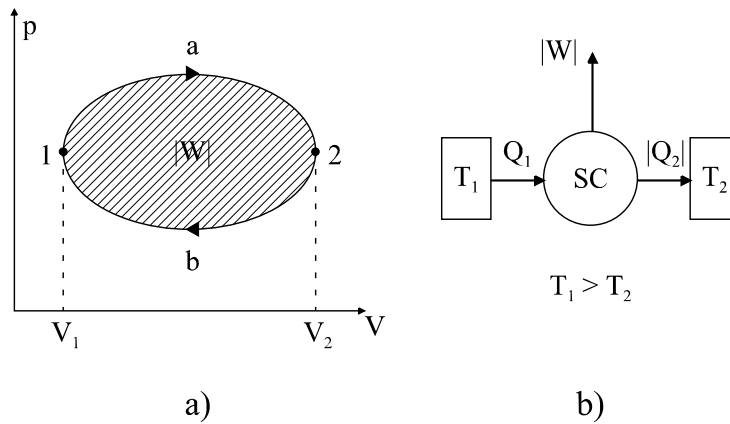
### 3.3 II zasada termodynamiki

#### 3.3.1 Odwracalne procesy kołowe

I zasada termodynamiki wyraża zasadę zachowania energii z uwzględnieniem jej przekazywania w formie pracy i ciepła. Nie nakłada ona przy tym żadnych ograniczeń na zamianę pracy w ciepło i odwrotnie. Można jednak wymienić wiele procesów które, jakkolwiek nie są sprzeczne z I zasadą, w rzeczywistości nie występują. Na przykład kamień spadający na ziemię traci w zderzeniu swą mechaniczną energię kinetyczną, która zamienia się na ciepło przekazane otoczeniu. Nigdy nie obserwujemy procesu odwrotnego, który polegałby na spontanicznym wznoszeniu się kamienia w górę, połączonym ze wzrostem jego energii mechanicznej kosztem pobranego z otoczenia ciepła. Dalej stwierdzamy, że przy zetknięciu dwóch ciał o różnych temperaturach następuje zawsze przepływ ciepła od ciała cieplejszego do ciała zimniejszego, aż do wyrównania temperatur. Nie obserwujemy nigdy procesu odwrotnego, w którym ciało cieplejsze podwyższyłoby jeszcze swoją temperaturę kosztem ciepła oddanego przez ciało zimniejsze, bez wprowadzania dodatkowych zmian w otoczeniu. Kierunek zachodzących w przyrodzie procesów określa *II zasada termodynamiki*. W szczególności podaje ona ograniczenia, dotyczące możliwości zamiany ciepła na pracę. W obecnym podrozdziale omówimy jedynie niektóre zagadnienia, związane z II zasadą termodynamiki.

Określimy najpierw pojęcie *odwracalnego* procesu termodynamicznego. Proces nazywamy *odwracalnym*, jeśli przy nieskończonej małej zmianie w układzie lub otoczeniu można wywołać proces odwrotny do niego, tzn. przebiegający po tej samej drodze w przeciwnym kierunku. Inaczej dany proces nazywamy *nieodwracalnym*. Na przykład wyrównywanie się temperatur dwóch stykających się ciał jest w ogólnym przypadku procesem *nieodwracalnym*. Jeżeli jednak różnica temperatur ciał jest bardzo mała, to wystarczy nieznaczne obniżenie (podwyższenie) temperatury cieplejszego (zimniejszego) ciała, aby zmienić kierunek przepływu ciepła. Można wykazać, że koniecznym warunkiem *odwracalności* procesu jest jego nieskończenie wolny przebieg. Nie jest to jednak warunek wystarczający. W rzeczywistości wszystkie procesy są więc *nieodwracalne*; w określonych warunkach można jednak dowolnie zbliżyć się do procesów *odwracalnych*.

Ustalimy teraz ogólne prawa, dotyczące zamiany ciepła na pracę. Przyjmujemy, że mamy pewną substancję, np. gaz rzeczywisty, umieszczoną w cylindrze zamkniętym tłokiem. Układ ten może być poddawany różnym przemianom: gaz może być rozprężany lub sprężany, do gazu może być dostarczane lub odbierane ciepło. Jeżeli zamiana ciepła na pracę ma mieć ciągły



Rysunek 3.12:

charakter, układ musi po szeregu procesów powrócić do swego początkowego stanu. Proces taki nazywamy *procesem kołowym* lub *cyklem*. Będziemy dalej zakładać, że mamy do czynienia z *cyklem odwracalnym*, w którym wszystkie procesy są odwracalne.

Rozpatrzmy dowolny proces kołowy, przedstawiony na wykresie  $p - V$  (rys. 3.12a). Można go rozbić na dwa procesy: rozprężanie się gazu ze stanu 1 do stanu 2 (proces 1 – a – 2) i sprężanie gazu ze stanu 2 do stanu 1 (proces 2 – b – 1). Przy rozszerzaniu się gaz wykonuje pracę  $|W_1|$ , odpowiadającą polu figury  $V_1 - 1 - a - 2 - V_2$ . Podczas sprężania gazu siły zewnętrzne wykonują pracę  $W_2$ , która odpowiada polu figury  $V_1 - 1 - b - 2 - V_2$ . Z rysunku widzimy, że  $|W_1| > W_2$ . Dlatego w całym cyklu gaz wykonuje pracę  $|W| = |W_1| - W_2$ , którą na rysunku 3.12a przedstawia zakreskowane pole ograniczone krzywą 1 – a – 2 – b – 1. Odbywa się to kosztem dostarczonego do gazu ciepła. Zgodnie z I zasadą termodynamiki możemy napisać

$$U' - U = W + Q, \quad (3.94)$$

gdzie  $U'$  i  $U$  oznaczają energię wewnętrzną gazu na początku i na końcu cyklu. Ponieważ jednak po zakończeniu cyklu gaz wraca do stanu początkowego, więc  $U' = U$ . Wobec tego wykonana przez gaz praca jest równa ciepłu, pobranemu w procesie kołowym

$$|W| = Q. \quad (3.95)$$

Otrzymany wynik nie oznacza, że całe ciepło dostarczone do gazu może być zamienione na pracę. Jak będzie pokazane w następnym podrozdziale,

do zrealizowania procesu kołowego konieczne jest też na pewnym jego etapie odprowadzenie z gazu części ciepła. Jeżeli ciepło pobrane i oddane przez gaz oznaczymy jako  $Q_1$  i  $Q_2$ , to ciepło zamienione na pracę wynosi

$$Q = Q_1 - |Q_2|. \quad (3.96)$$

Wykonana przez gaz praca jest więc równa

$$|W| = Q_1 - |Q_2|. \quad (3.97)$$

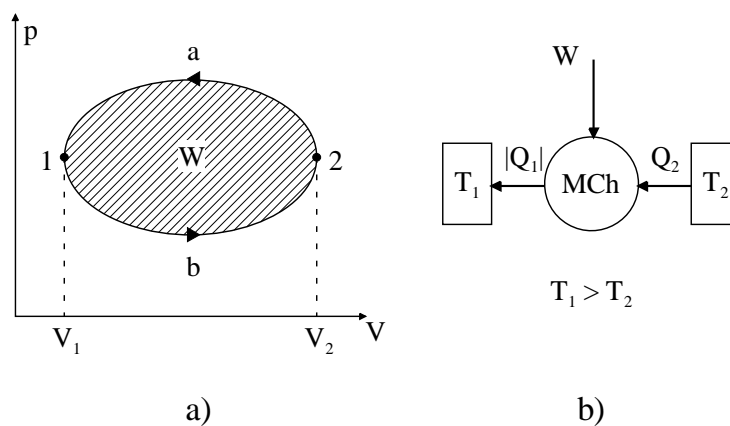
Urządzenie realizujące rozpatrywany proces można uważać za *silnik cieplny*, pobierający ciepło z ciał o wyższych temperaturach i oddający jego część ciałom o niższych temperaturach (rys. 3.12b). Jego *sprawność termodynamiczną*  $\eta$  można zdefiniować jako stosunek uzyskanej pracy do pobranego ciepła,

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1}. \quad (3.98)$$

Zgodnie ze wzorem (3.97) jest ona równa

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}}. \quad (3.99)$$

Widzimy więc, że sprawność silnika cieplnego  $\eta < 1$ , ponieważ część pobranego przez gaz ciepła jest następnie od niego odprowadzana.

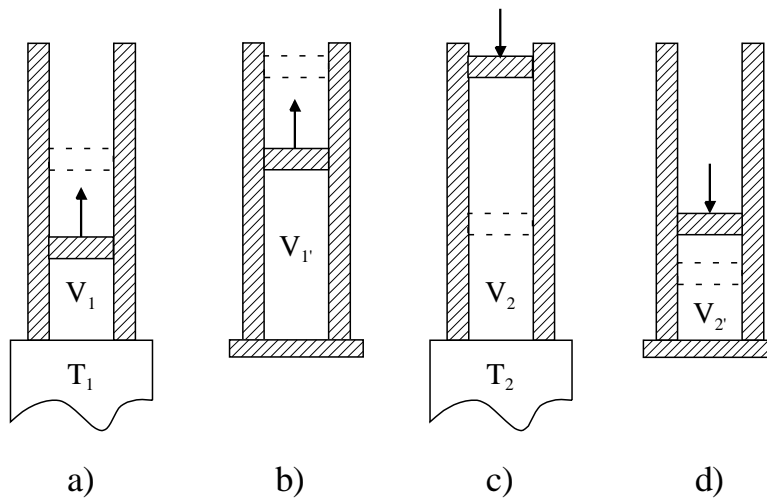


Rysunek 3.13:

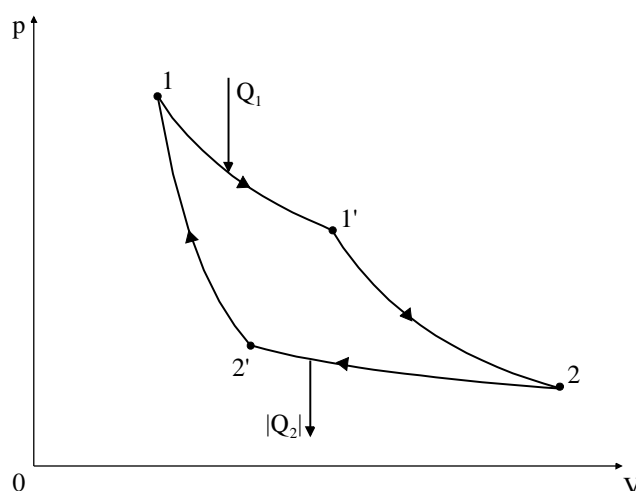
Rozważany dotąd cykl termodynamiczny, przebiegający zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, nazywamy prostym. Możemy też rozpatrywać cykl, zachodzący w przeciwnym kierunku, zwany cyklem odwrotnym (rys. 3.13a). Do jego zrealizowania musi być wykonana nad gazem przez zewnętrzne siły praca  $W$ . Gaz pobiera wówczas od ciał o niższych temperaturach ciepło  $Q_2$  i przekazuje ciałom o wyższych temperaturach ciepło  $|Q_1|$ , przy czym praca  $W = |Q_1| - Q_2$ . Urządzenie takie stanowi *maszynę chłodzącą* (rys. 3.13b). Można wykazać podobnie jak w przypadku silnika cieplnego, że  $|Q_1| > Q_2$ . Przeniesienie ciepła z zimniejszego do cieplejszego ciała wymaga więc zawsze wykonania skończonej pracy.

### 3.3.2 Cykl Carnota. Sformułowanie II zasady termodynamiki

Bardzo ważnym cyklem odwracalnym jest *cykl Carnota*, wprowadzony przez S. Carnota w 1824 r. Jak będzie pokazane, cykl ten wyznacza granicę możliwości zamiany ciepła w pracę. Układem jest tu substancja robocza, którą dalej będziemy uważać za gaz doskonały, zamknięta w cylindrze, którego ścianki i tłok są izolatorami cieplnymi a podstawa jest wykonana z dobrego przewodnika cieplnego. Otoczenie układu stanowią: dwa ciała o dużej pojemności cieplnej i temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ , przy czym  $T_1 > T_2$ , zwane dalej odpowiednio źródłem ciepła i chłodnicą, oraz podstawa wykonana z izola-



Rysunek 3.14:



Rysunek 3.15:

tora cieplnego. Cykl Carnota składa się z dwóch procesów izotermicznych i dwóch procesów adiabatycznych (rys. 3.14 i 3.15):

- 1-1'** Cylinder łączymy ze źródłem ciepła. Gaz rozpręża się izotermicznie w temperaturze  $T_1$ , pobierając przy tym ciepło  $Q_1$ .
- 1'-2** Cylinder osłaniamy izolatorem cieplnym. Gaz rozpręża się adiabatycznie, obniżając swoją temperaturę od  $T_1$  do  $T_2$ .
- 2-2'** Cylinder łączymy z chłodnicą i sprężamy izotermicznie gaz w temperaturze  $T_2$ . Gaz oddaje przy tym ciepło  $|Q_2|$ .
- 2'-1** Cylinder osłaniamy izolatorem cieplnym i sprężamy adiabatycznie gaz. Temperatura gazu wzrasta od  $T_2$  do  $T_1$ .

W czasie pełnego cyklu układ wykonuje pracę  $W$ , działając jako silnik cieplny.

W celu obliczenia sprawności rozpatrywanego cyklu Carnota wystarczy, zgodnie ze wzorem (3.99), wyznaczyć ilość pobranego i oddanego ciepła. W procesie  $1 - 1'$  izotermicznego rozprężania gazu w temperaturze  $T_1$  jego energia wewnętrzna pozostaje nie zmieniona. Wobec tego ciepło pobrane przez gaz ze źródła ciepła jest w całości zamieniane na wykonywaną pracę  $|W_1|$ ,

$$Q_1 = |W_1|. \quad (3.100)$$

Korzystając ze wzoru (3.62), określającego pracę izotermicznego rozprężania gazu, otrzymujemy

$$Q_1 = nRT_1 \ln(V_{1'}/V_1) \quad (3.101)$$

( $n$  — liczba kilomoli gazu). Analogicznie, w procesie  $2 - 2'$  praca  $W_2$  wykonana przy izotermicznym sprężaniu gazu w temperaturze  $T_2$  jest zamieniana na ciepło, przekazywane do chłodnicy,

$$|Q_2| = W_2 \quad (3.102)$$

i ze wzoru (3.62) otrzymujemy

$$|Q_2| = nRT_2 \ln(V_2/V_{2'}). \quad (3.103)$$

Ponieważ cykl Carnota jest zamknięty, musi istnieć pewien związek między poszczególnymi objętościami gazu. Równanie przemiany adiabatycznej,

$$pV^\kappa = \text{const}, \quad (3.104)$$

możemy, uwzględniając równanie stanu gazu doskonałego,

$$p = \frac{nRT}{V}, \quad (3.105)$$

przekształcić do postaci

$$\frac{nRT}{V} V^\kappa = \text{const}, \quad (3.106)$$

czyli

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}. \quad (3.107)$$

Stosując to równanie do procesów adiabatycznych  $1' - 2$  i  $2' - 1$  cyklu Carnota otrzymujemy równania:

$$T_1 V_{1'}^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}, \quad (3.108)$$

$$T_2 V_{2'}^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}. \quad (3.109)$$

Mnożąc je stronami dostajemy równanie

$$T_1 T_2 V_{1'}^{\kappa-1} V_{2'}^{\kappa-1} = T_1 T_2 V_1^{\kappa-1} V_2^{\kappa-1}, \quad (3.110)$$

czyli

$$\left(\frac{V_{1'}}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_2}{V_{2'}}\right)^{\kappa-1} \quad (3.111)$$

i ostatecznie

$$\frac{V_{1'}}{V_1} = \frac{V_2}{V_{2'}}. \quad (3.112)$$

Możemy teraz obliczyć sprawność silnika Carnota. Zgodnie ze wzorami (3.101) i (3.103) stosunek ciepła oddanego do ciepła pobranego w tym procesie wynosi

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{nRT_2 \ln(V_2/V_{2'})}{nRT_1 \ln(V_{1'}/V_1)}. \quad (3.113)$$

Z uwagi na zależność (3.112) w powyższym równaniu upraszczają się również czynniki logarytmiczne,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.114)$$

Jak wynika ze wzoru (3.99), sprawność  $\eta_C$  silnika Carnota wynosi

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (3.115)$$

i zależy wyłącznie od temperatury źródła ciepła i chłodnicy. Ponieważ temperatura zera bezwzględnego jest nieosiągalna, sprawność silnika Carnota  $\eta_C < 1$ .

Otrzymany wzór określa w istocie maksymalną teoretyczną sprawność silnika cieplnego. Można mianowicie łatwo udowodnić następujące *twierdzenie Carnota*:

1. Wszystkie odwracalne silniki cieplne, pracujące między tymi samymi temperaturami, mają tę samą sprawność.
2. Żaden nieodwracalny silnik cieplny nie może mieć większej sprawności niż odwracalny silnik cieplny, pracujący między tymi samymi temperaturami.

Wynika stąd, że sprawność  $\eta$  dowolnego silnika cieplnego nie może być większa od sprawności  $\eta_C$  odwracalnego silnika Carnota,  $\eta \leq \eta_C$ .

Przytoczone twierdzenia zilustrujemy prostym przykładem. W rzeczywistości dla zapewnienia skończonej prędkości wymiany ciepła niezbędne jest utrzymywanie pewnych różnic temperatur,  $\Delta T_1$  między źródłem ciepła i gazem oraz  $\Delta T_2$  między gazem i chłodnicą, w izotermicznych procesach rozprężania i sprężania gazu. Możemy rozpatrzeć *nieodwracalny* silnik Carnota, pracujący między temperaturami  $T_1$  i  $T_2$ . Oznaczając odpowiednie temperatury gazu w przemianach izotermicznych przez  $T_1'$  i  $T_2'$  ze wzoru (3.115)

otrzymujemy na sprawność  $\eta'_C$  tego silnika wzór

$$\eta'_C = 1 - \frac{T'_2}{T'_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1}, \quad (3.116)$$

Z porównania wzorów (3.115) i (3.116) wynika, że  $\eta'_C < \eta_C$ .

Wzór (3.115) pokazuje że dla zamiany ciepła na pracę konieczne jest istnienie różnicy temperatury między źródłem ciepła a chłodnicą. *Niemożliwy jest więc proces, którego jedynym rezultatem byłaby zamiana ciepła, otrzymanego od jakiegoś ciała, na równoważną mu pracę.* Jest to jedno ze sformułowań II zasady termodynamiki, podane przez Kelvina. Nie można np. skonstruować silnika cieplnego, który zamieniałby na pracę ogromne zapasy energii wewnętrznej Ziemi. Taka hipotetyczna maszyna nosi nazwę *perpetuum mobile drugiego rodzaju*.

Inne równoważne sformułowanie II zasady termodynamiki zostało podane przez Clausiusa: *Niemożliwy jest proces, którego jedynym rezultatem jest przekazanie energii w postaci ciepła od ciała o niższej temperaturze do ciała o wyższej temperaturze.* Dla jego ścisłego udowodnienia należy rozpatrzeć odwrotny cykl Carnota, realizujący maszynę chłodniczą. Można wówczas pokazać, że do przeniesienia ciepła z zimniejszego do cieplejszego ciała konieczne jest wykonania określonej pracy (por. uwagę na końcu poprzedniego podrozdziału). Proces taki nie może więc zachodzić samorzutnie. Nietrudno jest też wykazać, że jeżeli jedno z podanych sformułowań jest fałszywe, wówczas drugie też musi być fałszywe, co dowodzi ich równoważności.