

## Ciepło właściwe gazów

definicja empiryczna:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (\text{na jednostkę masy})$$

pojemność cieplna =  $mC$

Ciepło właściwe zależy od procesu:

przy stałym ciśnieniu

$$C_p = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad \rightarrow \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

przy stałej objętości

$$C_v = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v \quad \rightarrow \quad C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v$$

( $d$  - to nie jest różniczka, tylko wyrażenie różniczkowe);

z I zasady termodynamiki:

$$dQ = dU - dW$$

przy stałej objętości

$$dW = -pdV = 0$$

$$dQ = dU$$

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{dU}{dT}$$

ponieważ energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od temperatury.

**Ciepło molowe gazu = ciepło właściwe 1 mola gazu**

**prawo Mayera:**

$$C_p - C_v = R$$

$$C_p = C_v + R$$

**definiujemy  $\kappa$  (kappa)**

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

**$\kappa$  występuje w równaniu przemiany adiabatycznej (zachodzącej bez przepływu ciepła)**

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

**oraz w wyrażeniu na prędkość dźwięku w gazie**

$$v = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}}$$

# Równanie stanu gazu rzeczywistego – równanie van der Waalsa

Trzeba uwzględnić:

1. oddziaływania międzycząsteczkowe (poza momentami zderzenia)
2. objętość własną cząstek gazu.

W równaniu gazu doskonałego (tutaj dla 1 mola)

$$p_{\text{dosk}} v_{\text{dosk}} = RT$$

trzeba wprowadzić poprawki.

Objętość dostępna do ruchu jest nieco mniejsza niż objętość zbiornika  $v$

$$v_{\text{dosk}} = v - b$$

Poprawka van der Waalsa  $b$  jest równa czterokrotnej objętości własnej gazu.

Mierzone  $p$  jest nieco mniejsze od  $p_{\text{dosk}}$ , bo cząsteczki się przyciągają.

Poprawka van der Waalsa:

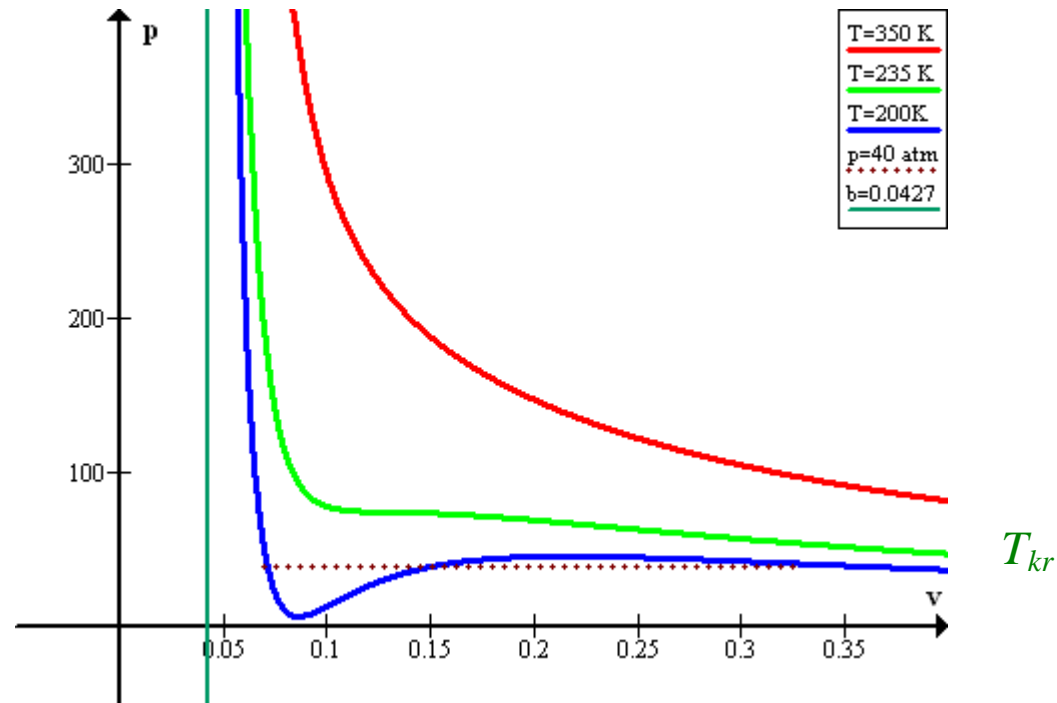
$$p = p_{\text{dosk}} - \frac{a}{v^2}$$

Równanie van der Waalsa (dla 1 mola gazu)

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

## Izotermy gazu rzeczywistego

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad a, b - \text{ stałe zależne od rodzaju gazu}$$



W punkcie krytycznym  $(p_{kr}, V_{kr}, T_{kr})$  zanika różnica między parą a cieczą.

Gaz można skroplić tylko poniżej jego temperatury krytycznej  $T_{kr}$ .

Temperaturę krytyczną odkrył irlandzki fizyk Thomas Andrews. W 1876 stwierdził, że  $\text{CO}_2$  poniżej  $T=304\text{ K}$  ( $31^\circ\text{C}$ ) nie podlega prawu Boyle'a i Mariotte'a, ponieważ się skrapla pod odpowiednio dużym ciśnieniem.

**Izotermy van der Waalsa i pojęcie temperatury krytycznej są bardzo ważne dla technicznego skraplania gazów.**

**Pierwsze na świecie skroplenie powietrza ( $O_2$  i  $N_2$ ) – Kraków 1883**



**Zygmunt Wróblewski i Karol Olszewski, profesorowie UJ.**

(źródło: Internet)

# Przemiana adiabatyczna

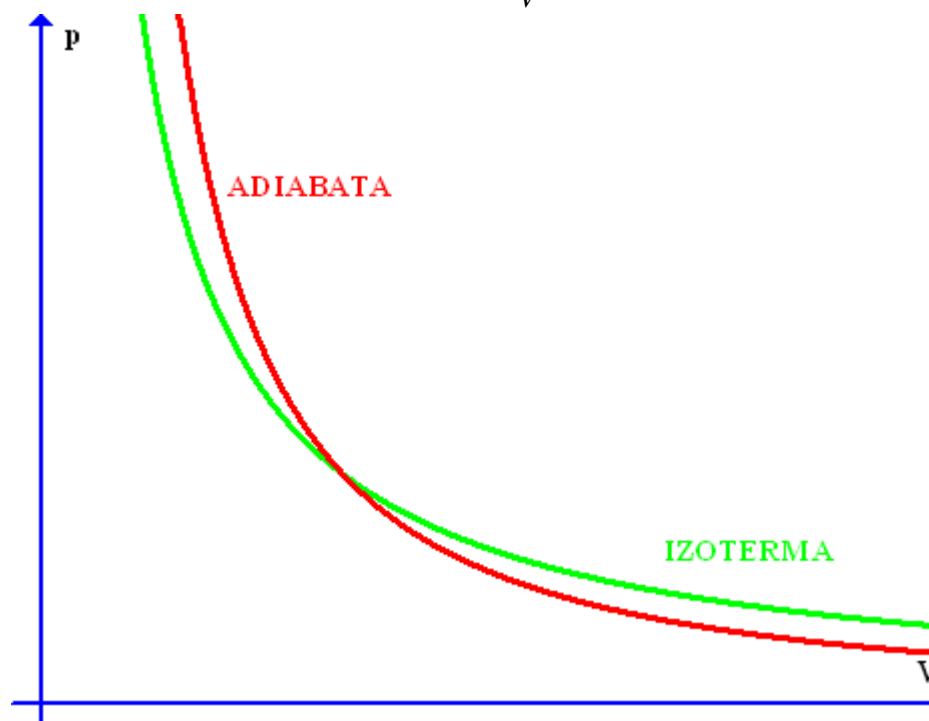
$$dQ = 0$$

z tego prostego założenia można wyprowadzić równanie adiabaty

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

gdzie

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$



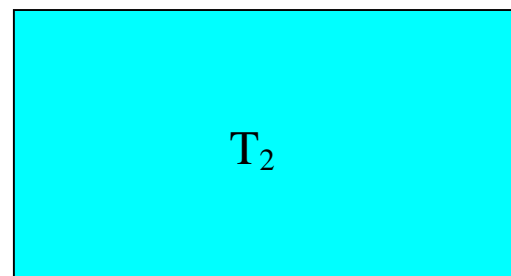
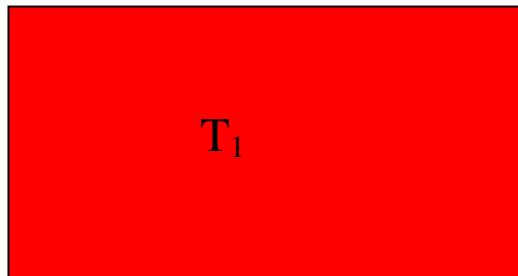
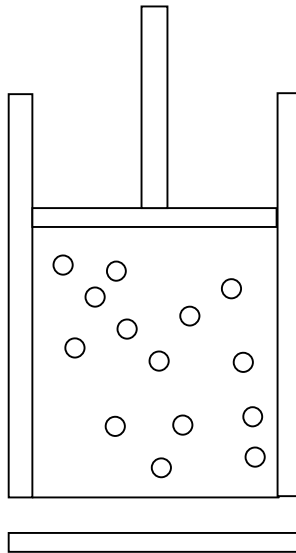
## Idealny silnik cieplny (silnik Carnota):

### 1. cylinder z gazem doskonałym

- zamknięty z jednej strony tłokiem (chodzącym bez tarcia)
- z drugiej strony – płytką diatermiczną (doskonale przewodzącą ciepło)
- tłok i boki – adiabatyczne (doskonale izolujące od przepływu ciepła)

### 2. podstawka adiabatyczna (izolująca cieplnie)

### 3. dwa zbiorniki ciepła o stałych temperaturach $T_1$ i $T_2$ (grzejnica i chłodnica, $T_1 > T_2$ )



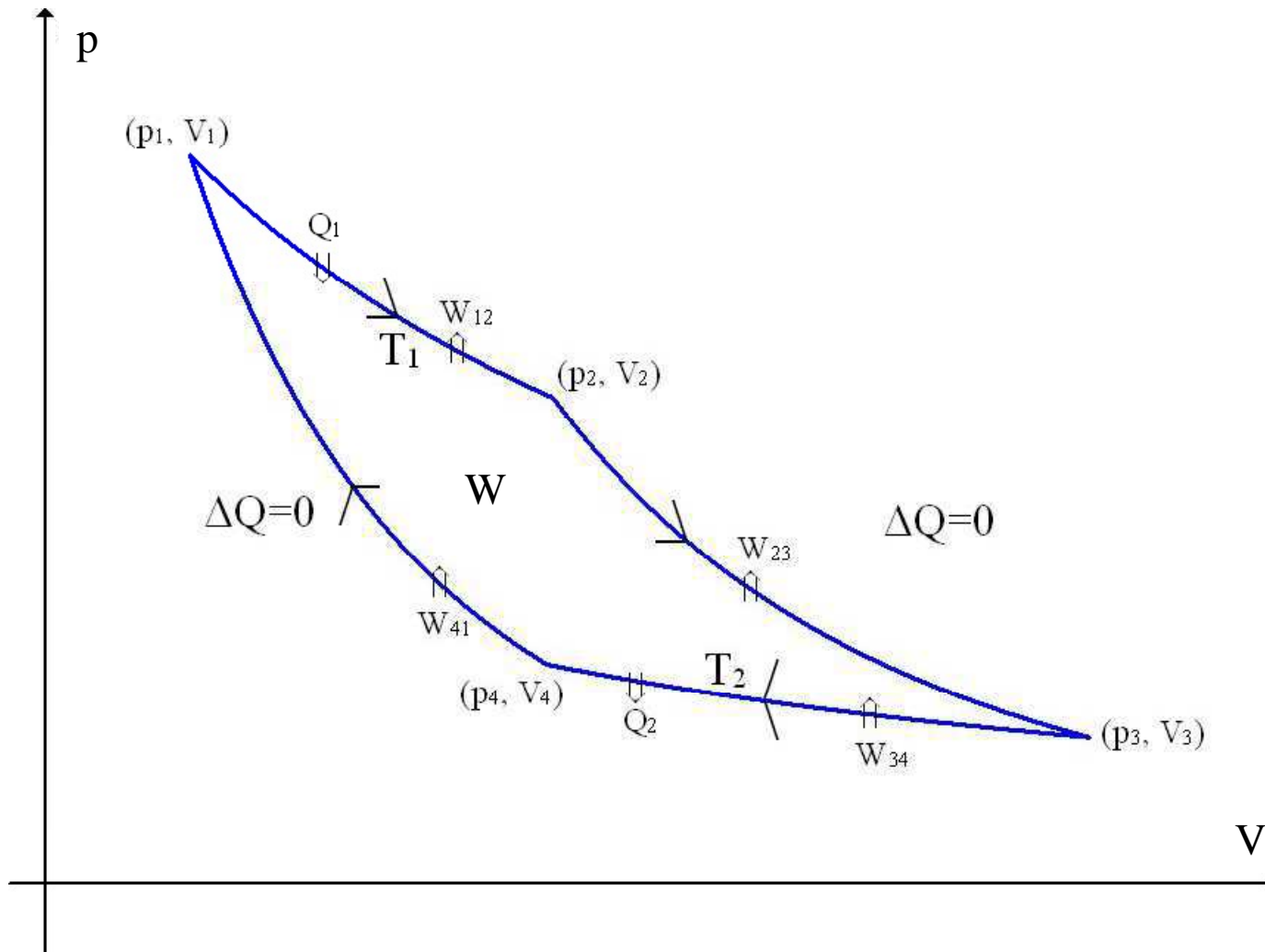
## Cykl Carnota:

1  $\mapsto$  2 rozprężanie izotermiczne

2  $\mapsto$  3 rozprężanie adiabatyczne

3  $\mapsto$  4 sprężanie izotermiczne

4  $\mapsto$  1 sprężanie adiabatyczne



## Konwencja Carnota:

praca silnika  $W > 0$ ,

dlatego I zasada:

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = W_{12} + W_{23} - W_{34} - W_{41}$$

$$Q = Q_1 - Q_2$$

(także ciepła  $Q_1, Q_2 > 0$ ).

Po zamknięciu cyklu

$$\Delta U = 0$$

ponieważ  $U$  jest funkcją stanu,

więc

$$W = Q.$$



**Sprawność silnika:**

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

**Umowa:** wszystkie procesy prowadzimy w sposób quasistatyczny odwracalny.

**Proces odwracalny** to taki proces, który możemy odwrócić przy nieskończenie małej zmianie parametrów.

**Można wykazać, że**

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

**Prosty wniosek ze wzoru na sprawność:** do zamiany ciepła na pracę konieczna jest różnica temperatur.

**Twierdzenia Carnota:**

- 1. Sprawność wszystkich silników odwracalnych, pracujących między tymi samymi temperaturami, jest taka sama.**
- 2. Sprawność dowolnego silnika nieodwracalnego nie może być większa od sprawności silnika odwracalnego, pracującego między tymi samymi temperaturami.**

**II zasada termodynamiki (sformułowanie Kelvina i Plancka):**

**Niemożliwe jest zbudowanie silnika, który cyklicznie wykonywałby pracę, pobierając ciepło tylko z jednego zbiornika.**

## **Silnik Carnota pracujący w cyklu odwrotnym – pompa ciepła**

**W cyklu odwrotnym urządzenie przenosi ciepło ze zbiornika o niższej temperaturze  $T_2$  do zbiornika o wyższej temperaturze  $T_1$ , kosztem pracy zewnętrznej  $W$ .**

**Dla pompy ciepłej definiujemy współczynnik wydajności COP (coefficient of performance):**

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

**W cyklu Carnota zawsze**

$$\eta < 1$$

**więc**

$$\text{COP} > 1$$

**Nie ma tu sprzeczności z prawem zachowania energii, bo nie jest to produkcja ciepła, tylko przenoszenie ciepła.**

**Przykład z życia:**

**moc pompy ciepła 1540 W**

**średni pobór mocy elektrycznej 430 W**

$$\text{COP} = \frac{1540}{430} = 3,58$$