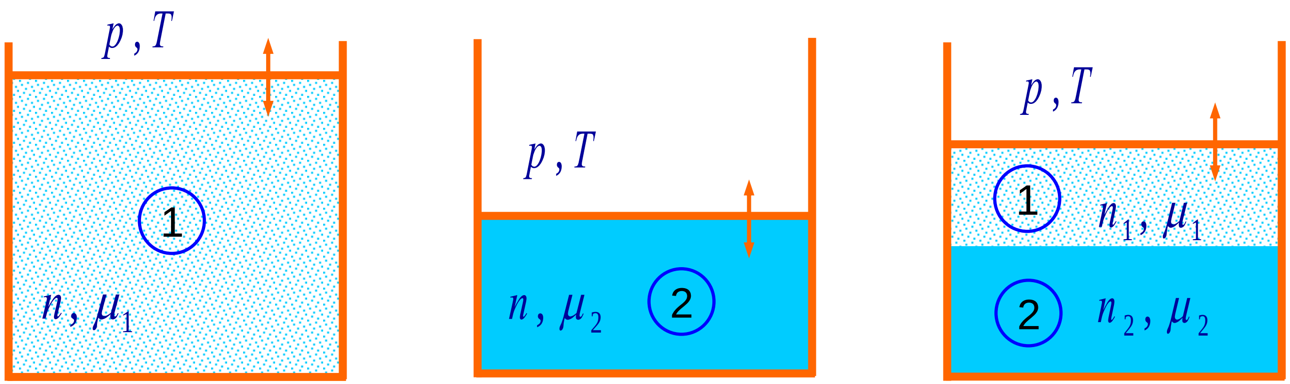
Linia równowagi faz

Chcemy dokładniej opisać linię równowagi między fazami na wykresie *p*(*T*).
Na linii tej funkcja Gibbsa ma taką samą wartość dla obu faz (bo fazy są w równowadze, a więc obie są trwałe).



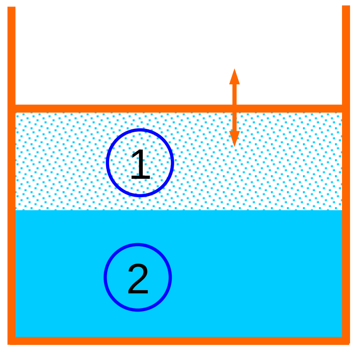
$$G_1 = n\mu_1 = G_2 = n\mu_2 \Longrightarrow \mu_1 = \mu_2 = \mu \qquad G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = \left(n_1 + n_2\right)\mu = n\mu$$

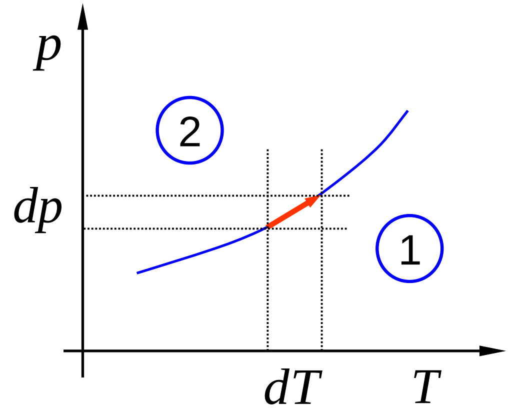
- Równowaga między dwiema fazami, to przykład równowagi chemicznej, której warunkiem jest równość potencjałów chemicznych (⇨ poprzednie wykłady).

Zależność potencjału chemicznego od temperatury i ciśnienia:

$$d\mu = -\frac{1}{n}\left(S\,dT - V\,dp\right) = -s\,dT + \upsilon\,dp$$

gdzie *s* i *u* oznaczają entropię i objętość na jeden mol (lub cząstkę).





Gdy przesuwamy się z jednego punktu równowagi wzdłuż linii równowagi, to

$$d\mu_1 = d\mu_2 \Longrightarrow -s_1 dT + \upsilon_1 dp = -s_2 dT + \upsilon_2 dp \Longrightarrow dp\left(\upsilon_1 - \upsilon_2\right) = dT\left(s_1 - s_2\right)$$

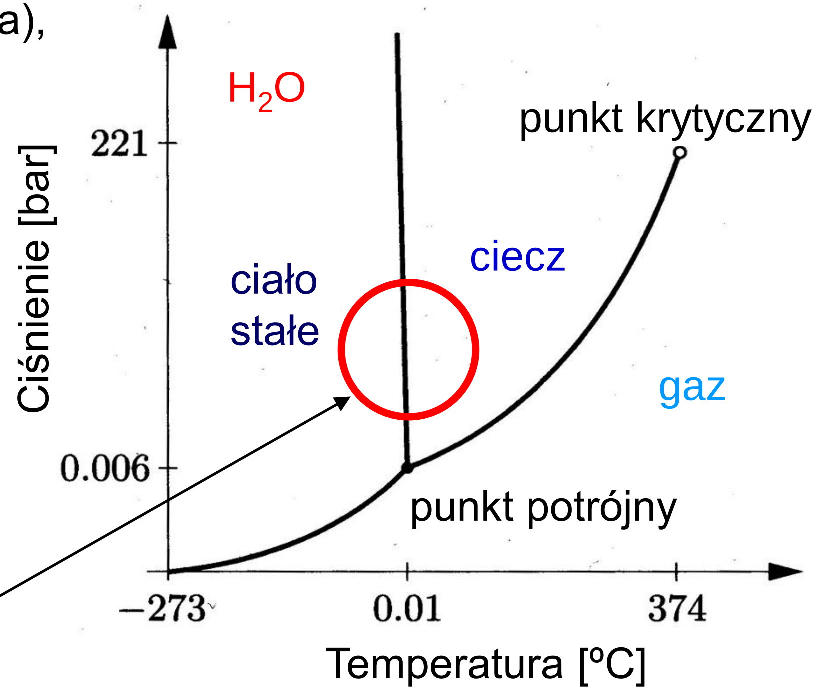
Ostatecznie: $$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{\upsilon_1 - \upsilon_2}}$$

Różnicę entropii molowych między fazami możemy wyrazić poprzez ciepło przemiany fazowej:

$$s_1 - s_2 = \frac{1}{n}\frac{Q}{T} = \frac{L}{T} \Longrightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta\upsilon}}$$ (**równanie Clausiusa-Clapeyrona**)

Przykład 1:

Poprzednio mówiliśmy, że linia współistnienia fazy stałej i ciekłej ma ujemne nachylenie dla substancji, które się kurczą przy topnieniu (woda), a dodatnie, gdy się rozszerzają przy topnieniu (parafina). Teraz możemy to zrozumieć i ująć ilościowo.



Np. dla **wody**:
topienie lodu wymaga dostarczenia ciepła (L > 0), ale objętość molowa wody jest mniejsza niż lodu (Du < 0).

Wynika z tego, że: $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{L}{T\,\Delta\upsilon} < 0$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{6010\ \mathrm{J/mol}}{273\ \mathrm{K}\cdot(18-19.6)\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3/mol}} = -13.8\cdot 10^{6}\ \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}} = -138\ \frac{\mathrm{bar}}{\mathrm{K}}$$

Przykład 2:

Równowaga między cieczą a parą.

Objętość cieczy jest dużo mniejsza od objętości pary więc w przybliżeniu można ją zaniedbać. Parę możemy potraktować jako gaz doskonały.

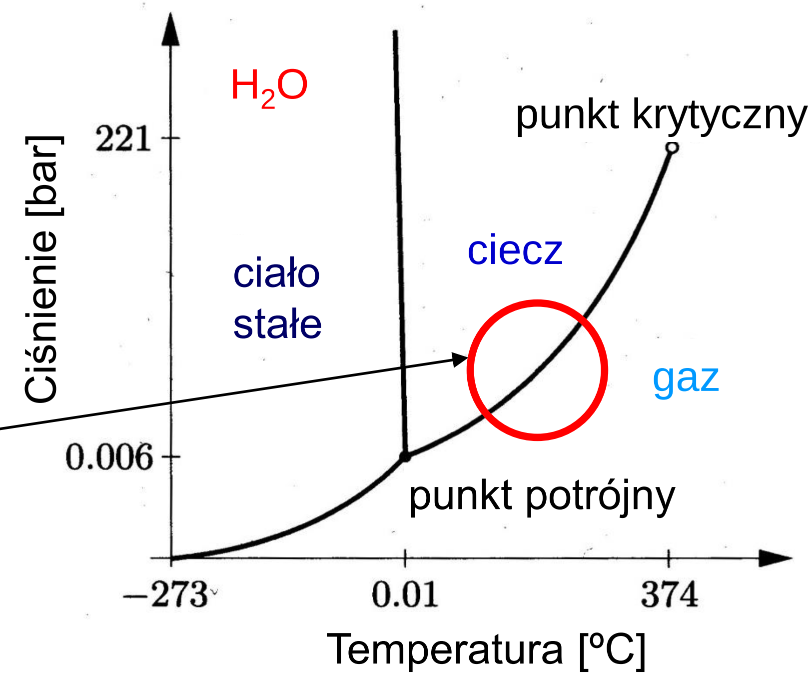
$$\Delta\upsilon = \upsilon_p - \upsilon_c \cong \upsilon_p = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

Podstawiamy do r-nia Clausiusa-Clapeyrona i zakładamy, że ciepło parowania jest wielkością stałą:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta\upsilon} = \frac{L\,p}{T\,RT} = \frac{L\,p}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R}\frac{dT}{T^2} \Longrightarrow \ln p = -\frac{L}{R}\frac{1}{T} + C$$

$$p(T) = C\exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

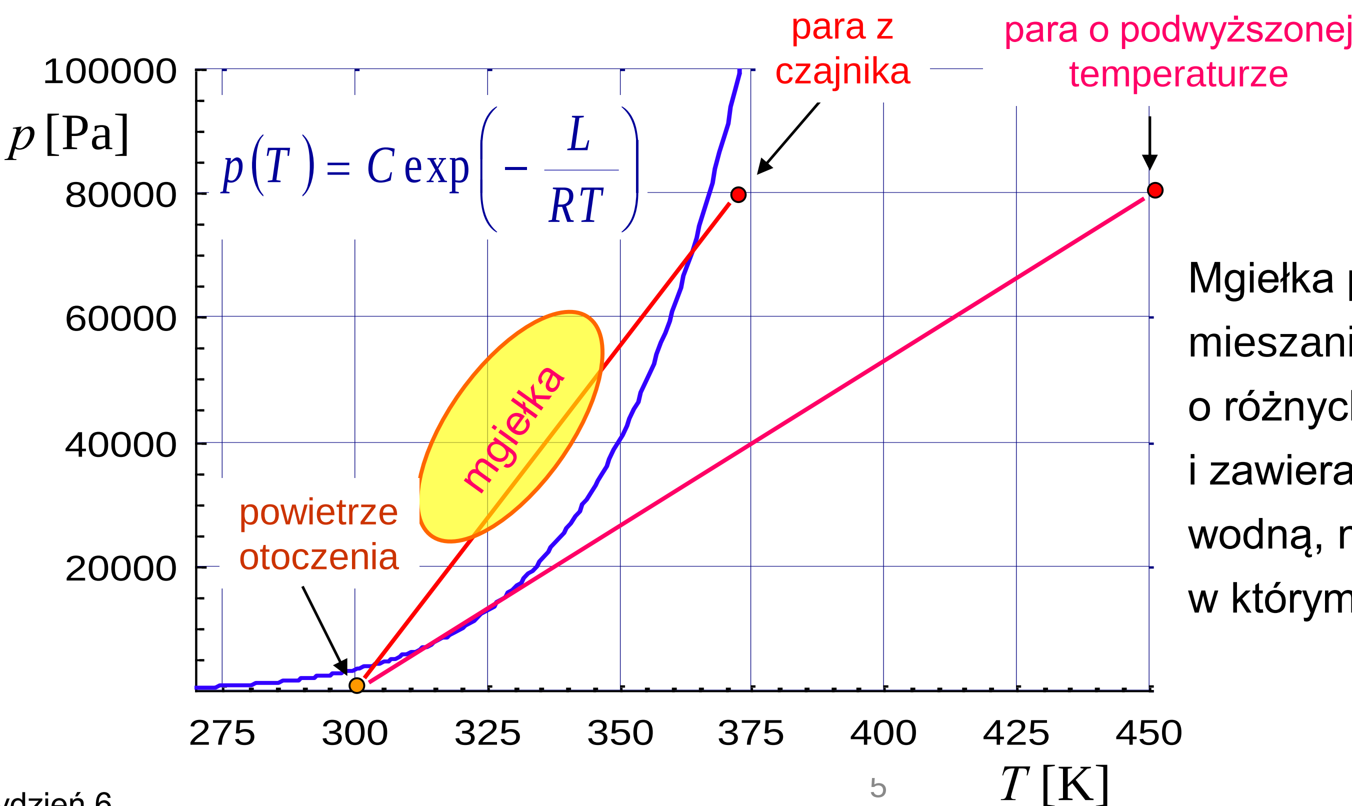


para z czajnika

Równanie krzywej równowagi ciecz-para dla wody możemy z dobrym przybliżeniem otrzymać podstawiając wartości temperatury i ciśnienia dla punktu potrójnego i punktu wrzenia pod ciśnieniem normalnym:

$$\left.\begin{array}{ll} T_3 = 273.16\ \mathrm{K} & p_3 = 612\ \mathrm{Pa} \\ T_w = 373.2\ \mathrm{K} & p_w = 1.013\cdot 10^5\ \mathrm{Pa} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} C = 1.159\cdot 10^{11}\ \mathrm{Pa} \\ L/R = 5206\ \mathrm{K} \end{array} \Longrightarrow L = 43.3\ \mathrm{kJ/mol}$$

(wartość tablicowa wynosi $40.7\ \mathrm{kJ/mol}$)



Mgiełka powstaje dlatego, że mieszanie warstw powietrza o różnych temperaturach i zawierających nienasyconą parę wodną, może utworzyć obszar, w którym para jest przesycona

Reguła faz Gibbsa $F = C - P + 2$

F - liczba stopni swobody, czyli liczba zmiennych intensywnych, które można zmieniać bez jakościowej zmiany układu (bez zmiany liczby faz w równowadze)

C - liczba niezależnych składników,

P - liczba faz, a więc postaci materii jednorodnej chemicznie i fizycznie (np. roztwór, faza gazowa, struktura krystaliczna o określonym składzie)

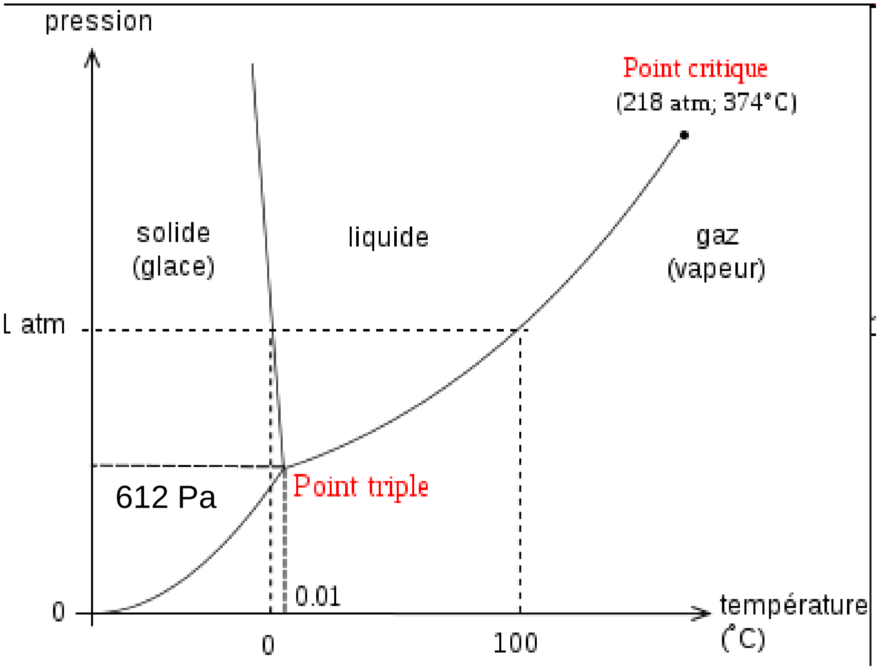


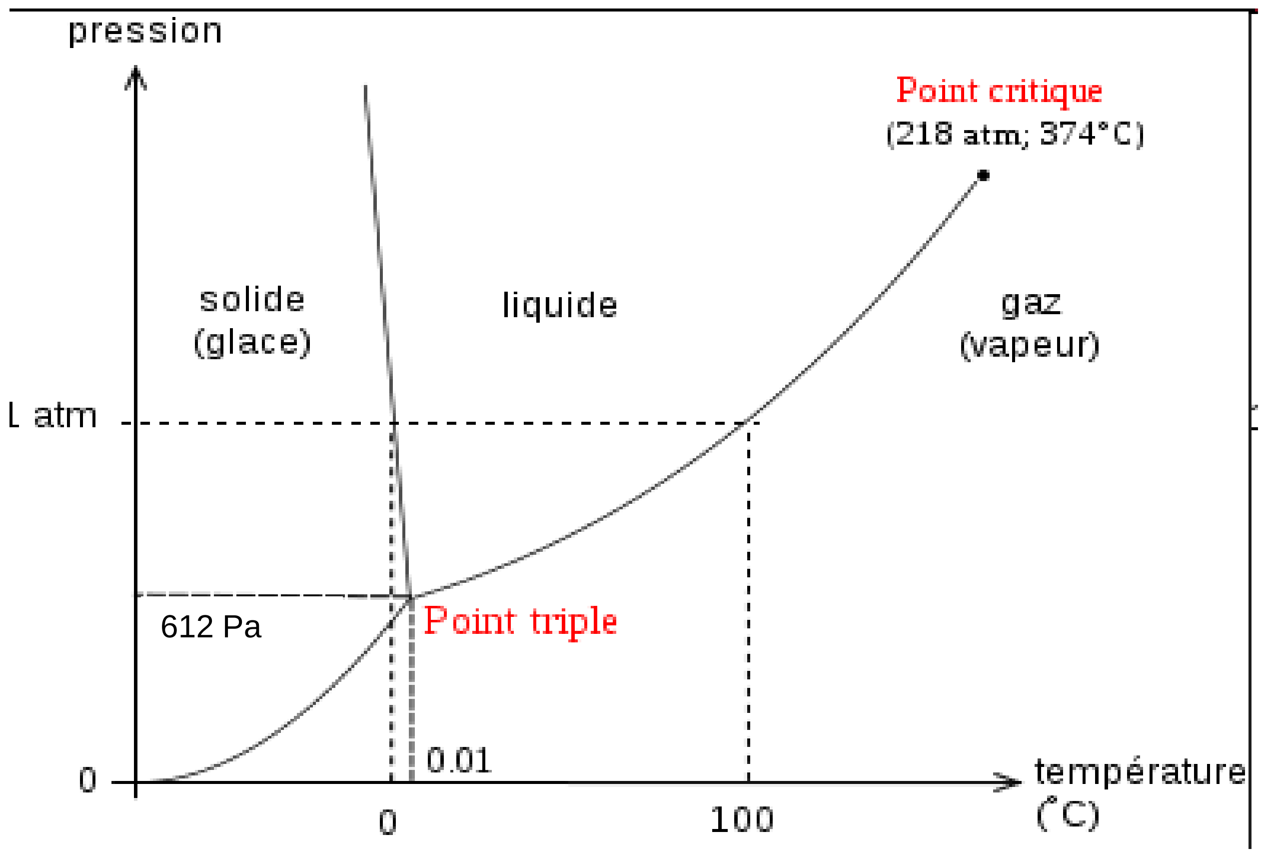
Diagram fazowy wody (C = 1) – jedna substancja
P = 1 (jedna faza)
F = 1-1+2 = 2 p,T dowolne

P = 2 (np..gaz – ciecz)
F = 1-2+2 = 1 (st. swobody!)

P = 3 (punkt potrójny)
F = 1-3+2 = 0 (st. swobody!)

Punkt potrójny i punkt krytyczny

Punkt krytyczny (p_c = 22 MPa, T_c=647K = 374°C)
dla ciśnień powyżej p_c oraz dla temperatur powyżej T_c
stan gazowy i stan ciekły są do siebie bardzo podobne

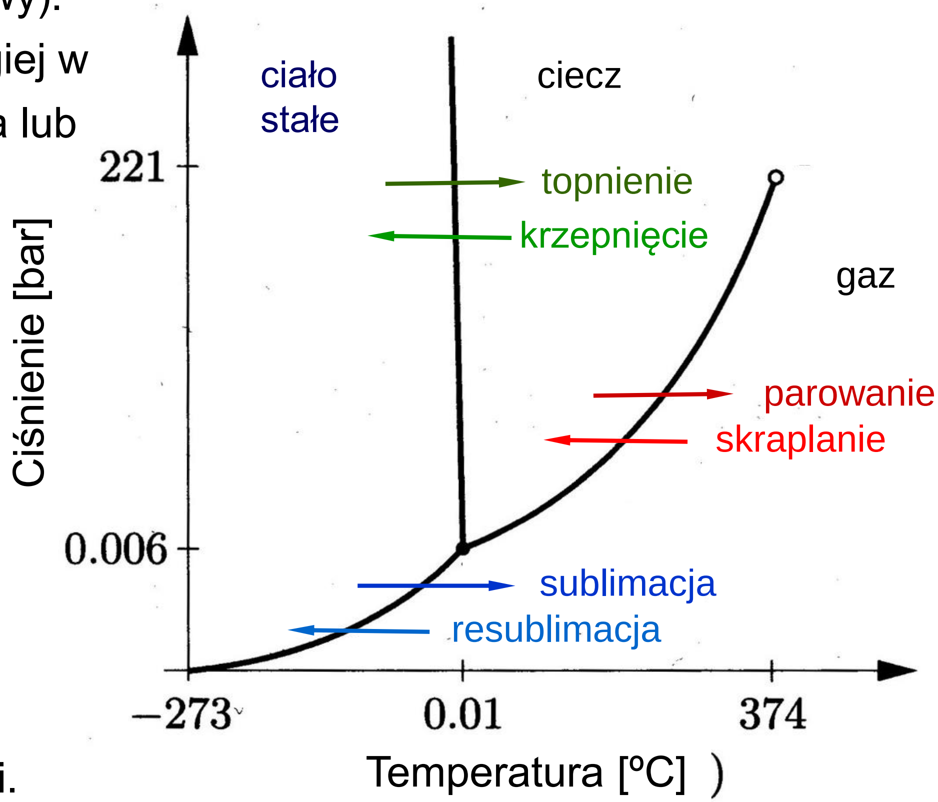


Punkt potrójny
(spotkanie trzech faz)
p = 612 Pa, T= 0.01 °C

Ciepła przemian fazowych

W przemianach fazowych własności substancji zmieniają się w sposób skokowy. W wielu przemianach, np. przy zmianach stanu skupienia, bądź przy zmianach struktury krystalicznej zmienia się np. gęstość, energia wewnętrzna, entalpia ciała. Jeśli ustalimy ciśnienie, to równowaga między dwoma fazami występuje przy ściśle określonej temperaturze (diagram fazowy).

Podczas przejścia z jednej fazy do drugiej w takim punkcie ciało oddaje do otoczenia lub od niego pobiera ciepło.

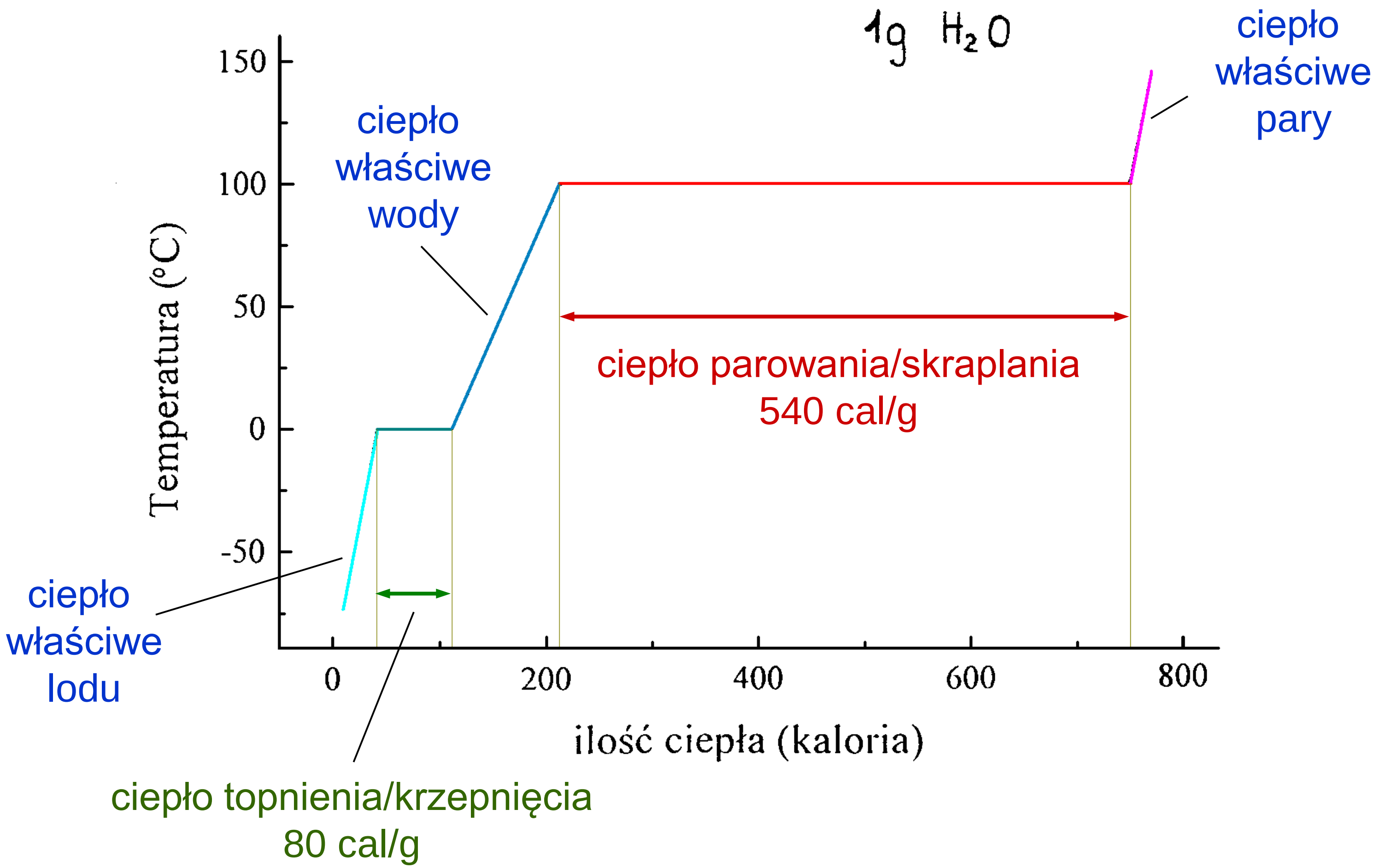


Energię konieczną do całkowitej przemiany 1 mola substancji przy stałym ciśnieniu nazywamy **molowym ciepłem (entalpią) przemiany fazowej**:

$$L_x = \frac{1}{n} Q_x \qquad [L] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}},$$

gdzie x określa o jaką przemianę chodzi.

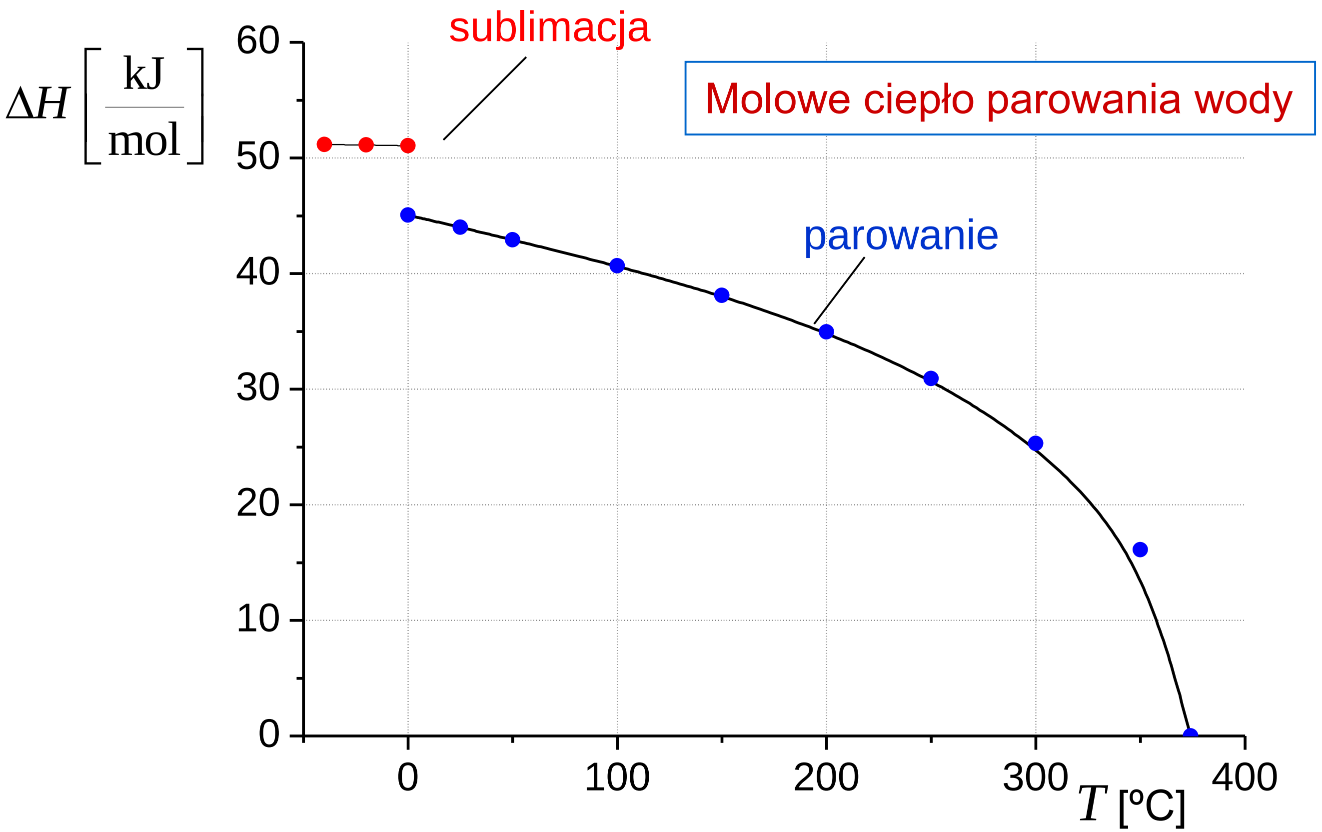
Ogrzewanie wody przy ciśnieniu normalnym



- chłodzenie przez parowanie
- wrzenie wody w czajniku

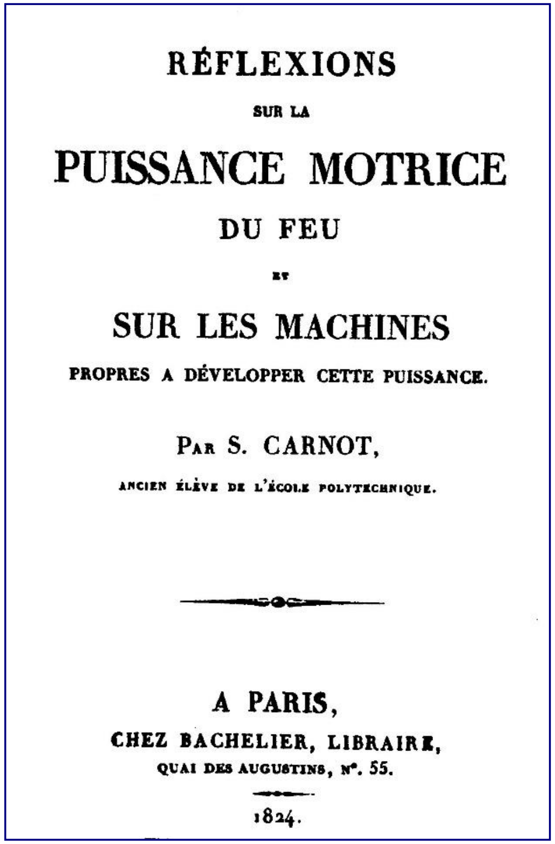
Ciepło parowania zależy od temperatury

Ciepło parowania zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i znika w temperaturze krytycznej (bo w punkcie krytycznym znika różnica między cieczą a parą).



wrzenie wody w niskim ciśnieniu

Silniki i maszyny cieplne, czyli o mocy poruszającej ognia


RÉFLEXIONS

SUR LA

PUISSANCE MOTRICE

DU FEU

ET

SUR LES MACHINES

PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,

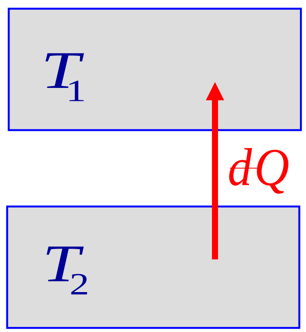
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,

QUAI DES AUGUSTINS, N°. 55.

1824.


Sadi Carnot (1796-1832)

Rozważmy dwa zbiorniki ciepła nieco różniące się temperaturą tworzące układ izolowany.



$T_1 > T_2$

Załóżmy, że mała porcja ciepła $\text{đ}Q$ przepływa ze zbiornika chłodniejszego do gorętszego.

Zmiana entropii całego układu:

$$dS = \frac{\text{đ}Q}{T_1} - \frac{\text{đ}Q}{T_2} = \text{đ}Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \text{đ}Q\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) < 0$$

W rzeczywistości ciepło przepływa z ciała cieplejszego do zimniejszego i mamy wtedy: $dS > 0$. Oznacza to, że spontaniczny przepływ ciepła jest nieodwracalny!

Jeśli w jakimś układzie izolowanym zachodzi proces odwracalny, to zmiana entropii nie może być dodatnia ($dS > 0$), bo odwracając ten proces mielibyśmy $dS < 0$, co byłoby sprzeczne z II zasadą.

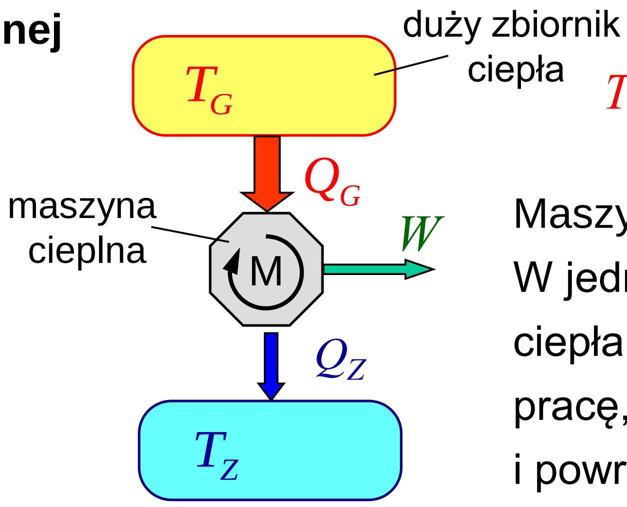
- Przypominamy sobie, że dla procesów odwracalnych musi zachodzić $dS = 0$.

„...o mocy poruszającej ognia...”

W swej rozprawie Sadi Carnot rozważa w jaki sposób z ciepła można uzyskać pracę. Punktem wyjścia są maszyny parowe, ale Carnot dostrzega istotę rzeczy i formułuje abstrakcyjny, uniwersalny model maszyny cieplnej, który ujawnia fundamentalną granicę dla wytwarzania pracy z ciepła.

- Wytworzenie pracy jest możliwe tylko wtedy, gdy występuje <u>różnica temperatur:</u> „*Wytwarzanie mocy poruszającej [...] nie jest więc spowodowane zużyciem cieplika, lecz jego przejściem od ciała gorętszego do zimniejszego*...”

Model maszyny cieplnej

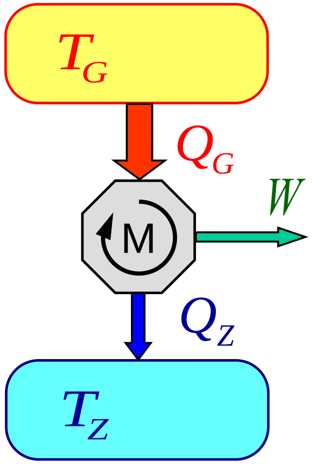


$T_G > T_Z$

Maszyna pracuje **cyklicznie**.
W jednym cyklu pobiera pewną ilość ciepła z grzejnika, wykonuje pewną pracę, oddaje ciepło do chłodnicy i powraca do stanu początkowego

Maszyny cieplne

Rozważaliśmy maszynę cieplną działającą jako silnik:



$$Q_G = W + Q_Z$$

Zdefiniowaliśmy **sprawność silnika cieplnego** :

$$\eta_S = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{W}{Q_G}$$

ale ponieważ $W = Q_G - Q_Z$

$$\Rightarrow \quad \eta_S = \frac{Q_G - Q_Z}{Q_G} = 1 - \frac{Q_Z}{Q_G} \leq 1 - \frac{T_Z}{T_G}$$

$$\eta_S \leq \frac{T_G - T_Z}{T_G}$$

- Silnik o maksymalnej sprawności działa w odwracalnym cyklu Carnota.

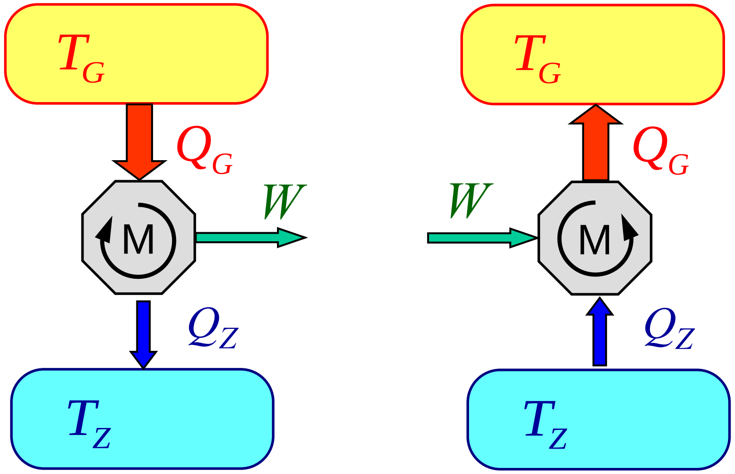
Przykład: gdy T_G =373 K, T_Z = 273 K, to $\eta_S \leq \frac{100}{373} = 0.27$

- Kiedy maszyna będzie pracować najbardziej wydajnie? Wtedy gdy nie będzie strat. Każde wyrównanie temperatur bez wykonania pracy jest stratą. Warunkiem na maksymalna sprawność jest więc aby:

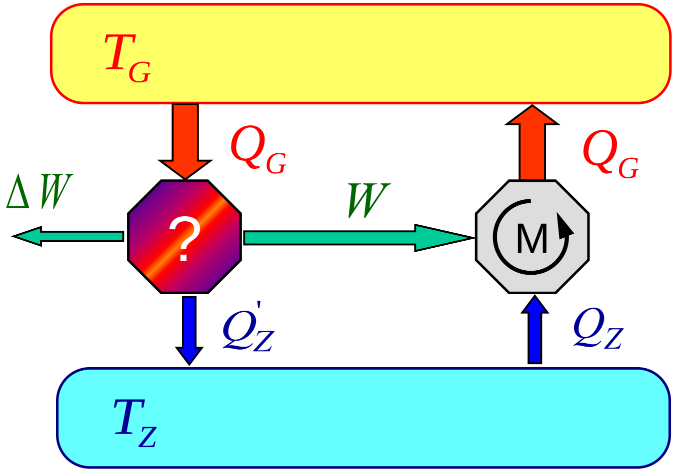
  „...w ciałach wykorzystanych do otrzymywania mocy poruszającej nie zachodziła żadna zmiana temperatury, która nie wynikałaby ze zmiany objętości. ”

→ Przepływ ciepła między ciałami musi zatem zachodzić przy minimalnych różnicach temperatur (aby nie powstała zmiana temperatury w wyniku przepływu ciepła) . Oznacza to konieczność aby procesy były kwazistatyczne, a więc odwracalne!

Maszyna odwracalna



- Maszyna odwracalna ma maksymalną sprawność. Aby to wykazać, załóżmy, że istnieje maszyna, działająca w tych samych warunkach i wytwarzająca więcej pracy niż odwracalna.



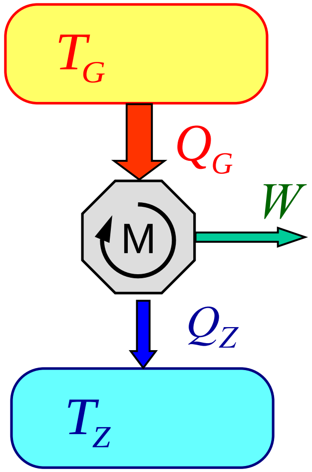
→ Ale to jest niemożliwe! „...*byłby to nie tylko ruch wieczny, lecz także nieograniczone stwarzanie mocy poruszającej bez zużywania cieplika, czy jakiegokolwiek innego czynnika*”.

→ Co więcej, to samo rozumowanie prowadzi do wniosku, że każda maszyna odwracalna musi mieć taką samą sprawność.

- Wynika z tego, że sprawność odwracalnej maszyny nie może zależeć od jej konstrukcji i od użytego czynnika roboczego! W tym idealnym przypadku: *„Siła poruszająca ciepła jest niezależna od środka wykorzystanego do jej wytworzenia; jej ilość jest ustalona jedynie przez temperatury ciał, między którymi odbywa się jej wytwarzanie..."*

➔ W dzisiejszym języku i przy zastosowaniu I zasady możemy to wyrazić następująco. Definiujemy **sprawność silnika cieplnego** :

$$\eta_S = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{W}{Q_G}$$



ale wiemy, że: $Q_G = W + Q_Z$, $\Longrightarrow$ $W = Q_G - Q_Z$

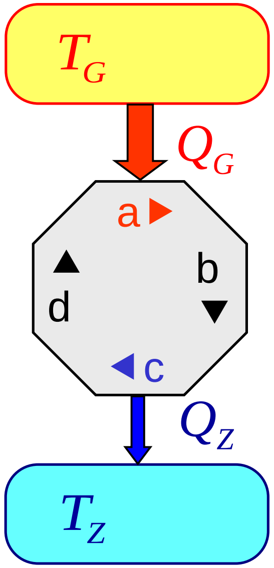
czyli: $\eta_S = \dfrac{Q_G - Q_Z}{Q_G} = 1 - \dfrac{Q_Z}{Q_G}$

$$\boxed{\frac{Q_Z}{Q_G} = f(T_G, T_Z)}$$ (**twierdzenie Carnota**)

Sadi Carnot at the age of 34.

Émile Clapeyron (1799-1864)

➔ W silniku muszą zachodzić tylko procesy odwracalne. Przepływ ciepła ze zbiornika do gazu musi zachodzić przy infinitezymalnej różnicy temperatur, a zmiana temperatury gazu może się wiązać tylko ze zmianą objętości.



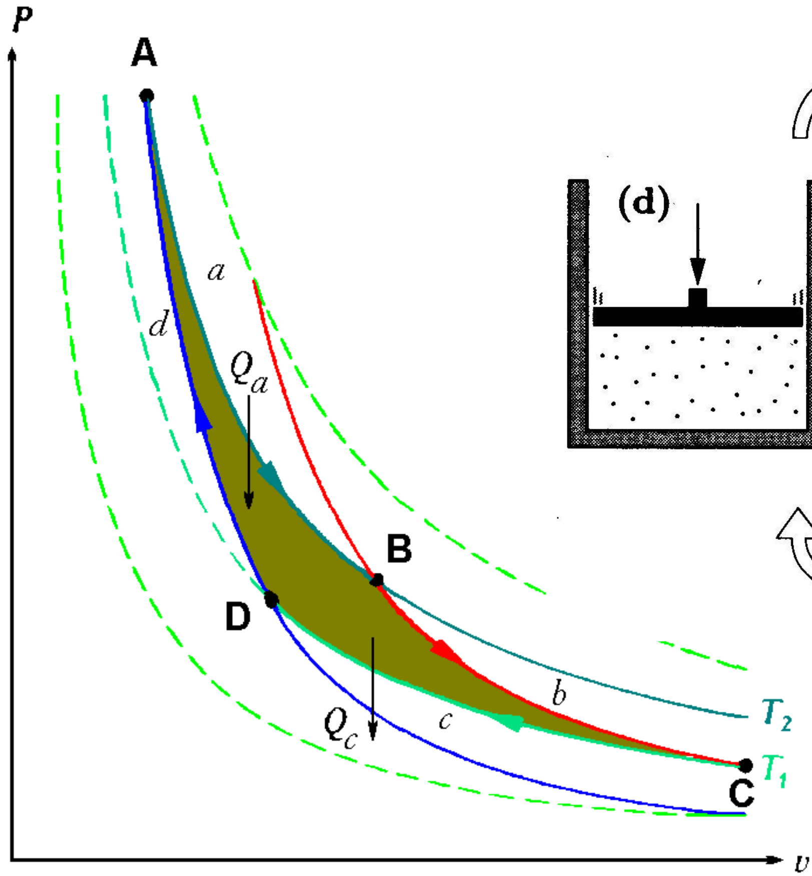
a) Gaz roboczy pobiera ciepło ze zbiornika o temperaturze T_G .
Temperatura gazu powinna być (prawie) równa T_G
➔ przemiana izotermiczna.

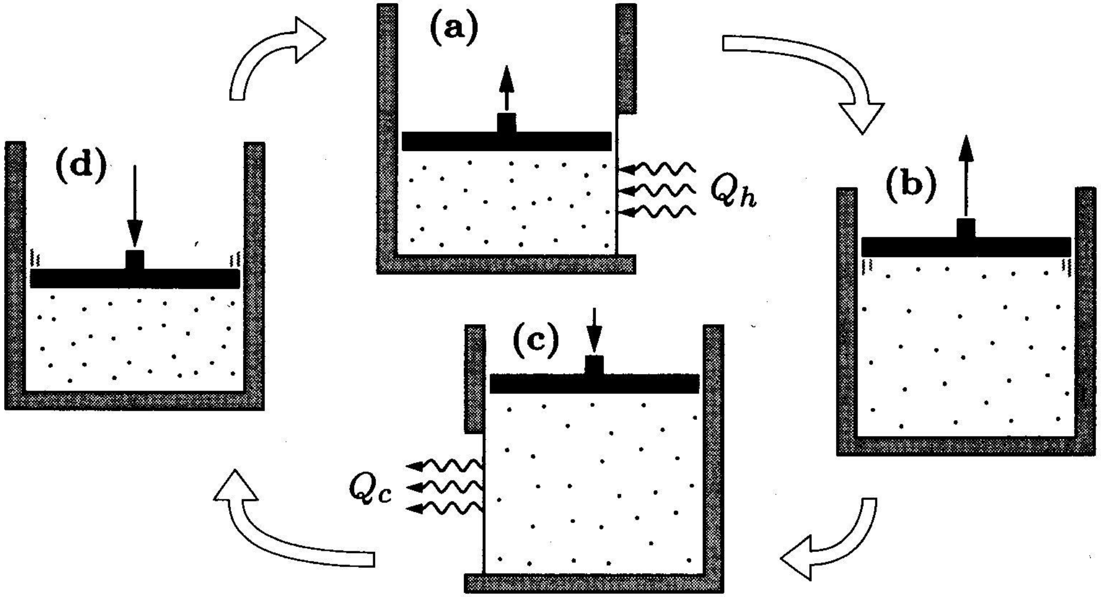
b) Gaz musi ochłodzić się (prawie) do temperatury T_Z , ale
bez żadnej wymiany ciepła
➔ przemiana adiabatyczna.

c) Gaz oddaje ciepło do zbiornika o temperaturze T_Z
pozostając w temperaturze gazu (prawie) równej T_Z
➔ przemiana izotermiczna.

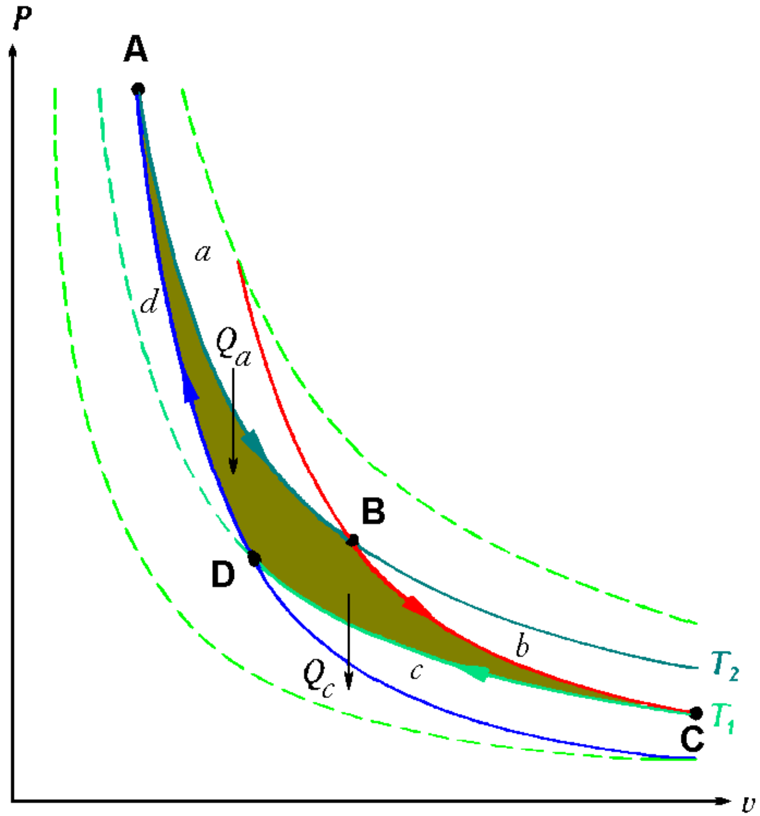
d) Gaz ogrzewa się (prawie) do temperatury T_G , ale
bez żadnej wymiany ciepła
➔ przemiana adiabatyczna.

Cykl Carnota dla gazu doskonałego





Realizacja cyklu Carnota



a) przemiana izotermiczna w temp. T_G

$$Q_G = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p\,dV = nRT_G \ln\frac{V_B}{V_A}$$

b) przemiana adiabatyczna $T_G \rightarrow T_Z$

$$T_G V_B^{\gamma-1} = T_Z V_C^{\gamma-1}$$

c) przemiana izotermiczna w temp. T_Z

$$Q_Z = W_{DC} = \int_{V_D}^{V_C} p\,dV = nRT_Z \ln\frac{V_C}{V_D}$$

d) przemiana adiabatyczna $T_Z \rightarrow T_G$

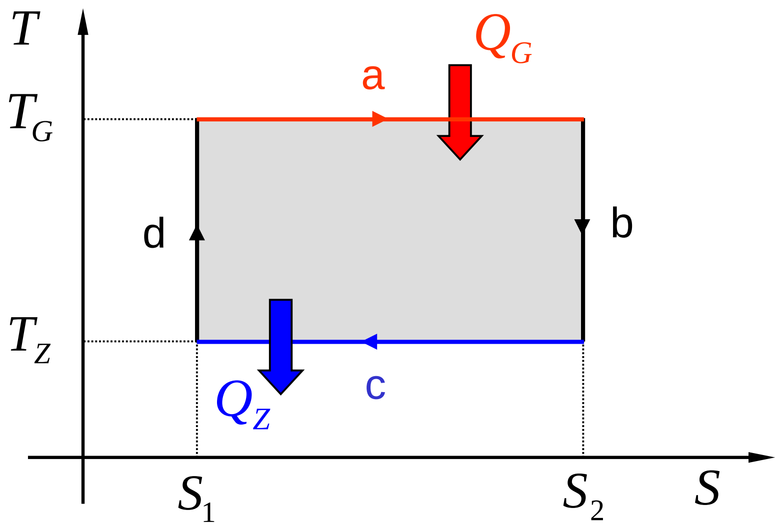
$$T_G V_A^{\gamma-1} = T_Z V_D^{\gamma-1}$$

Dzieląc stronami r-nia b) i d) dostajemy $\dfrac{V_B}{V_A} = \dfrac{V_C}{V_D}$

Obliczamy: $\dfrac{\tilde{T}_G}{\tilde{T}_Z} = \dfrac{Q_G}{Q_Z} = \dfrac{T_G \ln(V_B/V_A)}{T_Z \ln(V_C/V_D)} = \dfrac{T_G}{T_Z}$ co dowodzi, że $\boxed{\tilde{T} = g(T) = T}$

Silnik o maksymalnej sprawności

czyli cykl Carnota na wykresie T, S



Praca wykonana w pełnym cyklu:

$$W = Q_G - Q_Z$$
$$= T_G(S_2 - S_1) - T_Z(S_2 - S_1)$$
$$= (T_G - T_Z)(S_2 - S_1)$$

równa się polu powierzchni cyklu!

a) proces izotermiczny w temperaturze T_G,
gaz roboczy pobiera ciepło:

$$Q_G = T_G(S_2 - S_1)$$

b) proces adiabatyczny, ochłodzenie do temperatury T_Z

c) proces izotermiczny w temperaturze T_Z,
gaz oddaje ciepło:

$$Q_Z = T_Z(S_2 - S_1)$$

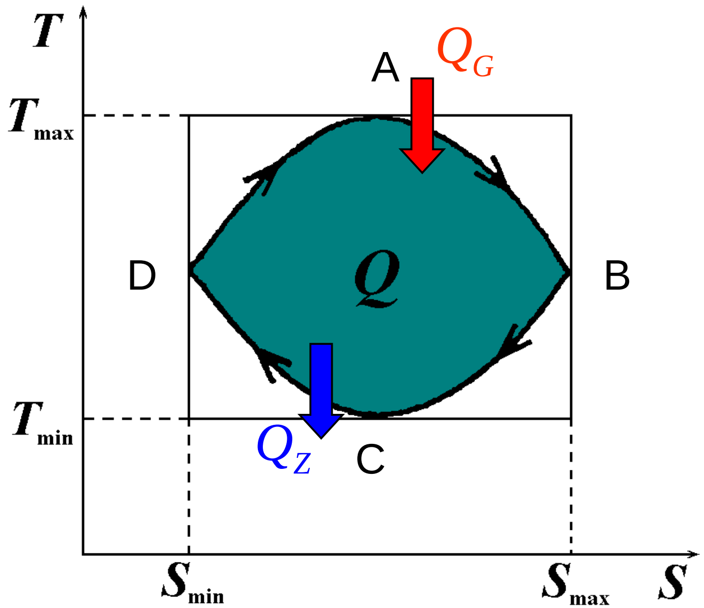
d) proces adiabatyczny, ogrzanie do temperatury T_G

Widać, że $\dfrac{Q_Z}{Q_G} = \dfrac{T_Z}{T_G}$

$$\eta_S = 1 - \frac{Q_Z}{Q_G} = 1 - \frac{T_Z}{T_G}$$

- Analiza cyklu Carnota i wnioski jakie wyciągnęliśmy nie zależą od substancji roboczej, ani od konstrukcji silnika !

O tym, że cykl Carnota ma największą możliwą sprawność ze wszystkich silników pracujących między skrajnymi temperaturami T_G i T_Z można się przekonać poprzez analizę geometryczną.



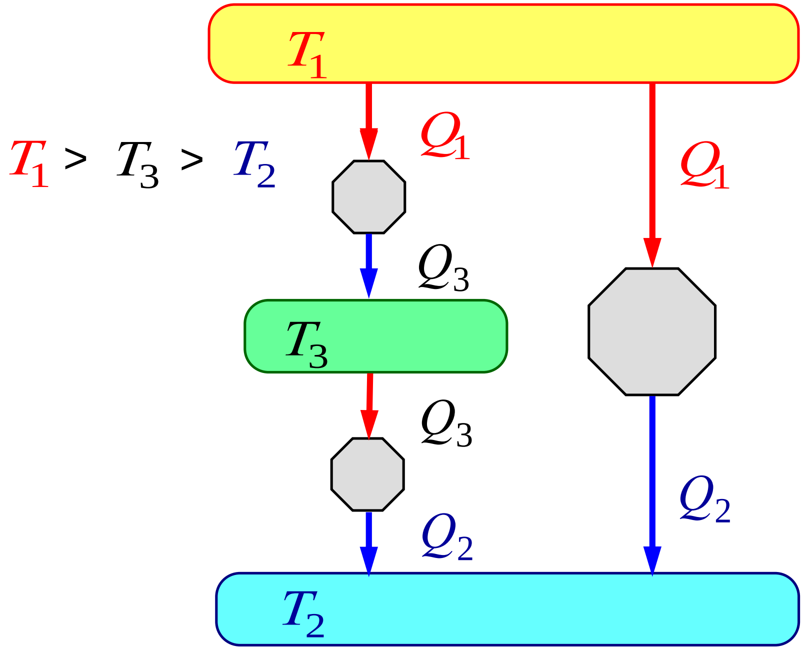
Dla dowolnego cyklu ograniczonego przez temperaturę maksymalną i minimalną, ciepło pobrane jest nie większe, a ciepło oddane jest nie mniejsze niż w cyklu Carnota

$$\eta_S = 1 - \frac{Q_Z}{Q_G}$$

Bezwzględna skala temperatury

Kelvin zauważył, że twierdzenie Carnota pozwala zdefiniować temperaturę bezwzględną niezależnie od własności jakiejkolwiek substancji i czynnika termometrycznego.

Rozważmy następujący układ silników, z użyciem trzeciego źródła ciepła (gdzie temperatury określone są w jakiejś skali empirycznej):



Na mocy twierdzenia Carnota mamy:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

$$\frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_3, T_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2) \qquad \frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3) \qquad \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_3, T_2)$$

Mamy więc: $f(T_3, T_2) = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{Q_2/Q_1}{Q_3/Q_1} = \frac{f(T_1, T_2)}{f(T_1, T_3)} = \frac{g(T_2)}{g(T_3)}$,

gdzie *g*(*T*) jest jakąś inną funkcją już tylko jednego argumentu.

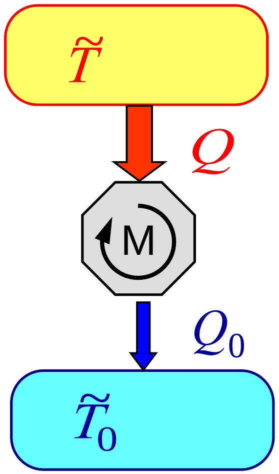
Możemy teraz arbitralnie <u>zdefiniować</u> temperaturę bezwzględną jako po prostu wartość funkcji *g* :

$$\tilde{T} = g(T) \longrightarrow \frac{\tilde{T}_1}{\tilde{T}_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Wybieramy dowolny punkt stały przypisując mu temperaturę $\tilde{T}_0$

Temperaturę dowolnego ciała wyznaczamy mierząc ciepła pobierane i oddawane przez silnik odwracalny działający między tymi dwiema temperaturami.

$$\boxed{\tilde{T} = \tilde{T}_0 \frac{Q}{Q_0}}$$



Czynnikiem termometrycznym jest tu ciepło wymienione przez doskonały odwracalny silnik. Nie zależy ono od konstrukcji silnika i czynnika roboczego!

Uwaga! Nie wiemy jeszcze wcale jak temperatura bezwzględna $\tilde{T}$ wiąże się z przyjętą wcześniej temperaturą empiryczną T, czyli jaka jest postać funkcji g.

Aby to ustalić, musimy zbadać działanie konkretnego silnika odwracalnego z czynnikiem roboczym, dla którego określiliśmy temperaturę empiryczną. Poprzednio (wykład #2) definiowaliśmy empiryczną temperaturę bezwzględną w oparciu o termometr gazowy działający w granicy gazu doskonałego.

$$\boxed{T[\mathrm{K}] = 273.16 \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)}$$

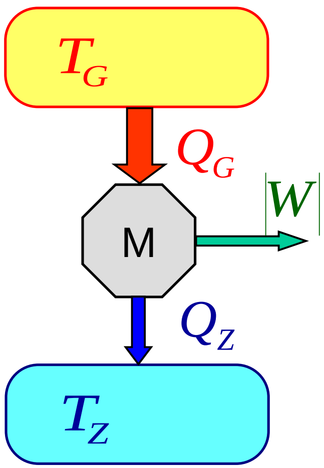
W granicy $p \to 0 \Rightarrow pV = nRT$

➔ Musimy zatem zbudować odwracalny silnik na gaz doskonały według przepisu Carnota.

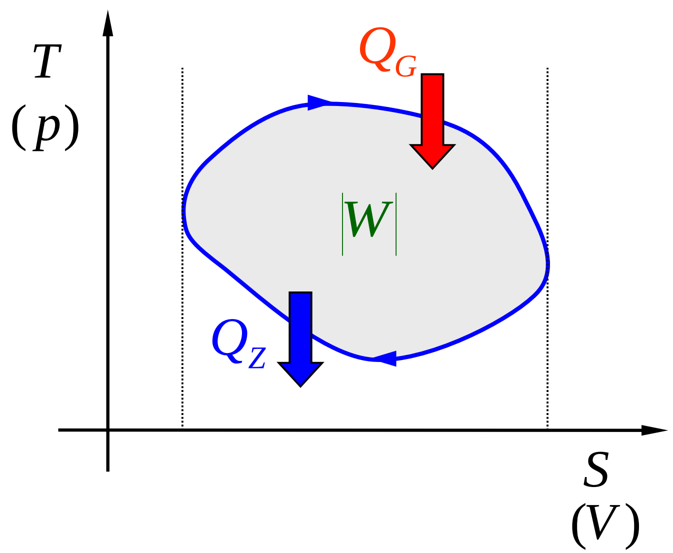
Inne maszyny: chłodziarka i pompa cieplna

Dowolna pętla na płaszczyźnie p,V (lub T,S) reprezentuje pewną maszynę cieplną pracującą w cyklu odwracalnym. Cykl taki może być obiegany w dwóch kierunkach.

↻ Jeśli obiegamy go zgodnie z ruchem wskazówek zegara, mamy **silnik cieplny**, czyli maszynę, która wykonuje pracę nad otoczeniem.



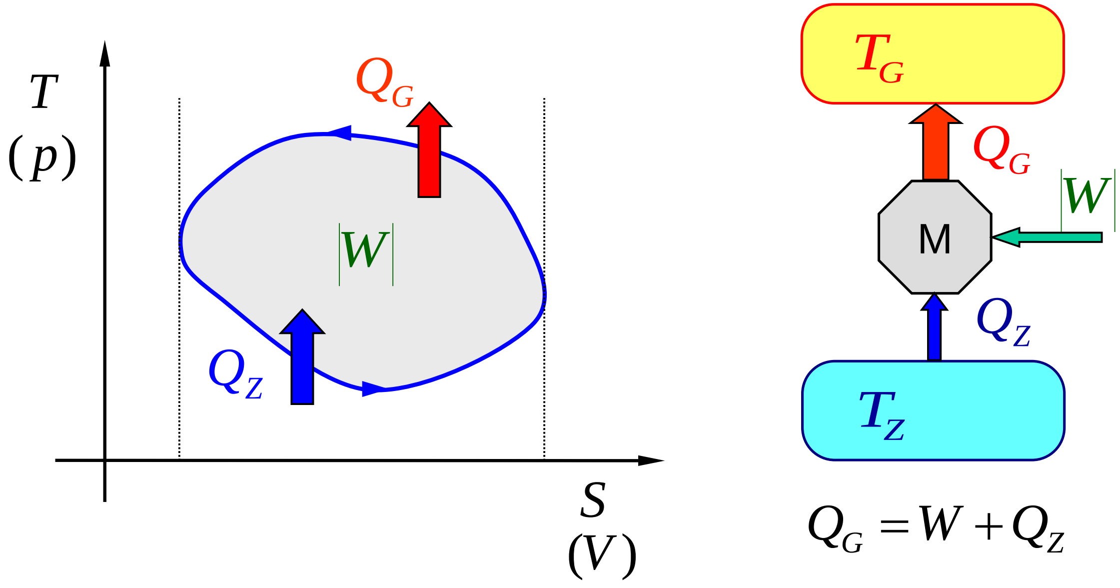
$$Q_G = W + Q_Z$$



Inne maszyny: chłodziarka i pompa cieplna

Dowolna pętla na płaszczyźnie *p,V* (lub *T,S*) reprezentuje pewną maszynę cieplną pracującą w cyklu odwracalnym. Cykl taki może być obiegany w dwóch kierunkach.

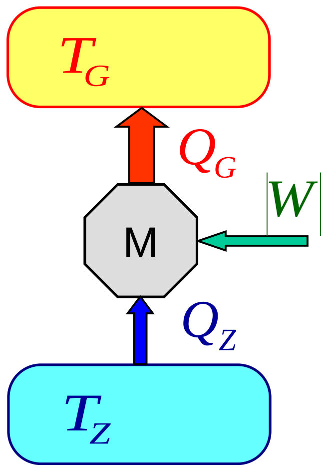
↻ Jeśli obiegamy go zgodnie z ruchem wskazówek zegara, mamy **silnik cieplny**, czyli maszynę, która wykonuje pracę nad otoczeniem.



$$Q_G = W + Q_Z$$

↺ Jeśli zaś poruszamy się w przeciwnym kierunku, otrzymujemy **chłodziarkę** lub **pompę cieplną**, czyli maszyny, które zasilane pracą sił zewnętrznych przenoszą ciepło z ciała zimniejszego do cieplejszego.

Sprawność chłodziarki (lodówki) definiujemy analogicznie do silnika:



$$Q_G = W + Q_Z$$

$$\eta_L = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{Q_Z}{W} = \frac{Q_Z}{Q_G - Q_Z}$$ (**sprawność lodówki**)

Analiza zmian entropii całego układu, prowadzi do wniosku, że:

$$\frac{Q_G}{T_G} \geq \frac{Q_Z}{T_Z} \Longrightarrow \frac{Q_G}{Q_Z} \geq \frac{T_G}{T_Z}$$ (odwrotnie niż dla silnika!)

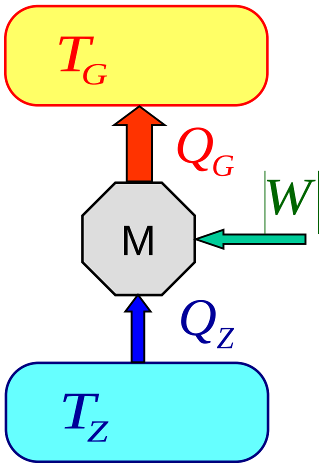
Wynika stąd, że $\eta_L = \dfrac{1}{Q_G/Q_Z - 1} \leq \dfrac{1}{T_G/T_Z - 1} = \dfrac{T_Z}{T_G - T_Z}$

<u>Uwaga</u>: Sprawność lodówki nie jest odwrotnością sprawności silnika!

➤ Lodówka o maksymalnej sprawności działa w odwracalnym cyklu Carnota.

Przykład: gdy T_G =373 K, T_Z = 273 K, to $\eta_L \leq \dfrac{273}{100} = 2.73$

Pompa cieplna pracuje tak samo jak lodówka, ale jej zadaniem nie jest oziębianie zbiornika o niższej temperaturze, lecz ogrzewanie zbiornika o wyższej temperaturze. Jej sprawność jest więc, naturalnie



$$Q_G = W + Q_Z$$

$$\eta_P = \frac{\text{zysk}}{\text{koszt}} \equiv \frac{Q_G}{W} = \frac{Q_G}{Q_G - Q_Z}$$

(sprawność pompy cieplnej)

Podobnie jak dla lodówki mamy

$$\frac{Q_G}{T_G} \geq \frac{Q_Z}{T_Z} \Longrightarrow \frac{Q_G}{Q_Z} \geq \frac{T_G}{T_Z}$$

z czego wynika, że $\eta_P = \dfrac{1}{1 - Q_Z/Q_G} \leq \dfrac{1}{1 - T_Z/T_G} = \dfrac{T_G}{T_G - T_Z}$

Sprawność pompy cieplnej jest odwrotnością sprawności silnika!

- Pompa cieplna o maksymalnej sprawności działa w odwracalnym cyklu Carnota.

Przykład: gdy T_G =373 K, T_Z = 273 K, to $\eta_L \leq \dfrac{373}{100} = 3.73$