Materiały do wykładu



# Fizyka w doświadczeniach

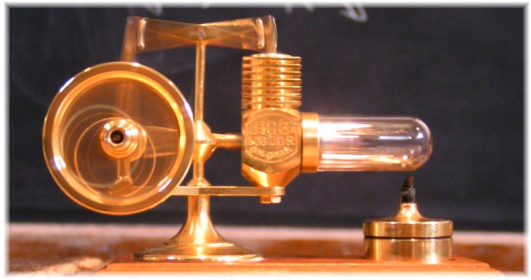
Krzysztof Korona

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

2010 - 2026

Materiały do celów dydaktycznych przeznaczone dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego,
Wykorzystanie ich w innych celach jest możliwe pod warunkiem uzyskania zgody autora.

## Wykład 5. Silniki cieplne



Rys. 5.1 Model silnika Stirlinga

### 5.1 Wstęp

Silnikiem nazywamy maszynę zamieniającą jakąś formę energii na pracę. Silnik cieplny uzyskuje pracę z ciepła. Energia cieplna jest rozproszona wśród cząsteczek i nie daje się w całości zamienić na pracę. Aby móc ją efektywnie wykorzystać, trzeba dobrze poznać prawa rządzące przemianami cieplnymi.

**Plan wykładu**

1. Wstęp
2. Ciśnienie gazu
3. Silniki i pompy cieplne
4. Para nasycona
5. Zjawiska odwracalne i nieodwracalne
6. Podsumowanie

## 5.2 Ciśnienie gazu

Jak pamiętamy z pierwszego wykładu, ciśnienie jest równe sile z jaką substancja płynna (ciecz lub gaz) działa na jednostkową powierzchnię.

**Pomiar ciśnienia atmosferycznego strzykawką**

**Przyrządy i materiały**

- strzykawka o możliwie dużej średnicy,
- korek,
- odważniki i drut do ich mocowania.

**Przebieg doświadczenia**

Strzykawkę ustawiamy w 1/3 objętości i zatykamy korkiem.

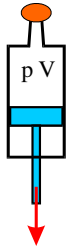
Naciskamy na tłok lub ciągniemy go z kontrolowaną siłą.

Mierzymy zależność pomiędzy objętością zamkniętej części strzykawki, a przyłożoną siłą.

Temperatura jest stała, więc możemy skorzystać z prawa Boyle'a-Mariotte'a:

$p \cdot V = \text{const.}$

Zatem iloczyn objętości i ciśnienia po przyłożeniu siły, $p_1V_1$, będzie równy iloczynowi objętości początkowej, $V_0$, i ciśnienia początkowego, $p_0$: $p_0V_0 = p_1V_1$.




Rys. 5.2 Zamknięta strzykawka z powietrzem.

Po przyłożeniu siły, F, do tłoka o powierzchni, S, ciśnienie zmniejsza się o F/S:

$$p_0V_0 = (p_0 - F/S)\cdot V_1 \qquad (5.1)$$

Po przekształceniu otrzymujemy ciśnienie atmosferyczne $p_0$:

$$p_0 = (F/S)\cdot V_1/(V_1 - V_0) \qquad (5.2)$$

Na przykład, dla danych zmierzonych na wykładzie otrzymaliśmy:



$F/S = 0{,}5$ kG/cm$^2$,
$V_1/(V_1-V_0) = 2$,
$p_0 = 1$ kG/cm$^2$,

Wynik ten jest bliski średniej wartości ciśnienia atmosferycznego wynoszącej trochę ponad 1 kG/cm$^2$.

**Zależność ciśnienia od wysokości (!)**

Zgodnie z tym, co zostało przedstawione na pierwszym wykładzie, pod wpływem słupa, $\Delta h$, płynu o ciężarze właściwym $\rho$, ciśnienie rośnie o $\Delta p = \rho\Delta h$. W cieczy $\rho$ jest stałe, praktycznie niezależne od ciśnienia. Jednak w przypadku gazu niższe warstwy są bardziej ściśnięte niż górne, czyli gęstsze, a więc $\rho$ zmienia się i zależność ciśnienia od wysokości jest bardziej skomplikowana.

Równanie Clapeyrona: $pV = nk_BT$, pozwala obliczyć ciężar właściwy gazu $\rho$. Jeżeli jedna cząsteczka gazu ma masę $\mu$, to n cząsteczek gazu, w polu grawitacyjnym o przyspieszeniu g waży $Q = \mu\cdot g\cdot n$ .

Zatem ciężar właściwy gazu wynosi:

$$\rho = \mu g\cdot n/V = \mu g\cdot p/k_BT, \qquad (5.3)$$

Widzimy więc, że ciężar właściwy jest proporcjonalny do ciśnienia:

$\rho = \alpha\cdot p$, gdzie współczynnik $\alpha = \mu\, g/k_BT$.

Tak więc, pod naciskiem słupa, $\Delta h$, gazu o ciężarze właściwym $\rho$, ciśnienie rośnie o:

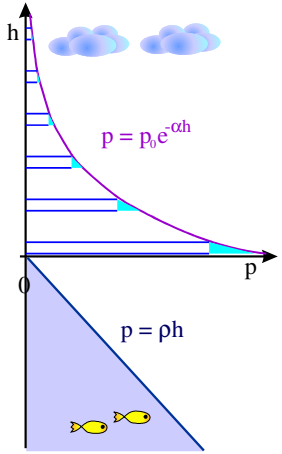
$$\Delta p = -\alpha\, p\, \Delta h \qquad (5.4)$$

Jeżeli prędkość zmiany jakiejś wielkości (tutaj $\Delta p/\Delta h$) jest proporcjonalna do tej wielkości (tutaj p) to wielkość ta jest opisana funkcją wykładniczą:

$$p = p_0\cdot\exp(-\alpha h) \qquad (5.5)$$

Wykres powyższej zależności wykładniczej przedstawiony jest w górnej części rysunku 5.3. W odróżnieniu, w cieczy $\rho$ jest stałe, praktycznie niezależne od ciśnienia, więc ciśnienie zmienia się liniowo

z głębokością. Ta zależność narysowana jest w dolnej części rys. 5.3.




Rys. 5.3 Zaleznosć ciśnienia od wysokości w powietrzu i w wodzie.

Z współczynnik $\alpha$ dla powietrza wynosi około 1/8 $km^{-1}$. Oznacza to, że na wysokości 8 km ciśnienie powinno być e razy mniejsze. W rzeczywistości ciśnienie maleje trochę szybciej ze względu na spadek temperatury z wysokością.

Współczynnik $\alpha$ zależy od masy cząsteczek gazu. Wysoko w górach powietrze jest czystsze, bo cząsteczki zanieczyszczeń mają większą masę niż cząsteczki powietrza, więc ich ciśnienie szybciej maleje z wysokością. Współczynnik $\alpha$ zależy też od przyspieszenia grawitacyjnego g. Na Marsie ciśnienie atmosferyczne spada wolniej, bo jest mniejsza grawitacja (= 38% ziemskiej). W efekcie gazy łatwo mogą uciec w przestrzeń kosmiczną i z tej przyczyny Mars ma znacznie



rzadszą atmosferę. Ciśnienie wynosi tam około 0,8% ziemskiego.

Rozwijając współczynnik $\alpha$ w równaniu (5.5) otrzymujemy wyrażenie $p_0 \cdot \exp(-\mu gh/k_B T)$. Zauważmy, że wyrażenie $\mu gh$ to energia potencjalna pojedynczej cząsteczki gazu, $E_P$. Zatem równanie (5.5) możemy zapisać także w postaci:

$$p = p_0 \exp(-E_P/k_B T). \qquad (5.6)$$

Funkcję wykładniczą można zapisać jako $\exp(\alpha x)$ lub $e^{\alpha x}$ ($e \approx 2{,}71828$). Funkcja wykładnicza charakteryzuje się tym, że jej prędkość wzrostu jest proporcjonalna do jej wartości. Wykorzystywana jest ona w wielu dziedzinach fizyki. Na przyszłych wykładach użyjemy jej jeszcze do opisu absorpcji światła, rozpadów promieniotwórczych i oporu półprzewodników. W termodynamice funkcja wykładnicza występuje także w opisie stygnięcia ciał.

**Stygnięcie**

W trakcie stygnięcia prędkość spadku temperatury jest proporcjonalna do temperatury ciała T (dokładniej, do różnicy T i temperatury otoczenia $T_P$). Czyli prędkość stygnięcia jest równa $-\alpha(T - T_P)$.

Taka proporcjonalność oznacza, że stygnięcie będzie opisane funkcją wykładniczą w postaci:

$$T(t) = T_0 \cdot \exp(-\alpha t) + T_P. \qquad (5.7)$$

Wprowadza się też wielkość $\tau = 1/\alpha$ zwaną czasem stygnięcia.

$$T(t) = T_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + T_P. \qquad (5.7a)$$

Podone równania opisują zależności czasowe w przypadku wielu zjawisk, w szczególnosci zjawisk występujących w skali atomów i cząsteczek.

## 5.3 Silniki i pompy cieplne

Z równania Clapeyrona: $pV = nk_BT$, widzimy, że ogrzewanie powoduje wzrost ciśnienia i objętości. Wynika z niego też, że ściskanie spowoduje wzrost temperatury. Czy to możliwe?

**Sprężanie adiabatyczne (!)**

**Przyrządy i materiały**
- mały cylinder zamknięty szczelnym tłokiem,
- watka.

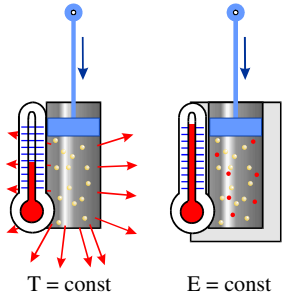
**Przebieg doświadczenia**

Cylinder wentylujemy i trochę ogrzewamy wykonując kilka ruchów pompką. Umieszczamy watkę na dnie cylindra. Gwałtownym ruchem ściskamy powietrze w cylindrze do bardzo małej objętości.
Watka zapala się.
Zapłon watki jest dowodem silnego wzrostu temperatury.
Zatem ściskanie może spowodować wzrost temperatury!

Na wykładzie wykorzystujemy do tego eksperymentu przezroczysty cylinder z dopasowanym tłokiem, jednak przy braku odpowiedniego cylindra możemy obserwować, jak zmienia się temperatura pompki rowerowej w trakcie pompowania koła. Gdy szybkimi ruchami pompujemy koło rowerowe zauważamy, że pompka rozgrzewa się. Spowodowane jest to wzrostem temperatury w trakcie sprężania powietrza.
W doświadczeniach tych (cylinder, pompka) zmieniały się objętość, ciśnienie i temperatura. Natomiast nie było wymiany ciepła z otoczeniem (na skutek izolacji i szybkiego przebiegu zjawisk). Tego typu przemianę gazową nazywamy przemianą adiabatyczną. Praca wykonana nad gazem pozostaje w nim jako jego energia wewnętrzna



(nie ma wymiany ciepła z otoczeniem). Oznacza to, że musi wystąpić wzrost temperatury przy sprężaniu, a spadek przy rozprężaniu gazu.




Rys. 5.4 Porównanie przemiany izotermicznej (wymiana ciepła prowadzi do stałej temperatury) i przemiany adiabatycznej.

**Przemiana adiabatyczna** występuje wtedy, gdy nie ma wymiany ciepła z otoczeniem. W takim przypadku, cała praca zamienia się na energię wewnętrzną albo cała zmiana energii wewnętrznej wykorzystywana jest na wykonanie pracy. Z tej przyczyny, przemiana adiabatyczna jest często wykorzystywana w cyklach pracy silników.

Poznaliśmy już różne metody zamiany energii na ciepło (uderzanie, tarcie, ściskanie). A jak można zamienić ciepło na użyteczną energię?

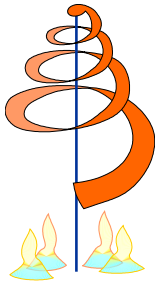
**Silniki cieplne**

**Silnik cieplny** to rodzaj maszyny zamieniającej energię cieplną na pracę.

**Zamiana ciepła świeczki na pracę** (!)

Spiralę wyciętą z cienkiej blaszki lub papieru wieszamy na pionowej osi (jak na rysunku obok). Ważne jest, aby turbina miała dobrze zrobione łożysko i była wyważona. Pod spiralą zapalamy świeczki.

- Ogrzane powietrze rozpręża się.
- Powietrze ma mniejszą gęstość od otaczającej atmosfery, więc unosi się do góry.
- Powietrze opływając turbinę wprawia ją w ruch.



Rys. 5.5 Silnik cieplny

**Wiatraczek na światło** (!)

Radiometr Crooksa ma kształt wiatraczka umieszczonego na pionowej osi w odpompowanej, szklanej bańce.

Jedna powierzchnia każdego pióra pomalowana jest na czarno, a druga jest srebrna.

Ponieważ ciemna powierzchnia lepiej pochłania światło, oświetlając wiatraczek, ogrzewamy ciemne powierzchnie piór silniej niż srebrne. Ciepła powierzchnia przekazuje cześć energii cząsteczkom gazu, nadając im większy pęd, co wprawia wiatraczek w ruch.

Wiatraczek zamienia energię cieplną transportowaną przez promieniowanie na energię mechaniczną.



Rys. 5.6 Silnik na światło

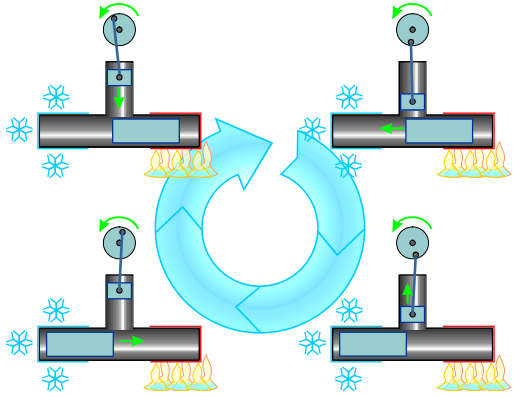


Należy uznać go zatem za silnik cieplny. Można nazwać go też "silnikiem świetlnym".

Energię promieniowa słonecznego można wykorzystywać w elektrowniach. Należy zadbać o to, aby ciepło uzyskane ze skupionego światła słonecznego jak najefektywniej wykorzystać do produkcji energii mechanicznej. W tym celu potrzebne są silniki o wysokiej sprawności. Obecnie pracują już tego typu elektrownie (np. elektrownia słoneczna Abengoa Solar w Algierii) wyposażone w silniki o wysokiej sprawności - silniki Stirlinga.

**Silnik Stirlinga** (!)

Silnik ten wynaleziony został przez Roberta Stirlinga w 1816 r. Składa się on z zamkniętej komory, w której porusza się tłok – wypornik (schemat przedstawiony na rysunku poniżej).



Rys. 5.7 Silnik Stirlinga

Lewy, górny – sprężanie  Prawy, górny - przepychanie

Prawy, dolny – praca  Lewy, dolny – przepychanie

Gaz pozostaje cały czas w komorze, a jedynie przepływa pomiędzy chłodnica a grzałką, zwiększając lub zmniejszając objętość. Do komory dołączony jest cylinder z tłokiem roboczym – wykonującym pracę.

Wypornik przepycha gaz roboczy pomiędzy chłodnicą a grzałką. W trakcie chłodzenia gaz kurczy się, w trakcie ogrzewania – rozszerza. Kurczący i rozprężający się gaz wprawia w ruch tłok roboczy.

**II zasada termodynamiki (!)**

Podstawowym prawem warunkującym zamianę ciepła na pracę (lub energię mechaniczną) jest II zasada dynamiki. Zasadę tę można sformułować na kilka równoważnych sposobów.

**Sformułowanie Clausiusa:**

Ciepło nie może samorzutnie przepływać od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej.

**Sformułowanie Kelvina:**

Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy.

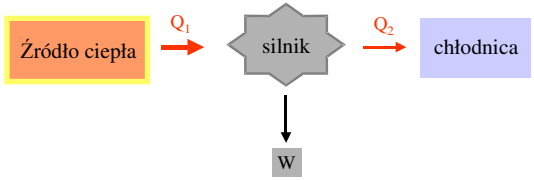
Silnik, który mógłby pobierać ciepło i zamieniać je w całości na pracę (a więc nie potrzebowałby chłodnicy) nazywamy **perpetuum mobile** drugiego rodzaju. Stąd kolejne sformułowanie II zasady termodynamiki:

Nie może istnieć **perpetuum mobile** drugiego rodzaju.



**Sprawność silnika**

Przepływ energii w silniku przedstawiony jest na rysunku poniżej:




Rys. 5.8 Przepływ energii w silniku.

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika że: $W = Q_1 - Q_2$.

Sprawność silnika obliczamy jako stosunek uzyskanej pracy użytecznej do pobranego ciepła.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < 1 \qquad (5.8)$$

Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że zawsze $\eta < 1$ ($\eta < 100\%$).

Rozważając idealny model silnika można wyprowadzić wzór Carnota, podający maksymalna możliwą sprawność:

$$\eta \le \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1, \qquad (5.9)$$

Swój wzór, Nicolas Carnot wyprowadził w 1824 roku w oparciu o błędną teorię cieplika, ale późniejsze prawidłowe obliczenia (Benoit Clapeyron 1830 r.) potwierdziły go.

Sprawność silników benzynowych wynosi kilkanaście procent, a silników Diesla do 30%. Sprawność profesjonalnych silników Stirlinga sięga 40%, a największe (2013 r.) mają moc 370 kW.

## Zamiana ciepła na energię elektryczną

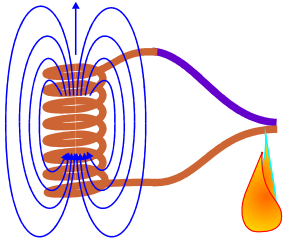
### Termopara z elektromagnesem (!)

**Przyrządy i materiały**

- Element wykonany z paramagnetyka i ciężarek.
- Termopara z grubego drutu.
  Termopara wykonana jest z grubego drutu, który stawia bardo mały opór, dzięki czemu małe napięcie wywołuje duży przepływ prądu. Kilka zwojów drutu jest nawinięte na rdzeń ferromagnetyczny.

**Przebieg doświadczenia**

Termopara składa się z dwóch rodzajów odpowiednio dobranych metali. Przewody połączone są w dwóch miejscach (złączach). Jeżeli jedno złącze będzie miało wyższą temperaturę niż drugie, to w termoparze popłynie prąd. Wykorzystujemy tu efekt termoelektryczny Seebecka.



Rys. 5.9 Termopara zasilająca elektromagnes dzięki różnicy temperatur.

Prąd może zasilać elektromagnes. Strumień elektronów (pobudzony przez strumień ciepła) jest tak duży, że elektromagnes jest w stanie



utrzymać duży ciężar. Sprawdzamy to, wieszając pod elektromagnesem przygotowany ciężarek.

### Silnik na ciekły azot

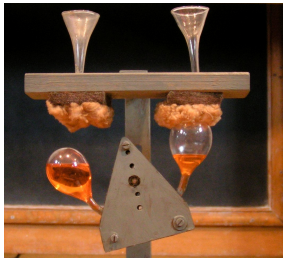
### Silnik na 'zimno' (!)

**Przyrządy i materiały**

- dwie bańki napełnione eterem, połączone rurką i zawieszone na osi,
- stojak z gniazdami do chłodzenia,
- ciekły azot.

**Przebieg doświadczenia**

Polewamy watę w gniazdach azotem. Bańka, która dotyka do gniazda chłodzi się. Do schłodzonej bańki wciągany jest eter, co sprawia, że bańka opada. Druga bańka, opróżniona z cieczy unosi się i dotyka do gniazda chłodzącego.



Rys. 5.10 Silnik pracujący dzięki chłodzeniu.

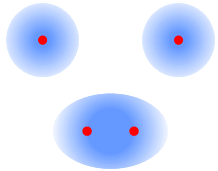
Po zmianie ustawienia druga bańka chłodzi się i ona z kolei opada zamykając cykl pracy.

Silnika ten działa dzięki chłodzeniu, bez widocznego źródła ciepła.

Źródłem ciepła jest całe otoczenie.

**Energia chemiczna**

Atomy składają się z dodatnio naładowanych jąder i ujemnie naładowanych elektronów. Ponieważ ładunki o przeciwnych znakach przyciągają się, atomy także przyciągają się. Gdy znajdą się blisko, wiążą się w cząsteczki chemiczne, uwalniając energię.



Rys. 5.11 Atomy łączą się w pary.

Typowa energia wiązania, $E_B$, jest rzędu kilku eV. Energia chemiczna jest zatem formą energii elektronów.

Energia termiczna, $k_BT$, to w temperaturze pokojowej 0,026 eV, a więc jest znacznie niższa od typowej energii chemicznej (inaczej związki chemiczne byłyby niestabilne).

Jeżeli przereaguje 1 mol cząsteczek, to uzyskamy energię równą molowemu ciepłu reakcji:

$$Q_C = N_A \cdot E_B, \qquad (5.10)$$

($N_A$ liczba Avogadra = $6{,}022 \cdot 10^{23}$ /mol.)

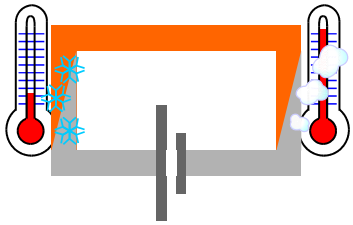
Przykłady energii chemicznej:

| | | |
|---|---|---|
| $H + H \rightarrow H_2$ | 4,48 eV, | 432 kJ/mol, |
| $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$ | | 286 kJ/mol, |
| $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ (TNT) | | 885 kJ/mol, |
| cukier $C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2$ | | 5438 kJ/mol, |

1 eV to energia elektronu w potencjale 1 V.
1 kJ odpowiada podniesieniu 100 kg na wysokość 1 m.



**Efekt termoelektryczny (efekt Peltier)**

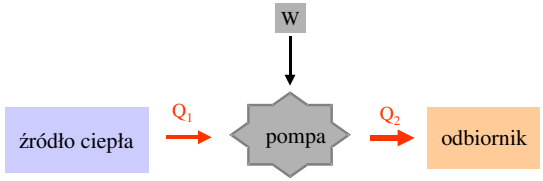


Rys. 5.12 Przenoszenie ciepła przez prąd elektryczny.

Efekt termoelektryczny Peltier czyli chłodzenie przez przepływ prądu, możemy prześledzić, na przykład, przepuszczając prąd przez płytkę Peltier używaną do chłodzenia procesorów. Płytka z jednej strony rozgrzewa się, z drugiej chłodzi, co można wyczuć palcem lub zmierzyć termometrem.

Efekt termoelektryczny pokazuje, że ciepło możemy przenosić od ciała zimniejszego do cieplejszego, ale kosztem wykonania pewnej pracy. Płytka Peltier jest przykładem pompy cieplnej.

**Pompy cieplne (!)**




Rys. 5.13 Przepływy ciepła w pompie cieplnej.

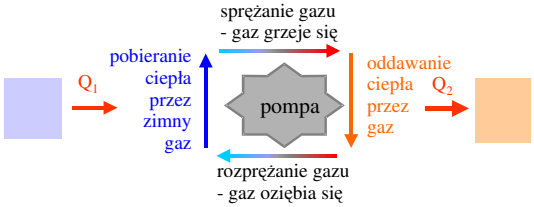
Pompami cieplnymi są, na przykład, lodówki i urządzenia do klimatyzacji.

Pompy cieplne mogą służyć też do ogrzewania. Sprawność pompy cieplnej to stosunek dostarczonego ciepła do włożonej pracy.

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_1 + W}{W} > 1 \qquad (5.11)$$

W prawidłowo skonstruowanym urządzeniu, energia zużyta na przepompowanie ciepła dodaje się do tego ciepła, a więc w efekcie dostaniemy więcej energii niż włożyliśmy. Stąd sprawność pompy musi wynosić ponad 100%. Energia potrzebna do przepompowania ciepła zależy od względnej różnicy temperatur ΔT/T. W naszych warunkach klimatycznych sprawność pompy może wynosić nawet kilkadziesiąt razy (kilka tysięcy procent). Zatem pompy cieplne mogą tanio ogrzewać pomieszczenia.

**Lodówka**




Rys. 5.14 Cykl pracy lodówki

Lodówka też jest rodzajem pompy cieplnej. Lodówka chłodzi swoje wnętrze wypompowując z niego ciepło, ale ogrzewa pomieszczenie, w którym pracuje.



## 5.4 Para nasycona

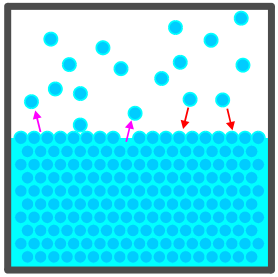
**Gotowanie wody pod kloszem próżniowym (!)**

**Przyrządy i materiały**
- pompa próżniowa,
- szczelne naczynie – komora próżniowa
- woda.

**Przebieg doświadczenia**

Do komory próżniowej wstawiamy naczynie z niewielką ilością wody i zaczynamy pompować.
Obserwujemy, że po obniżeniu ciśnienia, woda zaczyna wrzeć mimo, że jej temperatura jest niższa od 100°C.

Wrzenie powoduje ochłodzenie odparowywanej cieczy. Po pewnym czasie temperatura wody spada do zera i woda zamarza. Co można zaobserwować w eksperymencie przeprowadzonym na wykładzie.



Rys. 5.15 Ciecz jest w równowadze z parą, gdy tyle samo cząsteczek ucieka i wraca do cieczy.

**Parę** określamy jako **nasyconą**, gdy znajduje się w równowadze z cieczą. Należy przez to rozumieć, że tyle samo cząsteczek ucieka i wraca do cieczy.
Woda w każdej temperaturze równocześnie paruje i skrapla się. Jednak w zależności od warunków przeważa albo parowanie albo skraplanie. W pewnych warunkach, gdy para ma odpowiednie ciśnienie dla danej

temperatury, oba procesy mogą być w równowadze, czyli tyle samo wody paruje, ile skrapla się pary. W takiej sytuacji, gdy para jest w równowadze z cieczą, mówimy o parze nasyconej.
O równowadze para-ciecz na powierzchni cieczy decyduje ciśnienie samej pary, a nie całkowite ciśnienie powietrza, które zazwyczaj jest znacznie większe. Gdy całkowite ciśnienie działające na ciecz jest zbyt niskie, wtedy ciecz przechodzi w gaz także wewnątrz objętości, czyli wrze.

### Ciśnienie pary nasyconej (!)

Okazuje się, że ciśnienie pary nasyconej, $p_S$, bardzo szybko (wykładniczo) zmienia się z temperaturą. Opisująca je zależność jest bardzo podobna do zależności ciśnienia od energii w polu grawitacyjnym (5.6). Zamiast energii grawitacyjnej we wzorze występuje energia związana z parowaniem:

$$p_S(T) = p_{S0}\exp\left(\frac{-H_P}{k_B T}\right) \qquad (5.12)$$

$H_P$ - entalpia parowania (zwana też ciepłem parowania).
Porównajmy dwie zależności: zmianę ciśnienia przy zmianie temperatury (przemianę izochoryczną) i zmianę ciśnienia pary nasyconej.
Prawo Charlesa mówi, że: p = T·const. Możemy obliczyć, że zmiana temperatury gazu od 100°C do 20°C, czyli od 373 do 293 K powoduje spadek ciśnienia z 1 atm do 0,78 atm.
Natomiast zmiana temperatury pary wodnej od 100°C do 20°C powoduje spadek ciśnienia z 1 atm do 0,02 atm. A zatem ciśnienie pary wodnej maleje 50 razy, a więc znacznie bardziej niż w przemianie izochorycznej.
Aby przekonać się o gwałtowności zmian możemy zbadać reakcję wypełnionej parą wodną puszki na gwałtowną zmianę temperatury.

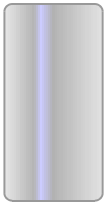


### Zgniatanie puszki

**Przyrządy i materiały**
- pusta, aluminiowa puszka po napoju 0,5 *l* lub 0,33 *l*,
- palnik,
- miska z wodą.

**Przebieg doświadczenia**

Do puszki nalewamy kilka łyżek wody, a następnie grzejemy ją palnikiem. Pozwalamy się wodzie gotować intensywnie przez około minutę, tak aby para wodna wypchnęła z puszki całe powietrze. W tej sytuacji puszka wypełniona jest tylko parą wodną.
W pewnym momencie szybkim ruchem wkładamy puszkę do wody otworem do dołu. Woda bardzo szybko chłodzi puszkę, a jednocześnie stanowi chwilowy korek uniemożliwiający wtargnięcie powietrza do środka. Ciśnienie w puszce spada i puszka zostaje zgnieciona zewnętrznym ciśnieniem.



Rys. 5.16A Przed schłodzeniem



Rys. 5.16B Po schłodzeniu

### Wilgotność

Wilgotność względna to stosunek ciśnienia pary wodnej do ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze.

$$w = \frac{p}{p_S} \qquad (5.13)$$

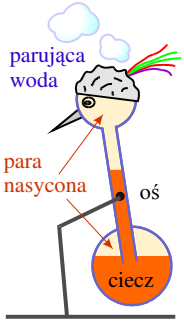
Wilgotność względna nie może przekroczyć 100%. Gdy wilgotność osiąga 100% para zaczyna się skraplać – powstaje mgła, deszcz lub krople wody na powierzchni naczynia. Wilgotność względna określa, jak szybko woda paruje oraz jak szybko schną wilgotne przedmioty. Ma to duże znaczenie zarówno dla roślin jak i innych organizmów lądowych.

Z powodu szybkich zmian ciśnienia pary nasyconej, wilgotność względna bardzo silnie zależy od temperatury.

**Ptak – silnik na parę nasyconą** (!)

Przykładem silnika cieplnego wykorzystującego parowanie jest zabawka "ptaszek pijący wodę". Ptaszek ma tułów i główkę zrobione ze szklanych baniek wypełnionych eterem lub inną łatwo parującą cieczą.

Całość zawieszona jest na osi tak, że łatwo może się przechylać.




Rys. 5.17 Szklany ptak pijący wodę.



Główkę polewamy wodą. Woda parując chłodzi górną bańkę. Do schłodzonej bańki wciągany jest eter, co sprawia, że ptaszek przychyla się. Na skutek pochylenia, rurka łącząca obie bańki wynurza się nad powierzchnię cieczy, umożliwiając przepływ gazu. Ciśnienia w bańkach wyrównują się i ptaszek prostuje się. Rurka z powrotem zanurza się w cieczy, para w górnej bańce znowu skrapla się, obniżając ciśnienie i cykl powtarza się.

Silnika ten działa, bez widocznego źródła ciepła.

Energia jednak dopływa z toczenia. Aby to sprawdzić przykrywamy ptaszka kloszem.



Rys. 5.18 Ptak pije wodę: para nasycona

Po pewnym czasie po przykryciu kloszem ptaszek zatrzymuje się. Dzieje się tak, bo parująca woda zwiększa wilgotność powietrza pod kloszem. Zbyt duża wilgotność hamuje parowanie i nie pozwala ochłodzić głowy ptaszka. Tymczasem do zamiany ciepła na pracę potrzebna jest różnica temperatur. Para nasycona przestaje się skraplać w główce ptaszka, ciecz nie jest podciągana i ruch ustaje.

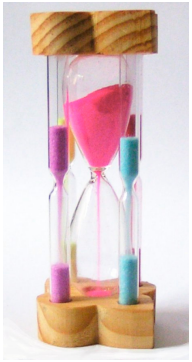
## 5.5 Zjawiska odwracalne i nieodwracalne

Równania mechaniki (i elektrodynamiki też) są symetryczne względem kierunku czasu. Na przykład, film z zarejestrowanym ruchem wahadła, czy piłki odbijającej się od ściany może być puszczony do tyłu i nikt nie zauważy różnicy.

Proste procesy mechaniczne są w oczywisty sposób odwracalne. Na przykład, wahadło wykonuje ruch, który jest doskonale odwracalny. Ruch wahadła jest symetryczny w czasie.

Także bardziej złożone procesy mogą być odwracalne. Warunkiem jest, aby nie została utracona energia i informacja o stanie początkowym.

W dawnych zegarach do odmierzania czasu używane były wahadła. Wykorzystywany był przy tym fakt stałości okresu drgań. Specjalny mechanizm (wychwyt) zamieniał symetryczny w czasie ruch wahadła na ruch wskazówek o określonym kierunku.



Rys. 5.19 Klepsydra. Piasek sam nie powróci do górnego naczynia.

Innym przyrządem do pomiaru czasu jest klepsydra. Klepsydra wykorzystuje przesypywanie się piasku z górnego naczynia do dolnego. To też jest przykład zjawiska mechanicznego, ale takiego, które staje się nieodwracalne.

Piasek opadający w klepsydrze rozprasza się w sposób przypadkowy i traci swoją energię. Odbijające się od siebie ziarenka piasku trącą też kierunek (pęd) i nie są w stanie powrócić do górnego naczynia.



Procesy mechaniczne stają się **nieodwracalne**, gdy część energii jest rozpraszane, a więc zamieniana jest na ciepło. Druga zasada termodynamiki, nie pozwala odzyskać energii zamienionej na ciepło i rozproszonej w taki sposób, że nie wystąpił wyraźny wzrost temperatury.

### Entropia

W procesach nieodwracalnych wykonywana jest praca, ale równocześnie część energii jest rozpraszana i zamieniana na ciepło, co powoduje, że energia ta przestaje być dla nas dostępna. W kolejnych nieodwracalnych procesach termodynamicznych kolejne porcje energii "ukrywają się" tak, jakby rosła pojemność cieplna układu i w tej dodatkowej pojemności ukrywała się niedostępna energia. Tą dodatkową pojemność cieplną nazywamy entropią, $\Delta S$.

$$\Delta S = \Delta Q/T \qquad (5.14)$$

Formalnie entropia jest własnością układu, jego "ekstensywną funkcją termodynamiczną" określoną wzorem (5.14). Analogicznymi funkcjami termodynamicznymi są objętość i energia wewnętrzna.

**II zasada termodynamiki oparta o entropię**

W układzie termodynamicznie izolowanym w dowolnym procesie entropia nigdy nie maleje.

Dokładniej w procesach odwracalnych entropia pozostaje stała. Natomiast w procesach nieodwracalnych entropia rośnie. Można natomiast zmniejszać entropię w części układu kosztem wzrostu entropii w reszcie układu.

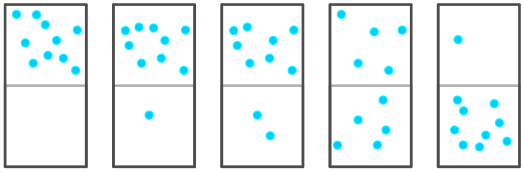
Z punktu widzenia obrazu mikroskopowego (uwzględniającego uśrednione właściwości dużego układu cząsteczek), entropia, S,

wyznaczona jest przez liczebność, Ω, danego stanu mikroskopowego (proporcjonalną do prawdopodobieństwa jego zaistnienia) i wzór Boltzmana :

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega), \qquad (5.15a)$$

$$\Omega = \exp(S/k_B). \qquad (5.15b)$$

Wyobraźmy sobie 10 kulek zamkniętych w pudle (rysunek poniżej).




Rys. 5.20 Mikroskopowy obraz entropii

Kulki mogą się poruszać. Spodziewamy się, że kulki równomiernie rozbiegną się po całym pudle. Istnieje jednak pewne prawdopodobieństwo, że kulki mogą zebrać się czasem na jednej połowie pudełka (rys. 5.20*a*).

Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia zależy od liczby potencjalnych układów odpowiadających temu zdarzeniu. Jest tylko jeden możliwy układ "wszystkie kulki na pierwszej połowie", a więc w tym przypadku Ω = 1. Układów typu "jedna kula na drugiej połowie" (rys. 5.20*b*) jest tyle co kulek, a więc Ω = 10. Liczebności innych układów przedstawione są w tabeli poniżej.

**Tabela 5.1** Liczebność stanów i ich entropia

| | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ω = | 1 | 10 | 45 | 252 | 10 | |
| S = | 0 | 0,20 | 0,33 | 0,48 | 0,20 | meV/K |

Układ *a* jest najbardziej uporządkowany i ma najniższą entropię.



Najwyższą entropię ma układ *d* – najbardziej odbiegający od uporządkowania charakteryzującego układ *a*. Możemy wyciągnąć wniosek, że entropia jest miarą nieuporządkowania układu.

**Trzecia zasada termodynamiki**

Uzupełnieniem I i II zasady termodynamiki jest trzecia zasada. Zasada ta dotyczy możliwych zmian entropii lub temperatury (w zależności od sformułowania).

**Trzecia zasada termodynamiki (zasada Nernsta)**

1. Entropia dąży do zera, gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego (0 K).
2. Nie można za pomocą skończonej liczby kroków uzyskać temperatury zera bezwzględnego (0 K).

Sformułowania 1. i 2. są równoważne.

## 5.6 Podsumowanie

**Przemiana adiabatyczna** występuje wtedy, gdy nie ma wymiany ciepła z otoczeniem.

**Silnik** cieplny jest rodzajem maszyny zamieniającej ciepło na pracę. Sprawność tego silnika jest zawsze mniejsza od 100%.

**Pompa cieplna** to urządzenie, które potrafi przenosić ciepło. Sprawność pompy cieplnej jest większa od 100%.

(A) Ciśnienie atmosferyczne maleje wykładniczo z wysokością.
(B) **Para** jest **nasycona**, gdy znajduje się w równowadze z cieczą. Jej ciśnienie zależy wykładniczo od temperatury.
Obie zależności (A) i (B) opisuje podobne równanie:

$$p(T) = p_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \qquad (5.16)$$

Przy rozważaniu zjawisk odwracalnych i nieodwracalnych potrzebne jest pojęcie **entropii** - wielkości, która rośnie przy przemianach nieodwracalnych.

**Druga zasada termodynamiki w różnych sformułowaniach:**

**Sformułowanie Kelvina:**
Nie jest możliwy proces, którego jedynym skutkiem byłoby pobranie pewnej ilości ciepła ze zbiornika i zamiana go w równoważną ilość pracy.

**Sformułowanie Clausiusa:**
Ciepło nie może samorzutnie przepływać od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej.

**Perpetuum mobile:**
Nie może istnieć perpetuum mobile drugiego rodzaju.

**W oparciu o entropię:**
W układzie termodynamicznie izolowanym w dowolnym procesie entropia nigdy nie maleje.

**Wilgotność względna** to stosunek ciśnienia pary wodnej do ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze.