

Temat

XVIII

Termodynamika

1. Termodynamika początki

Termin *termodynamika* powstał jak zlepek dwóch greckich słów $\theta\acute{\epsilon}\rho\mu\eta$ (ciepło) $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ (moc, siła). Termin został ukuty w drugiej połowie wieku XIX na określenie nauki zajmującej się fizyką silników cieplnych. Samo pojęcie ciepła jest oczywiście dużo starsze. Związane jest ono bezpośrednio z naszym odczuciem warunków zewnętrznych, co jest, nawiasem mówiąc, źródłem trudności przy studiowaniu termodynamiki. Nie wszystko co można powiedzieć o cieple w termodynamice zgadza się z naszymi intuicjami. W prostej technologii ciepła, która rozwijała się od czasów prehistorycznych, można się było obejść bez precyzyjnych technicznych terminów. Ludzie wiedzieli, że pod nakryciem, ciepłej będzie dwojgu niż pojedynczej osobie. Szybko nauczyli się wykorzystywać skóry zwierząt, a następnie tkaniny do sporządzania ubrań i nakryć pomagających zatrzymać naturalne ciepło ciała. Doświadczenie podpowiadało im różne metody pozwalające na spowolnienie utraty ciepła przez namiot czy dom. Wielkie znaczenie miało opanowanie techniki utrzymania i krzesania ognia. Dla archaicznych społeczeństw ogień był boskim przywilejem w rękach człowieka. Droga jaką człowiek wszedł w jego posiadanie jest treścią wielu mitów, wśród nich najbardziej znanego w naszej kulturze mitu Prometeusza. Prometeusz pochodził z rodu Tytanów. Wykrał bogom ogień i podarował go ludziom, za co został surowo ukarany. Choć zrozumienie zjawiska spalania było raczej przedmiotem legend i mitów niż nauki, ludzie poszerzali zakres zastosowań dla ognia oraz doskonalili techniki jego użytkowania. Początkowo ogień był źródłem ciepła i światła oraz pozawalał na przygotowanie potraw. Później pomagał w wytwórstwie – można było na przykład opalić zaostyczny koniec drewnianego kija co czyniło go twardszym. Ogień zaczęto stosować do karczowania lasu, wypalania ceramiki, wytopu metalu i szkła. W okresie rozkwitu pierwszych królestw, rozwinięte cywilizacje nie mogły już się bez ognia obejść. Całe spektrum wytworów kultury materialnej wymagało użycia ognia.

Greccy filozofowie nie mogli przejść obojętnie wobec tak podstawowych kwestii jakimi są ciepło i ogień. Przykładowo dla Heraklita ogień był przejawem najbardziej pierwotnych cech pierwszej substancji, która leżała u podstaw każdego innego przejawu bytu. W fizyce Arystotelesa ogień jest jednym z czterech elementów świata podksiężycowego (rys. TVI 1.3.6). Ciepło i zimno należą do czterech podstawowych cech (obok wilgotności i suchości), jakie wykazują te cztery ziemskie pierwiastki. I tak według Arystotelesa ziemia była wilgotna i zimna. Ogień łączył się z takimi cechami jak suchy i ciepły. Często elementy Arystotelesa nazywamy pierwiastkami, co może prowadzić do błędów w interpretacji. Elementy Arystotelesa nie były pierwiastkami w naszym dzisiejszym sensie tego słowa. Były bardziej podstawowymi zasadami, które biernej materii nadawały określone cechy. I tak gotująca się woda, ze względu na

swą temperaturę musiała być pod wpływem i elementu wody i elementu ognia. Roztopiony wosk świecy zawierał w sobie wpływ elementu wody. A woda w rzece nie była tożsama z wodą jako elementem, tyle że mocno dominował w niej wpływ elementu wody. Teoria Arystotelesa wywarła silny wpływ na średniowieczną naukę arabską i europejską.

Wszystkie wczesne koncepcje ciepła, nie miały większej wartości dla techniki,. Stanowiły jednak istotny krok na drodze do bardziej płodnych idei. W okresie Średniowiecza rozwój techniki wykorzystania ognia i ciepła biegł swoim torem, bez istotnego oparcia w teoretycznych wywodach. W działaniach praktycznych ważne było doświadczenie, spryt i spostrzegawczość ówczesnych rzemieślników.

Średniowieczni uczeni, po wieku XII byli silnie przywiązani do prac Arystotelesa. Można stwierdzić, że w późnym Średniowieczu nauka i filozofia to Arystoteles. Wiązało się to z pilnym ale również krytycznym studiowaniem jego spuścizny. Z czasem zrodziło to nurty sceptyczne, które prowadziły do śmiałych i nowatorskich dywagacji. Dywagacje te spisywano i dyskutowano na ówczesnych uniwersytetach. Spora część z nich weszła do kanonu uniwersyteckiej dysputy tworząc kapitał, z którego korzystali twórcy współczesnej nauki. Te dysputy dotyczyły również ognia i ciepła. Wśród dywagacji na temat ciepła znajdowały się również i takie, które wiązały je z ruchem ciała lub jego wewnętrznych cząsteczek. Oczywiście rozumienie związku między ruchem i ciepłem odbiegało od współczesnego. Ale w nauce wiele zaczyna się od luźno dyskutowanych idei. Wyparcie idei Arystotelesa w kwestii budowy materii, ciepła i ognia trwało dłużej niż w kwestii budowy Układu Słonecznego lub opisu ruchu ciał. Nie ma w tym nic dziwnego, jako że problemy są tu znacznie trudniejsze. Szybszy postęp w tym kierunku zaczął się w połowie wieku XVII, wraz z rozwojem prac nad ciśnieniem powietrza, oraz termometrii. Powoli uczeni z dysputy nad jakościami przechodzili do dyskusowania związków ilościowych. Zasadniczy postęp dokonał się w wieku XVIII, kiedy pogrzebano trzon nauki Arystotelesowskiej, to jest starożytne rozumienie pojęcia pierwiastka (elementu), ciepła i ognia.

1.1 Ciśnienie powietrza

Dziś w każdej prognozie pogody synoptycy podają informację o aktualnej i spodziewanej wartości ciśnienia powietrza i związanych z tym zmianach w pogodzie. Różnice ciśnień powietrza w różnych obszarach Ziemi powodują przepływ tegoż powietrza, czyli wiatr. Im większa różnica ciśnień tym gwałtowniejszy wiatr. Każdy kierowca samochodu wie, że w oponach pojazdu należy utrzymywać powietrze pod określonym ciśnieniem. Lekarz podczas badań często mierzy ciśnienie krwi pacjenta, a nadciśnienie tętnicze zaliczane jest do poważnych chorób cywilizacyjnych. A jeszcze nie tak dawno, niespełna czterysta lat wstecz (cóż to jest wobec wieczności!), ciśnienie powietrza było czymś

zupełnie nieznanym. Ciśnienie czekało na swój czas, a ten przyszedł wraz ze zmianą oczekiwań wobec nauki i z rozwojem technologii.

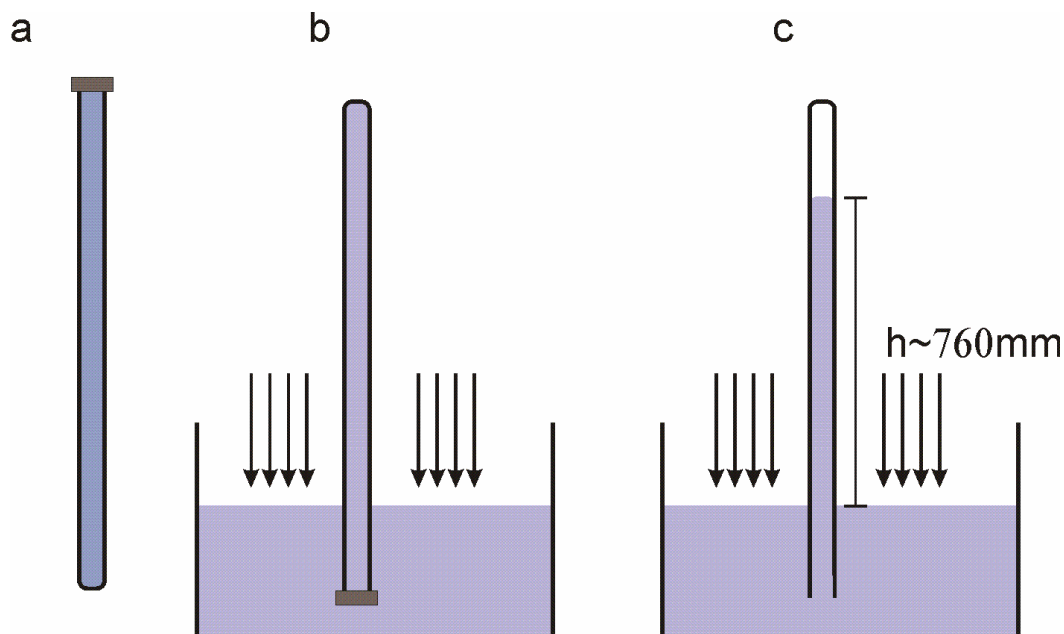
Jednym z praktycznych problemów, którego rozwiązanie wymagało odkrycia ciśnienia powietrza było pompowanie wody z dużych głębokości¹. Proste pompy wykorzystywały efekt, który jak sądzę nie jest nikomu obcy. Zanurzenie końcówki strzykawki do wody i wyciąganie jej tłoka do góry powoduje wędrówkę w górę słupa cieczy. Zwykle skłonni jesteśmy uznać, że poruszający się tłok zasysa wodę – podobnie myślano dawniej. Skąd się brała siła ssąca. Zgodnie z ówczesnym poglądem ciecz podążała za tłokiem zgodnie z zasadą mówiącą, że *natura nie znosi próżni*. Była to w świecie greckim powszechnie przyjęta zasada². Znalazła swoje miejsce również w fizyce Arystotelesa, a ta jak wiemy stanowił fundament fizyki w Średniowieczu. Grecka niechęć do próżni miała swoje źródło w ogólnych rysach myśli greckiej. Swoje znaczenie miał również fakt, że próżnię wytworzyć nie jest łatwo. Konieczne są pompy próżniowe, a co za tym idzie stworzenie podstaw pojęciowych i technicznych do ich konstrukcji, lub pomysł triku, który pozwolił by w łatwy technicznie sposób ją wytworzyć. Z tego co jest nam wiadomo próżni Grecy nie wytworzyli, choć czasem podejmowali takie próby. Zasada: przyroda nie znosi próżni oznacza, że przyroda „zrobi wszystko” aby próżni uniknąć. Analogicznie zasada zachowania energii oznacza, że przyroda „zrobi wszystko” by energia, w układzie izolowanym, była zachowana. Gdy podnosimy tłok strzykawki przyroda na mocy zasady nieznoszenia próżni powinna wytworzyć siłę ciągnącą ciecz za strzykawką. Natura tej siły nie musi w jawny sposób z samej zasady wynikać. Istnienie owej siły ssącej wspiera nasze doświadczenie w rodzaju picia przez słomkę, które daje nam złudne wrażenie, że coś wciąga płyn do rurki. Postulowano więc powszechnie, że zasada nieznoszenia próżni generuje siłę ssącą.

Proste pompy zawodziły, gdy głębokość, z której próbowano odpompować wodę przekraczała 10m. Fakt ten znany był już starożytnym, ale rozwój przemysłu i górnictwa na przełomie XVI i XVII wieku spowodował, że skuteczne i tanie metody pompowania wody z dużych głębokości stały się nader pożądane. Dziwne zachowanie pomp przykuło uwagę kontestatorów nauk Arystotelesa. Pojawiło się pytanie: czy zdolność przyrody do obrony przed próżnią ma swoje granice. Bo co znajduje się w przestrzeni między tłokiem a wodą, gdy ta przestaje podążać za tłokiem? Dla pompy przy dziesięciometrowym słupie wody przyroda zdawała się odpuszczać. W 1630 roku Giovanni Baptista Baliani w liście do Galileusza sugeruje, że powietrza można uważać za gazowy ocean na dnie, którego żyjemy. Podobnie jak woda, ocean powietrza wywiera na nas ciśnienie, lecz nasze ciało jest przywykłe do znoszenia tego ciśnienia tak, że go nie postrzegamy. Jest to pierwsza wzmianka o hipotezie ciśnienia atmosferycznego jaką dysponujemy. Sam Galileusz nie zgadzał się z tą hipotezą, zapewne jednak

¹ O ciśnieniu pisałem już w §TIII 2.

² Próżnię akceptowali greccy atomiści, ale ci byli w zdecydowanej mniejszości

od Galileusza dowiedział się o niej jego asystent i uczeń Evangelista Torricelli, który stał się jej zwolennikiem³. Po śmierci Galileusza Torricelli przeprowadza szereg eksperymentów, które mają uzasadnić hipotezę ciśnienia atmosferycznego. W swoich eksperymentach Torricelli używał długich zatopionych z jednej strony rurek, które wypełniał rtęcią. Następnie zatykał palcem jeden koniec rurki odwracał do góry nogami i wkładał go do pojemnika z rtęcią. Zwalniał palec, a rtęć w rurce swobodnie opadała, ale tylko do pewnego momentu (rys. 1.1.1).



Rysunek 1.1.1. Przykład doświadczenia Torricelliego. Zatopioną z jednej strony, długą, szklaną rurkę wypełniamy po brzegi rtęcią (a) i szczelnie zatykamy. Następnie obracamy do góry nogami i wkładamy do zbiorniczka z rtęcią; b) po odetknięciu rurki poziom rtęci opadnie do wysokości około 760mm nad poziom rtęci w zbiorniczku. Obecność rtęci w rurce powyżej poziomu rtęci w zbiorniczku tłumaczymy działaniem ciśnienia powietrza, reprezentowanego przez czarne strzałki na rysunku, które zgodnie z prawem Pascala (Torricelli jeszcze go nie znał) działa w cieczy lub gazie w każdym kierunku tak samo. Ciśnienie powietrza wpycha do rurki rtęć do momentu, kiedy ciśnienie słupa rtęci nie zrównoważy ciśnienia powietrza. Po naniesieniu na rurkę skali linijki i wycechowaniu jej w jednostkach ciśnienia otrzymamy prototyp barometru.

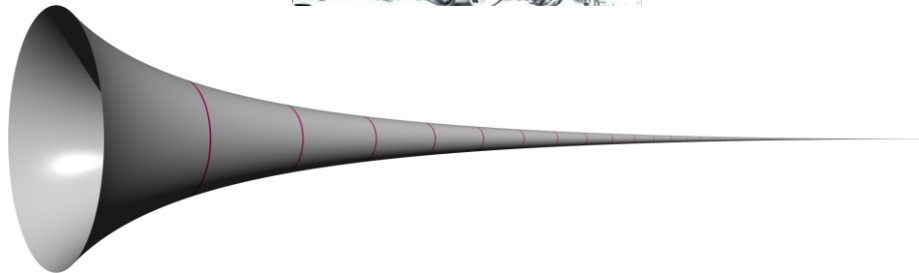
Nad rtęcią pojawiała się pusta przestrzeń – Torricelli postulował, że to próżnia, co działało na zwolenników Arystotelesa jak płachta na byka. W obronie, zwolennicy Arystotelesa, postulowali, że przestrzeń nad rtęcią wypełniają rozrzedzone pary rtęci, co ma sens. Niemniej swoimi prostymi eksperymentami Torricelli z jednej strony mocno podparł hipotezę ciśnienia powietrza, a z drugiej dodał odwagi tym, którzy uważali, że próżnia jest możliwa. Jednocześnie Torricelli przeprowadził eksperymenty z rurką o ponad dziesięciometrowej

³ Przypomina to historię Keplera, który po śmierci swojego mentora Tycho Brache, porzucił jego model układu słonecznego i zajął się modelem heliocentrycznym; chciałoby się rzec: Ach ci asystenci.

długości wypełnioną wodą. Wykazał, że słup wody wynosi około 10m. Wysokość słupa wody h_w ma się do wysokości słupa rtęci h_r tak jak gęstość rtęci $\rho_r = 13.57\text{g/cm}^3$ do gęstości wody $\rho_w = 1\text{g/cm}^3$.

$$\frac{h_w}{h_r} = \frac{\rho_r}{\rho_w} \quad 1.1.1$$

Tego właśnie należało się spodziewać jeżeli hipoteza ciśnienia powietrza była słuszna – pomyśl dlaczego?



Rysunek 1.1.2. Powyżej - Evangelista Torricelli (15X 1608 25 X 1647), włoski fizyk i matematyk. Pobierał nauki w zakonie Kamedułów, a następnie w Rzymie studiował matematykę w Collegio di Sapienza. Przez trzy ostatnie miesiące życia Galileusza pomagał mu jako sekretarz we Florencji. Po śmierci Galileusza zostaje nadwornym matematykiem księcia Florencji i profesorem matematyki na Uniwersytecie we Florencji. Zasłużył się przede wszystkim badaniami nad ciśnieniem powietrza. Poniżej – Róg Gabriela (lub trąbka Torricelliego). Figura odkryta przez Torricelliego mająca skończoną objętość ale nieskończone pole powierzchni zewnętrznej. Własność ta udowodniona przez Torricelliego wywołała gorące dyskusje na temat natury nieskończoności; Źródło Wikipedia

Podobne eksperymenty, lecz 14 lat później przeprowadził Valerio Magni, włoski kapucyn urzędujący na dworze króla polskiego. Dla króla Władysława IV Magni przeprowadzał eksperymenty z otrzymywaniem próżni, lecz jego interpretacja eksperymentu nie była pozbawiona błędów. Przeciwnikom hipotezy ciśnienia powietrza znacznie utrudnił życie Blaise Pascal. Zaczął od różnych zgrabnych modyfikacji eksperymentów Torricelliego. Następnie wysłał list do swojego szwagra Florina Periera, w którym prosił go aby przeprowadził pomiary

ciśnienia u podnóża i na szczycie góry przy której ów mieszkał. Hipoteza oceanu powietrza wymagała aby ciśnienie atmosferyczne malało wraz z wysokością. Szwagier Pascala wywiązał się z zadania nader skrupulatnie. Wraz z zaproszonymi świadkami przeprowadził serię dobrze zaplanowanych eksperymentów, których wyniki były zgodne z hipotezą oceanu wywierającego ciśnienie. Dodać należy, że tego typu eksperymenty wywierały na świadkach ogromne wrażenie. Wszak przeczyły nauce Arystotelesa, której większość z nich uczyła się w szkołach. Kropkę nad i postawił Otto von Guericke z Magdeburga. Czasy nie były łatwe. Otto żył w okresie krwawej wojny trzydziestoletniej. W 1631 roku wojska cesarskie zdobyły i zburzyły Magdeburg mordując 80% jego mieszkańców. Otto von Guericke ocalał. W 1646 roku został burmistrzem Magdeburga i piastował tę funkcję przez trzydzieści niełatwych lat. Zafascynowany pracami nad próżnią zaprojektował i wykonał, około roku 1650, pierwszą pompę próżniową. Mechaniczna pompa stanowiła prawdziwy przełom w eksperymentach z próżnią (ściślej z mocno rozrzedzonym powietrzem). Teraz można było odpompowywać powietrze z naczyń laboratoryjnych. Otto nie omieszkał przeprowadzić serii eksperymentów z próżnią. Najśłynniejszy z nich to eksperyment z kulami magdeburskimi. W 1657 roku Otto von Guericke i jego asystenci odpompowali powietrze z dwóch połączonych półkul wykonanych z miedzi. W wyniku tego kule te przyległy do siebie tak mocno, że dopiero zaprzęg złożony z szesnastu koni mógł je kosztem dużego wysiłku rozłączyć. Kiedy jednak odkręcano kranik na jednej z nich, to powietrze z sykiem wypełniało kulę i półkule same od siebie odpadały. Prace nad ciśnieniem powietrza kontynuował Robert Boyle. Korzystając z pomocy asystentów (w tym Roberta Hooka) ulepszył konstrukcję pompy próżniowej. W nowych eksperymentach pokazał między innymi, że w próżni zanika różnica w czasie spadania kamienia i ptasiego piórka, co podpierało sformułowane wcześniej tezy Galileusza. Boyle pokazał również, że w miarę odpompowywania powietrza spada poziom rtęci w barometrze umieszczonym wewnątrz próżniowego klosza. Te wyniki wymagały bardziej syntetycznego ujęcia, czyli ram teoretycznych. Boyle wysunął hipotezę iż powietrze składa się ze ściśliwych cząstek mających naturę sprężystych kłaczek. Przy odpompowywaniu powietrza kłaczki te naciskają na siebie z coraz mniejszą siłą (bo jest ich w danej objętości mniej) i rozprężają się. W efekcie mniej ściśnięte kłaczki są w stanie utrzymać mniejszy słup rtęci. Obrazek z dzisiejszego punktu widzenia nieco naiwny, ale na swój sposób owocny. Tak jak sferycznych model Kosmosu Greków pozwalał pracować wyobraźni, wymyślać nowe eksperymenty, stawiać nowe hipotezy. Wartość teorii nie leży wyłącznie w jej poprawności ale i w tym na ile jest ona inspirująca.

Wyniki prac Boyle'a, a szczególnie hipoteza „kłaczek” jako cząstek powietrza spotkała się z ostrą krytyką. Hipoteza Boyle'a oznaczała obranie kierunku na atomizm, a to groziło całkowitą dekompozycją nauki Arystotelesa. Atomizm był również podejrzany od strony teologicznej i moralnej.

W odpowiedzi na te krytyki Boyle wraz z asystentami zaprojektował i przeprowadził nowe eksperymenty. Pokazał, że zwiększając ciśnienie powietrza ponad atmosferyczne można „zmusić” powietrze do utrzymania odpowiednio większego słupa rtęci. Przy okazji jego asystenci (Robert Hook, Richard Towneley oraz Henry Power) zauważyli związek, który dziś nazywamy prawem Boyle’a



Rysunek 1.1.3. Powyżej - Otto von Guericke (20 XI 1602 – 11 V 1686), niemiecki fizyk – wynalazca, burmistrz Magdeburga. Znany z konstrukcji pompy próżniowej oraz doświadczeń nad ciśnieniem powietrza. W 1663 roku skonstruował również maszynę elektrostatyczną. Poniżej – Rysunek z artykułu Gaspara Schotta na temat doświadczenia z kulami magdeburskimi; Źródło Wikipedia

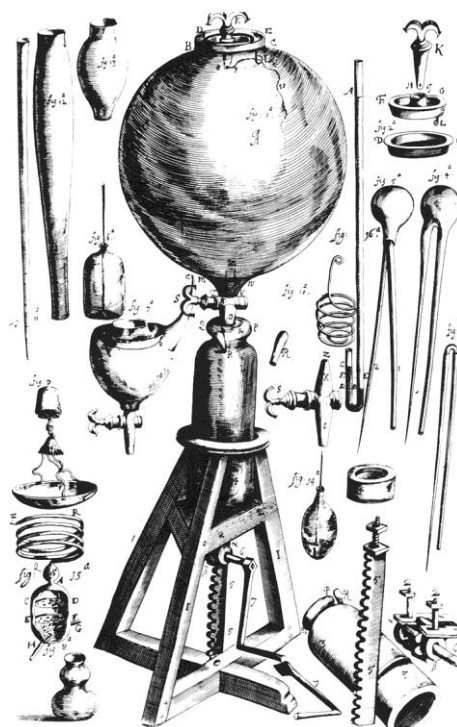
Określenie 1.1.1: Prawo Boyle'a

W danej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości danej porcji powietrza (gazu) jest stały

$$pV = \text{const}$$

1.1.2

Prawo Boyle'a jest czasem w podręcznikach nazywane prawem Boyle'a-Mariotte'a. Powód tego jest następujący. W 1676 roku w 14 lat po opublikowaniu wyników prac Boyle'a podobne wyniki opublikował francuski uczoney Mariotte. Jest mało prawdopodobne aby Mariotte nie słyszał o pracach Boyle'a. Mimo to we Francji mówi się o prawie Mariotte'a zupełnie zapominając o pracach Boyle'a. Dodać warto, że Mariotte wskazał, że prawo Boyle'a obowiązuje w stałej temperaturze. Co ciekawe, prawo to zostało ustalone przez angielskiego matematyka i astronoma Richarda Townleya i angielskiego lekarza Henry Powera na dwa lata przed Boylem. Obaj panowie korespondowali z Boylem, który nazywał to prawo hipotezą Townleya. Tak więc Boyle nie był odkrywcą tego prawa. Natomiast poważanie jakim się cieszył i jakość jego prac eksperymentalnych, spowodowało jego rozpropagowanie.



Rysunek 1.1.4. Z prawej Robert Boyle. Z lewej szkic pompy próżniowej Boyle'a z jego książki *New experiments physico-mechanical: touching the spring of the air and their effects*; Źródło Wikipedia

Odkrycie ciśnienia powietrza pozwoliło rozwiązać zagadkę źle pracujących pomp. Jednocześnie rozwój pomp próżniowych pozwolił na postęp w konstrukcji

urządzeń do pompowania wody. Przy okazji narodziła się fizyka próżni, a będący w mniejszości zwolennicy hipotezy atomów zyskali kolejne argumenty na jej poparcie. Zwraca również uwagę fakt, że nie istnieje coś takiego jak siła ssąca. Jak pokazuje rysunek (1.1.1) powietrze jest wciskane do rurki (i do np. strzykawki) przez ciśnienie powietrza a nie zasysane do wnętrza tej rurki przez tajemniczą siłę ssącą.

Fakt 1.1.1:

Nie istnieje siła ssąca

Dalszy postęp w fizyce gazów wymagał jednak zmierzenia się z innym znacznie trudniejszym problemem – problemem temperatury. Nim jednak przejdę do kwestii temperatury wróć na chwilę do historii. Popularny obraz średniowiecznego mistrza, przestraszonego cenzurą ze strony Kościoła jest mitem. Średniowieczni mistrzowie zdołali sobie zapewnić zaskakująco dużą swobodę wyrażania nawet wysoce obrazoburczych idei. Jeżeli coś ich ograniczało to opinia kolegów zwykle broniących dominujących poglądów na naukę. Przejmując naukę Arystotelesa uczeni średniowiecza europejskiego i arabskiego stanęli wobec ogromnego systemu, którego zanegowanie wymagało silnej motywacji i frontalnego uderzenia. Uczeni Średniowieczni raczej tej motywacji nie mieli. Byli pod silnym wrażeniem rozmiarów i spójności greckiej nauki, a nawet, jeżeli co niektórzy taką motywację w sobie odnajdywali, to na pewno nie mieli środków do frontalnego uderzenia. Jednak europejscy uczeni zadziwiająco łatwo znajdowali (łatwiej niż ich arabscy koledzy) drogi do dyskusowania idei sprzecznych z tezami Arystotelesa. Przykładem takiego obejścia jest właśnie zagadnienie próżni. Kwestie próżni stały się oczywiście ogniskiem konfliktu między zwolennikami zasady nieznoszenia przez przyrodę próżni, a uczonymi mającymi ochotę do rozważań nad próżnią. Rzecz cała oparła się o doktorów Uniwersytetu Paryskiego, którzy przez prawie dwieście lat byli ostateczną wyrocznią w kwestiach spornych związanych z filozofią i teologią. Ci owszem przyznali rację zwolennikom Arystotelesa – próżnia nie jest możliwa, ale z drugiej strony wskazali, że Arystoteles nie może ograniczać wszechmocy Boga. Więc gdyby Bóg chciał próżni to mógłby ją stworzyć. Zatem uczeni mogą rozważać próżnię jako byt możliwy do stworzenia przez wszechmocnego Boga, gdyż oddają w ten sposób chwałę jego nieskończonej mocy. Tak więc średniowieczni mistrzowie dyskutowali ze studentami kwestie próżni wyrażając w ten sposób podziw dla boskiej wszechmocy. Średniowieczni mistrzowie wraz ze swymi studentami rozważali swobodnie wiele niewygodnych tematów. Rozważania swe spisywali i rozpowszechniali wskazując na słabości nauki Arystotelesa i budując motywację do rewizji tej nauki. Na przełomie XVI i XVII wieku świat nauki poczuł się gotowy do wszczęcia rewolucyjnego fermentu. Zebrana motywacja i nagromadzone krytyki oraz nowatorskie pomysły pozwoliły na przypuszczenie frontalnego ataku. Do dzieła przystąpił zastęp wybitnych

uczonych takich jak Kepler, Galileusz, Kartezjusz, Torricelli, Pascal, Steven, Boyle, Black i wielu innych.

Wróć jeszcze do kwestii próżni. Jest próżnia czy jej nie ma? W sporach o próżnię rzuca się w oczy fakt, że strony konfliktu potrafią mówić o różnych próżniach. Czy do wytworzenia próżni wystarczy wypompowanie z danego naczynia wszystkich materialnych cząstek? Jeżeli tak to próżnia jak najbardziej może istnieć. Nie mniej dalej wewnątrz naczynia mamy promieniowanie elektromagnetyczne. Każde ciało o niezerowej temperaturze wytwarza takie promieniowanie o czym dawniej oczywiście nie wiedzano. Więc kwestia promieniowania dotyka nas a nie dawnych uczonych. Podchodząc do próżni filozoficznie mamy większy problem. Powiedzmy, że między dwiema płaskimi płytkami nie ma nic, prócz przestrzeni. Czy przestrzeń jest niczym? Bo jeżeli jest czymś, to pomiędzy płytkami dalej coś jest – jest przestrzeń. Jeżeli zatem próżnię rozumiemy w sposób rygorystyczny, jako brak jakiegokolwiek bytu między płytkami, to takiej próżni nie ma. Przestrzeń jest czymś, co ma swoje własności – na przykład własności metryczne określające sposób pomiaru odległości między dwoma punktami, a nic własności nie ma. Jeżeli próżnię rozumiemy jako brak cząstek materialnych, to taka próżnia jak najbardziej daje się wytworzyć. Warto pamiętać, że jeżeli dwie strony sporu dokładnie nie stwierdzą, że przedmiot sporu rozumieją tak samo, to może się okazać, że spór jest zwyczajnie jałowy, a obie strony mają rację. Często przyjmujemy, że wszystkie, szczególnie podstawowe pojęcia rozumiemy tak samo (tak samo przez się). Nic bardziej mylnego.

1.2. Temperatura

Choć dziś jesteśmy oswojeni z pojęciem temperatury (choćby w prognozach pogody i w medycynie) to dalej przeciętne rozumienie takich pojęć jak temperatura czy ciepło nacechowane jest nieporozumieniami, które zwykle jednak nie przeszkadzają nam we właściwym wykorzystaniu informacji, na przykład o temperaturze naszego ciała. Postęp w nauce wymagał precyzyjniejszego podejścia do tego tematu. Było to trudne, gdyż na drodze stał gmach fizyki Arystotelesa, której pojęcia blokowały niezbędną reformę pojęć związanych z termodynamiką.

Dygresja 1.1.1: Co z tym Arystotelesem?

Znowu najechałem na Arystotelesa. Wbrew pozorom nie uważam jego filozofii za źródło wszelkiego zła w nauce. Arystoteles żył w IV wieku p.n.e. W tych czasach wiele rzeczy wyglądało po prostu inaczej, a nauka we współczesnym sensie tego słowa nie istniała. Fizykę i ogólniej filozofię Arystotelesa winniśmy zatem oceniać w kontekście czasu, w którym została sformułowana. Ale nawet ponad tysiąc lat później w Średniowieczu filozofia Arystotelesa odegrała pozytywną rolę. Odbudowa szkolnictwa, pojawienie się prężnego środowiska akademickiego, oraz zogniskowanie jego uwagi na filozofii Arystotelesa miało dobroczynny wpływ na intelektualny rozwój tegoż środowiska. Raczkujący świat średniowiecznej nauki miał o czym dyskutować. Dzięki dominacji jednego autorytetu każdy rozumiał każdego, a jak pojawiały się wątpliwości zawsze można było sięgnąć po autorytet – dzieła

Arystotelesa. Gdyby ów świat hołdował wielu różnorodnym hipotezom może nie dojrzałby do rewolucji. W końcu każdy kto miałby coś za złe Arystotelesowi mógłby sięgnąć po atomistów, Platona, lub innego filozofa i cała dyskusja rozmyłaby się. Nadto nie byłoby jednego systemu wobec, którego można byłoby się buntować. Traktuję więc filozofię Arystotelesa jak żaglowce, które miały swój czas świetności. A to, że ten czas przeminął, nie umniejsza ich istotnego wpływu na cywilizację.

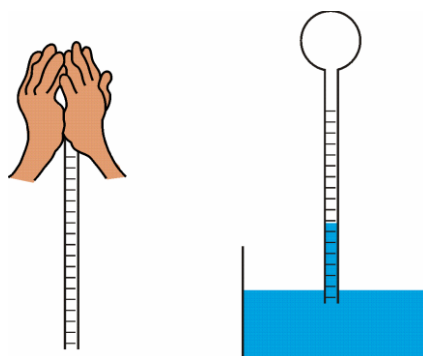
W filozofii Arystotelesa ciepło i zimno były dwiema odrębnymi jakościami. A odczuwana ciepłota ciała była kwestią stosunku natężeń z jakim obie te jakości występowały w danym ciele. Ciepłotę oceniano w subiektywny sposób, głównie przez dotyk. Zmiana podejścia do kwestii ciepła nie byłaby możliwa bez opracowania bardziej precyzyjnej metody oceny stanu „ciepłego” ciała; potrzebny był termometr.

Nowożytna historia termometru zaczyna się prawdopodobnie od Galileusza około roku 1593. Galileusz używał do pomiaru temperatury prostego urządzenia w postaci rurki zakończonej szklaną bańką. Rurka zanurzona był w winie, które częściowo ją wypełniało ponad poziom wina zbiorniku (te wczesne termometry nazywano termoskopami). Podgrzanie bańki na przykład w dłoni powodowało zwiększenie objętości powietrza, w efekcie część wina była wypychana na zewnątrz. Wadą termometru Galileusza była jego wrażliwości na zmiany ciśnienia atmosferycznego. Swój pomysł zaczerpnął Galileusz z osiągnięć Hellenów. Odkrycie takiego przyrządu do pomiaru temperatury przypisujemy dziś Filonowi z Bizancjum (ok. 210 p.n.e.) autorowi dzieła *Mechanike Syntaxis* (Kompendium Mechaniki). Wskazania drugiego rodzaju termometru zaproponowanego przez Galileusza nie były zależne od ciśnienia powietrza (rys. 1.2.3), a dziś termometr ten pełni rolę zabawki.

Nieco inaczej podszedł do sprawy Santorio Santori, który był wziętym medykiem. Santorio chciał mieć przyrząd do pomiaru temperatury ciała pacjenta. Nawiasem mówią słowo „temperatura” pochodzi od łacińskiego *temperatura* co oznacza „mieszanie” (w tym przypadku ciepła i zimna), co odzwierciedlało ówczesne wyobrażenia o naturze ciepła. W świecie Santoria termometr mierzył stosunek ciepła i zimna w ciele pacjenta. Santorio zmodyfikował metodykę pomiaru zaproponowaną przez Galileusza (nie jest jasne czy znał prace Galileusza, czy działał niezależnie). Kiedy weźmiemy rurkę z bańką szklaną i podgrzejemy bańkę, a następnie wolny koniec rurki włożymy do zbiornika wody, to po pewnym czasie, gdy bańka ostygnie woda podniesie się wewnątrz rurki (rys. 1.2.2)



Rysunek 1.2.1. Współczesna wersja termometru (termoskopu) Galileusza (pełni funkcję zabawki). Zmiana temperatury cieczy wypełniającej termometr powoduje zmianę jej gęstości. Zmiana gęstości skutkuje tonięciem lub wynurzeniem się pływaków, których średnia gęstość jest precyzyjnie dobrana. Różne pływaki toną przy różnych temperaturach.



Rysunek 1.2.1. Termometr Santorio składał się ze szklanej rurki ze skalą zakończoną bańką. Po podgrzaniu bańki na przykład ciepłem ludzkiego ciała i włożeniu rurki do wody poziom wody w rurce podnosił się tym bardziej im do wyższej temperatury nagrzała się bańka.

Santorio dodał do rurki skalę i otrzymał prototyp termometru. Opis swojego przyrządu opublikował w 1612 roku. W pierwszym okresie rozwoju każdy wytwórca termometru opatrywał go we własną skalę. Stąd trudno było porównywać wskazania termometrów wykonanych przez niezależnych badaczy. Prawdę mówiąc porównanie wskazań dwóch termometrów wykonanych przez tą samą osobę również nie było proste. Aby takie porównanie było sensowne należało znaleźć sposób na standaryzację procedury wykonania i skalowania termometru.

Jednym z głównych problemów jaki na drodze do standaryzacji należało pokonać było wybranie punktów odniesienia dla skali temperatur. W popularnej skali Celsjusza takimi punktami są temperatura topnienia lodu oraz wrzenia wody, pod normalnym ciśnieniem. Wcześniejsze skale opierały się czasem na dość

osobliwych procesach – na przykład temperatura topnienia masła, temperatura zdrowego człowieka, gorącego upalnego dnia. Znaczący postęp w termometrii jest zasługą urodzonego w Gdańsku Daniela Gabriela Fahrenheita. Fahrenheit zaczął swe badania w Gdańsku, a kontynuował je w Holandii, do której wyemigrował. Swoje pierwsze termometry Fahrenheit budował wykorzystując alkohol. Poważną wadą alkoholu jest niska temperatura wrzenia. Fahrenheit zastąpił alkohol rtęcią co znacznie zwiększyło funkcjonalność jego przyrządów. Ulepszone termometry Fahrenheita miały niezwykłą jak na owe czasy własność. Dwa różne egzemplarze zaopatrzone w taką samą skalę pokazywały taką samą temperaturę. Jak każdy konstruktor termometrów, Fahrenheit zmagał się z problemem skalowania swoich przyrządów. Pierwsza wersja jego skali termometrycznej pojawia się około roku 1715. Oparta była o następujące dwa punkty:

- ❖ Punkt zerowy 0°F najniższa temperatura zanotowana w Gdańsku podczas zimy 1708/1709.
- ❖ 100°F Temperatura zdrowej żony Fahrenheita – niestety w momencie wykorzystania małżonki jako punktu odniesienia była ona chora (ok. $37,8^{\circ}\text{C}$), o czym Fahrenheit nie wiedział

Problemy z tymi punktami odniesienia są oczywiste. Trudno oczekiwać, że co roku najniższa odnotowana temperatura w Gdańsku będzie taka sama. Ponadto czekanie na najniższą temperaturę w danym roku jest kłopotliwe. Zdrowy człowiek jak punkt termometryczny też budzi wątpliwości, co udowodniła żona wynalazcy. Rok 1724 przynosi modyfikacje skali opartej o trzy punkty

- ❖ 0°F temperatura mieszaniny wody z lodem i salmiakiem lub solą w punkcie zamarzania.
- ❖ 32°F Temperatura topnienia lodu
- ❖ 96°F Temperatura zdrowego człowieka

Trzeci punkt termometryczny jest tu i niepewny i niepotrzebny. Dziś skala Fahrenheita jest definiowana względem skali bezwzględnej zdefiniowanej w układzie SI (jednostka to Kelwin). Skala Fahrenheita jest do dnia dzisiejszego powszechnie używana w Wielkiej Brytanii i USA.

W 1742 roku szwedzki astronom Anders Celsjusz zaproponował powszechnie dziś używaną skalę, skalę Celsjusza. Za temperaturę 100° uznał temperaturę topnienia lodu, za temperaturę 0° uznał temperaturę wrzenia wody pod normalnym ciśnieniem. Po odwróceniu skali propozycja Celsjusza, z czasem, zyskała aprobatę w większości europejskich krajów.



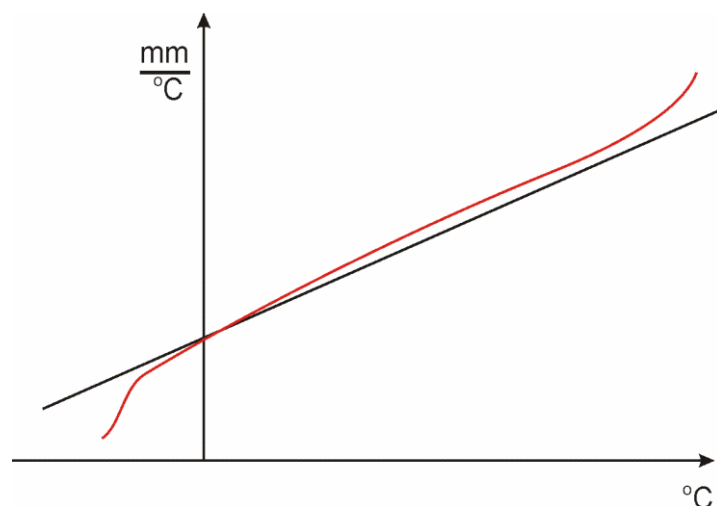
Rysunek 1.2.1. Anders Celsius (27 11 1701 – 25 IV 1744) portret autorstwa Olafa Areniusa, szwedzki astronom. Znany głównie z opracowanej przez siebie skali termometrycznej; źródło Wikipedia

Skala Celsjusza jest nam dobrze znana, w przeciwieństwie do skali Fahrenheita. Dla tych, którzy wybierają się do USA podam jeszcze garść informacji o skali Fahrenheita. W tej skali temperatura wrzącej wody pod normalnym ciśnieniem miała wynosić $32^{\circ}\text{F} + 180^{\circ}\text{F} = 212^{\circ}\text{F}$. Następcy Fahrenheita spostrzegli, że w pierwotnej skali temperatura wrzącej wody jest nieco wyższa i skorygowali skalę, tak aby jednak wynosiła dokładnie 212°F . W efekcie temperatura ciała zdrowego człowieka wynosi obecnie 98.6°F . Poniżej podaję wzory na przeliczenie temperatury między skalą Fahrenheita T_F i Celsjusza T_C .

$$T_F = 32 + \frac{9}{5}T_C \quad 1.2.1$$

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32) \quad 1.2.2$$

Warto słów kilka powiedzieć o zaletach termometru rtęciowego. Zacznę od krótkiej dyskusji samego procesu pomiaru. O pomiarach temperatury wspominałem już w pierwszym temacie (§TI 2). Zwróciłem tam uwagę, że pomiar temperatury za pomocą termometru rtęciowego jest w zasadzie pomiarem długości słupa rtęci za pomocą linijki wyskalowanej w jednostkach temperatury. Do skalowania tej linijki potrzebna jest teoria, która w przypadku termometru rtęciowego była bardzo prosta i opierała się na założeniu, że rozszerzalność temperaturowa rtęci jest liniowa. Oczywiście zależność liniowa nigdy nie utrzymuje się na całej skali temperatur (rys. 1.2.2).



Rysunek 1.2.2. Dla idealnego termometru rtęciowego możemy oczekiwać, że cieplna rozszerzalność liniowa słupa rtęci jest dla każdego przedziału temperatury taka sama (czarna linia). W rzeczywistości zmienia się ona wraz z temperaturą (czerwona linia). Pozostaje pytanie w jakim przedziale temperatur te odstępstwa od liniowego przebiegu są dla nas akceptowalne?

Wiemy, że nawet w wąskim przedziale temperatur ta zależność nie może być idealnie liniowa. Stwierdzenie liniowości należy zatem rozumieć jako stwierdzenie tego, że w określonym przedziale temperatur rozszerzalność temperaturowa rtęci jest wystarczająco liniowa dla celów termometrii. W pewnym zakresie temperatur liniowa rozszerzalność rtęci gwałtownie się załamie. Dzieje się tak w pobliżu temperatury krzepnięcia i wrzenia. Zamarznięta rtęć ma wyraźnie inny współczynnik rozszerzalności cieplnej i innych charakter tej rozszerzalności w porównaniu z rtęcią płynną. Podobnie jest parami rtęci. Oprócz całkiem dobrej liniowej rozszerzalności cieplnej, w interesującym nas zakresie temperatur, rtęć ma jeszcze kilka innych zalet:

- ❖ Jest nieprzezroczysta
- ❖ Jest ciekła w dużym zakresie temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej
- ❖ Nie paruje łatwo (oczywiście obecność par zaburza wskazania termometru cieczowego)
- ❖ Nie zwilża szkła
- ❖ Dobrze przewodzi ciepło

Ma też poważną wadę – rtęć jest trująca i łatwo paruje. Skutkiem tego w wielu krajach UE (w tym w Polsce) wprowadzono zakaz sprzedaży medycznych termometrów rtęciowych. W zamian stosuje się inne ciecze termometryczne; głównie izopropanol i galinstan⁴.

Problemy z dokładnym pomiarem temperatury nie kończą się na własnościach rtęci. Szkło z którego zbudowany jest termometr ma też swoją

⁴ Galinstan: niskotopliwy stop eutektyczny galu, indu i cyny - płynny w temperaturze pokojowej, zestala się w temperaturze około $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

rozszerzalność cieplną. Obudowa termometru ma również swoją pojemność cieplną. To znaczy, że jeżeli włożymy go do małej porcji wody to termometr ogrzewając się od tej wody zmniejszy jej temperaturę. Zmierzymy zatem temperaturę wody po jej ochłodzeniu przez termometr. W codziennych sytuacjach te wszystkie czynniki są mało istotne ale przy bardzo dokładnych pomiarach mogą przyprawić o ból głowy. Jakby jednak nie patrzeć krzywo na wady termometrów rtęciowych ich wprowadzenie znaczenie ułatwiło pomiary temperatur. Zwiększyło również dokładność tych pomiarów, pozwoliło na porównanie pomiarów wykonywanych przez różne osoby. Bez takich uniwersalnych termometrów nie byłoby rozwoju nauki i techniki. W praktyce laboratoryjnej termometry rtęciowe używane są do dziś.

1.3. Ciepło

Istotnym krokiem w rozwoju termodynamiki było zrozumienie różnicy pomiędzy ciepłem a temperaturą. Pewne fakty znane były od wieków. Przykładowo wiadano, że ciało ciepłe stykające się z ciałem chłodnym przekazuje mu ciepło. W efekcie ciało chłodne nagrzewa się a ciepłe oziębia. W powyższym stwierdzeniu mieszają się oczywiście pojęcia temperatury i ciepła. Ale wtedy tak właśnie te sprawy traktowano. Epoka Odrodzenia wniosła do nauki imperatyw mierzenia. Uczni podjęli próby pomiaru zjawisk cieplnych, czego efektem był rozwój termometrii. Próbowano również mierzyć przepływ ciepła między ciałem o wyższej i niższej temperaturze. Kwestią zajmował się między innymi Izaak Newton, ale ze względu na złożoność problemu stwierdził tylko, że tempo przepływu ciepła jest tym większe im większa jest różnica temperatur ciał. Doświadczenia Boerhave'a i Richmanna dodały do tego spostrzeżenie uwagę, że dla różnych ciał, przy tej samej różnicy temperatury zachodzą widoczne różnice prędkości przepływu ciepła. Wyniki te wskazywały, że niektóre ciała dobrze, a inne źle przewodzą ciepło. Seria pomiarów pokazała, że mieszając dwie porcje wody o masie m_1 i m_2 i temperaturze t_1 i t_2 po wyrównaniu temperatur otrzymywano porcję wody o masie m_1+m_2 i temperaturze danej wzorem

$$t_{12} = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} \quad 1.3.1$$

Boerhave wspólnie z Fahrenheitem mierzyli temperaturę mieszaniny równych mas wody i rtęci. Stwierdzili, że temperatura mieszaniny różni się od tej wyliczonej ze wzoru (1.3.1). Jeżeli woda miała wyższą temperaturę od rtęci to zmierzona temperatura końcowa mieszaniny była wyższa, a jeżeli woda miała temperaturę niższą, to zmierzona temperatura końcowa mieszaniny była niższa. Obaj ustalają, że temperatura mieszaniny wyraża się wzorem (1.3.1), gdy masa rtęci jest dwukrotnie wyższa od masy wody. Wyraźnie rtęć była bardziej podatna na ogrzanie niż woda.

Badania te kontynuuje Joseph Black. Seria eksperymentów doprowadziła go do następujących konkluzji:

- ❖ Ciała, które są ze sobą w kontakcie a ich stan nie zmienia się pod wpływem oddziaływania z otoczeniem, dążą do wyrównania swoich temperatur (tych mierzonych termometrem)

Tutaj Black zaczyna rozróżniać pomiędzy samym ciepłem a czynnikiem, który nazywa intensywnością ciepła (czyli temperaturą). Ciała wyrównują temperaturę a nie ilość ciepła o czym pośrednio ostrzega również następny wniosek

- ❖ Różne ciała mogą mieć różną pojemność cieplną

To ważne spostrzeżenie. Wskazuje, że jeżeli weźmiemy dwa ciała o tej samej masie, to przy tej samej temperaturze mogą one zgromadzić różne ilości ciepła. Niedługo potem szkocki fizyk Carl Wicke wprowadzi wielkość nazywaną „ciepłem właściwym”, której używamy dziś. Ciepło właściwe mówi nam o ilości ciepła potrzebnej do ogrzania jednostki masy danej substancji o jeden stopień. Jak się okazało różne ciała różnią się od siebie ciepłem właściwym; różnice te mogą być znaczne.

Definicja 1.3.1. Ciepło właściwe

Ciepło właściwe danej substancji jest równe ilości ciepła jakiej należy dostarczyć jednostce masy tej substancji by ją ogrzać o jednostkę temperatury.

Od samego początku zdecydowano się mierzyć ciepło właściwie w odniesieniu do jednostkowej masy wody. Po wprowadzeniu systemu metrycznego jednostką ciepła stała się kaloria [cal]. Jedna kaloria to ilość ciepła potrzebna na podniesienie temperatury jednego grama wody o jeden stopień Celsjusza. Zatem, ciepło właściwie wyraża się w układzie metrycznym jako ilość kalorii potrzebnych na ogrzanie jednostki masy (grama) o stopień Celsjusza.

$$\frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \quad 1.3.1$$

W układzie SI jednostką ciepła jest džul (ciepło jest formą energii). A ciepło właściwie wyraża się przez

$$\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \quad 1.3.2$$

W tabeli (1.3.1) przedstawiłem wartości ciepła właściwego wybranych substancji. W tabeli widać duże różnice wartości. Metale mają małą pojemność cieplną. Pojemność cieplna złota to zaledwie 130 J/kg K. Nic dziwnego, że metale szybko się nagrzewają. Dobrze też przewodzą ciepło, stąd metalowa rączka rondla postawionego na gazie szybko staje się gorąca. Woda ma znacznie większe ciepło właściwe od metali. W efekcie trudniej podnieść jej temperaturę. Za to woda jest dobrym rezerwuarem ciepła. Nagrzane morza i oceany, powoli stygnąc, oddają olbrzymie ilości ciepła i łagodzą w wielu miejscach na Ziemi klimat w okresie zimowym.

Substancja	Ciepło właściwe Układ metryczny [cal g ⁻¹ °C ⁻¹]	Ciepło właściwe układ SI [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Aluminium	0.214	920
Miedź	0.091	398
Złoto	0.031	130
Stal ¹	0.11	502
Rtęć	0.035	146
Lód	0.50	2095
Woda	1	4180
Powietrze ²	0.24	1005
Wodór ²	3.42	14316

Tabela 1.3.1. Wartości ciepła właściwego dla wybranych substancji.

¹Dla różnych rodzajów stali wartości te mogą się nieco różnić.

²Uwaga dla gazów podane są wartości ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu (ciśnieniu normalnym). Ciepło to oznaczane jest często symbolem c_p .

Wszystkie ciepła właściwe podane są dla temperatury 20°C.

Kolejnym odkryciem Blacka było ciepło utajone. Jednym z jego eksperymentów było pomiar czasu w jakim kolba z wodą o temperaturze początkowej 0°C dochodziła do temperatury 4°C. Porównał to z czasem w jakim lód o temperaturze topnienia 0°C topi się i dochodzi do temperatury 4°C, przy tych samych warunkach. Czas ten był dwudziestokrotnie dłuższy. Ewidentnie sam proces topnienia wymagał dużych ilości ciepła. Pobranie tego ciepła z otoczenia trwało zatem odpowiednio długo. Black doszedł do wniosku, że

- ❖ przy topnieniu lub parowaniu w ciałach zostaje związana duża ilość ciepła (fluidu (płynu) ciepła).

Powstało pytanie: co się dzieje z dostarczonym ciepłem? Black uznał, że ciepło jest zużywane na przemianę między fazą stałą a ciekłą lub między fazą ciekłą a gazową i opisał tę przemianę w języku teorii ciepła (ciepło to płyn ciepły). Ponieważ zdawało się, że ciepło znika w topniejących ciałach nie powodując wzrostu temperatury, przyjęła się nazwa ciepło utajone. Obecnie mówimy o ciepłe topnienia lub parowania.

Definicja 1.3.2. Ciepło topnienia (parowania)

Ciepło topnienia (parowania) danej substancji jest równe ilości ciepła jakiej należy dostarczyć jednostce masy tej substancji by ją stopić (odparować) przy założeniu, że cały proces zachodzi w temperaturze parowania (topnienia).

W systemie metrycznym ciepło to mierzymy w

$$\frac{\text{cal}}{\text{g}} \qquad 1.3.3$$

W układzie SI

$$\frac{\text{J}}{\text{kg}} \qquad 1.3.4$$

Wartości ciepła topnienia wybranych substancji przedstawia tabela 1.2.3. Przy krzepnięciu (skraplaniu) ciała muszą oddawać taką ilość ciepła jaką otrzymują przy topnieniu (parowaniu), inaczej złamana zostałaby zasada zachowania energii.

Joseph Black przysłużył się również rozwojowi metodyki i instrumentarium do badań ilościowych nad zjawiskami cieplnymi. Był jednym z ojców kalorymetrii, oraz kalorymetru.

Substancja	Ciepło topnienia Układ metryczny [cal g ⁻¹]	Ciepło topnienia układ SI [J kg ⁻¹]	Temperatura topnienia [°C]
Aluminium	94.6	396000	658.0
Miedź	48.9	205000	1083
Złoto	15.4	66000	1063
Stal ¹	49	205000	do 1520
Wolfram	45.8	192000	3380
Rtęć	2.8	11732	-38.9
Lód	79.5	332000	0.0

Tabela 1.3.2. Ciepło topnienia dla wybranych substancji.

¹Dla różnych rodzajów stali wartości te mogą się nieco różnić.

W XVIII wieku przeważał pogląd, że ciepło jest rodzajem fluidu (pływu), który otrzymał nazwę cieplik. Jednak część uczonych skłaniała się już do koncepcji ciepła jako efektu ruchu cząsteczek. Wśród nich znaleźli się między innymi Robert Boyle, Daniel Bernoulli, Thomas Hooke, Isaac Newton, Gottfried Leibniz, Humphrey Davy. Przewaga teorii cieplika wynikała prawdopodobnie z dwóch przyczyn. Była ona bliższa żywej wciąż tradycji fizyki Arystotelesa, oraz była łatwiejsza do precyzyjnego sformułowania. W owym czasie teoria kinetyczna miała mglisty charakter, co wiązało się z niejasnym statusem cząsteczkowej hipotezy budowy materii. Pozostawało również pytanie jak ciepło przemieszcza się od Słońca do Ziemi, skoro nie widać żadnego strumienia cząsteczek?

Substancja	Ciepło parowania Układ metryczny [cal g ⁻¹]	Ciepło parowania Układ SI [J kg ⁻¹]	Temperatura parowania [°C]
Aluminium	94	394000	658,0
Rtęć	68	287000	-38,8
Woda	539	2266000	0,0
Wodór ¹	111	464000	-252,8
Hel ²	6	25000	-272

Tabela 1.3.3. Ciepło parowania wybranych substancji.

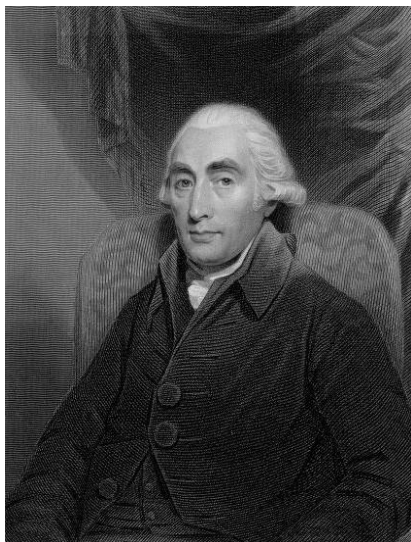
¹Pod ciśnieniem normalnym

²Pod ciśnieniem 25 barów

W teorii cieplika ciepło miało charakter substancjalny. Ciepłota ciała była kwestią zawartości substancji o nazwie cieplik. Substancji tej przypisywano następujące własności

- ❖ Cieplik jest fluidem, którego cząstki wzajemnie odpychają się.
- ❖ Cząsteczki cieplika są przyciągane przez inne ciała materialne. Siła tego przyciągania zależy od rodzaju ciała
- ❖ Cieplik jest fluidem niezniszczalnym (można to nazwać zasadą zachowania cieplika)
- ❖ Cieplik może być swobodny (wtedy tworzy „atmosferę” wokół każdej cząsteczki materii) lub utajony (wtedy jest związany z cząstkami materii na zasadzie przypominającej wiązania chemiczne)
- ❖ Cieplik jest nieważki

W drugiej połowie XIX wieku teoria cieplika została odrzucona na rzecz teorii kinetycznej. Nie mniej przez dwa wieki dobrze służyła termodynamice, dlatego dziś odnosimy się do niej z szacunkiem. Do pewnego stopnia teoria cieplika pełniła taką samą rolę jak dziś ciągłe modele ciał stałych czy płynów. Choć wiemy, że składają się z cząsteczek, to traktujemy te ciała jako ciągłe. Dla wielu analiz taki model jest zupełnie wystarczający.



Rysunek 1.3.1. Joseph Black (16 IV 1728 – 6 XII 1799) szkocki fizyk i chemik znany z prac nad ciepłem i z odkrycia dwutlenku węgla. Black nie gonił za akademicką sławą. Jego osiągnięcia stały się powszechnie znane za sprawą jego ucznia Johna Robisona, które pośmiertnie opublikował wyniki Blacka.

1.3.1. Flogiston

Obok ciepłika, pod koniec XVII wieku powstała również teoria fluidu ognia, który nazwano flogistonem. Warto się na chwilę zatrzymać przy flogistonie. Dziś jest to co prawda koncepcja martwa, ale ma to swoje plusy. Flogiston jest dobrą lekcją pogładową pokazującą jak odrzucona później koncepcja teoretyczna motywowała uczonych do dokonywania odkryć. Może niektóre nasze współczesne koncepcje, co do których wartości jesteśmy mocno przekonani spotka w przyszłości ten sam los jaki spotkał koncepcję flogistonu? Flogiston jest dzieckiem nadchodzącej epoki dominacji w nauce eksperymentu. Ale sam eksperyment dostarcza suchych danych, które prędzej czy później trzeba zinterpretować. Inaczej mówiąc eksperyment musi prowadzić do syntezy teoretycznej – w przeciwnym razie eksperymenty prowadzić będą do wydłużających się zestawów wyników, opisów i spostrzeżeń o ograniczonej wartości. Koncepcja teoretyczna spina wielkie zbiory wyników doświadczeń tych już przeprowadzonych i tych, które będą przeprowadzone w spójne opowiadania. Przykładem takiego opowiadania jest sferyczny Kosmos starożytnych Greków (rys. TVI 1.3.1). Grecki filozof mógł siadać przy amforze pełnej wina, w ciepłą śródziemnomorską noc i snuć opowieść o kulistej Ziemi w środku Kosmosu oraz kołowych sferach, po których biegają planety, a wszystko zwieńczone jest sferą gwiazd stałych. To jest właśnie koncepcja teoretyczna spinająca wielowiekowe obserwacje, głównie Asyryjskie i Babilońskie. I o ile studiowanie tablic z wynikami obserwacji wymagało przygotowania, a tym bardziej wyciąganie na ich bazie wniosków i czynienie przewidywań, o tyle sferami mógł sobie w głowie kręcić praktycznie każdy. To już wystarczało na uzyskanie odpowiedzi na wiele „dlaczego” dotyczących obserwowanych zjawisk na niebie. Był zatem ten model prawdziwy czy nie? To w sumie złe pytanie. Lepiej zapytać: czy był to model użyteczny czy nie? Teraz mogę powiedzieć, był to model użyteczny, który wiele rzeczy stawiał w prostym świetle i pozwolił na konstrukcje jeszcze bardziej

wyrafinowanego i użytecznego modelu. Jego następca, model geocentryczny Ptolemeusza (rys. TVI 1.3.4-5), był znacznie skuteczniejszy. Całość doprowadziła do rewolucji na poziomie reguł na bazie, których konstruujemy modele ruchu planet (prawa Keplera). Za tym przyszła nowa fizyka, której skuteczność przyćmiła wszystko co ją poprzedzało. Niemniej jej pojawienie było również zasługą tych wcześniejszych modeli. Taka płodna „śmierć” to również ważny sukces naukowego modelu czy teorii. Kiedy zatem mówimy o koncepcji flogistonu to musimy o tym wszystkim pamiętać. Z naszego punktu widzenia koncepcja flogistonu była naiwna i cierpiała na wiele słabości, podobnie zresztą jak wczesne modele Kosmosu. Ale w czasach, gdy ogień traktowano jako podstawowy element (jeden z czterech elementów Arystotelesa), koncepcja flogistonu była jakościowym skokiem w rozwoju nauki o ogniu. Pozwoliło uczonym zajmować się ogniem jako zjawiskiem, które można wyjaśnić w ramach paradygmatu rodzącej się nauki nowożytnej. Flogiston pozwalał traktować ogień w kategoriach ilościowych. Pozwalał również na objaśnienie niektórych zjawisk, planowanie nowych eksperymentów i wnioski, że często nie idą one tak jakby to wymagała obecność flogistonu. To w prostej drodze prowadziło do odrzucenia flogistonu, ale bez tego „flogistonowego” mostu byłoby trudniej dojść o wielu konkluzji. W jeszcze większym stopniu dotyczy to koncepcji ciepłika. Ciepłik był „sprytniejszy” od flogistonu. Trzeba było więcej czasu i bardziej wyrafinowanych technik doświadczalnych by przekonać, że nie jest to najlepsza koncepcja stało się udziałem większości uczonych. Wielu pionierów termodynamiki pracowało skutecznie myśląc kategoriami teorii ciepłika. Ich osiągnięcia przetrwały, ale tam gdzie onegdaj pojawiał się ciepłik sprawy zostały przeformułowane by być w zgodzie ze współczesnymi bardziej uniwersalnymi teoriami. Dlatego we współczesnych podręcznikach do termodynamiki ciepłik nie jest widoczny. Niemniej, kiedy myślimy o ciepłe, to widzimy je bardziej jako płyn, który przepływa od ciała do ciała, niż jako efekt ruch ogromnej liczby cząteczek. To jest tak jak z wodą, wiemy że składa się z cząteczek, ale dla naszej wyobraźni jest to ciągła ciecz.

Współczesne opowiadania mają jedną przewagę nad tymi starożytnymi. Pozwalają prawidłowo opowiedzieć przebieg i wynik jeszcze nie przeprowadzonego eksperymentu. Dzięki temu przez samo opowiadanie odkrywamy nowe sprawy, które potem z powodzeniem potwierdzają się w eksperymencie. Pamiętaj – mówiłem już o tym w (§TIV). LeVierre i Adams ułożyli sobie opowiadanie o plancie leżącej poza Uranem, której obecności mogłaby dawać obserwowany ruch Urana. W ten sposób odkryli Neptuna. No tak, jak już wiesz te współczesne opowiadania bywają mocno spięte matematyczną dyscypliną. Ale co możemy na to poradzić, że przyroda lubi właśnie takie opowiadania?

Flogiston jest opowiadaniem o ogniu, wyrosłym z mocno już przejrzałej doktryny Arystotelesa, wielu wieków doświadczeń alchemików, oraz nowego ducha nauk eksperymentalnych. Flogiston ma w sobie coś ze starej i z nowo

powstającej nauki. Przez co przeszedł on szybko z krainy żywych pojęć do krainy duchów. Przejściowa obecność flogistonu była również skutkiem tego, że świat układów badanych przez termodynamikę jest dużo bardziej złożony niż mechanika niebios, w której pojęcia tego typu nie pojawiły się. Sukces na polu termodynamiki wymaga zdecydowanie więcej wysiłku i bardziej złożonego i różnorodnego instrumentarium laboratoryjnego i pojęciowego, niż ma to miejsce w mechanice nieba. Rozwój tego instrumentarium i metodologii badań zajął odpowiednio więcej czasu i wymagało pojęć przejściowych takich jak ciepik i flogiston.

W alchemii ogień był uważany za główną siłę napędową dla przemian jednych substancji w inne. Ogień miał posiadać siłę oczyszczającą, pozwalającą oddzielić to co szlachetne od tego co pospolite. W alchemii starożytnej i średniowiecznej kategorie moralne mieszały się z kategoriami fizycznymi. Późniejsza nauka doprowadziła do rozdzielenia tych kategorii, przez co dziś motywacje wielu działań alchemików są dla nas mało zrozumiałe. Ogień należał do jednego z czterech ziemskich pierwiastków Arystotelesa. Był z nich najłżejszy, najbardziej ruchliwy. Wiemy już, że pierwiastek według Arystotelesa był raczej potencją, możliwością realizującą się w materii niż kategorią substancjalną. Pierwiastek jako taki nie miał osobnego bytu fizycznego. Tak więc stwierdzenie, że ogień był najłżejszy z pierwiastków nie jest poprawne. Należałoby raczej stwierdzić, że te kawałki materii, w których dominowała potencja ognia nabywały cech lekkości i ruchliwości. Siedemnastowieczna alchemia europejska zmaterializowała ogień. Ogień przestał być jedną z potencji nadającą własności materii, sam stał się materią mogącą się mieszać z innymi postaciami materii. Ostatnią formą tego zmaterializowanego ognia jest flogiston. Koncepcję flogistonu opracował George Stahl (1697), który rozwijał pomysł Joachima Bechera (1669). Całość bazowała na wcześniejszych pracach alchemików, w których interpretowano zmianę masy metali na skutek prażenia, jako wnikanie w nie cząsteczek substancji ognistej. Efekt zmiany masy był niewielki ale wówczas już mierzalny. Zasadniczą tezą tej teorii jest to, że spalanie jest efektem wydzielania zawartego w ciałach flogistonu – czyli materii ognia. Oznacza to również, że ciała muszą mieć zdolność przyłączania flogistonu. Ciała niepalne to ciała pozbawione flogistonu – ciała zdeflogistonowane. Drobne starte metale łatwo spalają się w powietrzu – co oznaczało, według koncepcji flogistonu, że zawierają dużo flogistonu. Obecnie mówimy, że się utleniają – tworzą tlenki metali. Poprzez prażenie można doprowadzić do rozbicia wiązań z tlenem, co zwolennicy teorii flogistonu uważali za efekt napełnienia metalu flogistonem. Wyjątek stanowiło tu złoto, które nie tworzy tlenków. Wówczas nie mówiono o tworzeniu tlenków. Proces tworzenia tlenków nazywano kalcynowaniem (czyli zwapnianiem). Kalcynowanie prowadziło do utworzenia metalu zdeflogistonowanego – czyli wapna metalu. I tak tlenek żelaza był nazywany wapnem żelaza. Uważano, że złoto jako najszlachetniejszy z metali trwale wiąże w sobie flogiston (nie tworzy tlenków).

Teoria flogistonu wprowadziła do chemii teoretyczny ład. I tak spalanie niemetalu prowadziło do powstania kwasu. Ściślej prowadziło do powstania kwaśnego dymu, który po rozpuszczeniu w wodzie dawał kwas. Spalanie metalu nieszlachetnego dawało wapno metalu (tlenek metalu). Proces wytapiania metalu z rudy polegał na jego naflogistonowaniu, na przykład poprzez spalanie w obecności węgla. Węgiel wówczas oddawał flogiston zwapniałym metalom. W procesie spalania metalu w powietrzu, powietrze jest niezbędne jako medium pośrednie, do którego przechodzi flogiston, powietrze odbiera metalom flogiston. Substancje organiczne są zwykle palne. W procesie rozpuszczania metalu przez kwas, metal oddaje swój flogiston do kwasu i wytrącają się sole metalu. W procesie biologicznego wzrostu organizmy pobierają flogiston z powietrza – stąd powietrze jest niezbędne do życia.

W tym duchu odkrywano wówczas nowe pierwiastki. Przykładem jest odkrycie wodoru w reakcji żelaza i kwasu siarkowego (ówczesna nazwa to oleum vitrioli). Za odkrywcę wodoru podaje się Cavendisha, choć obecność tego gazu nie umknęła uwadze wcześniejszym alchemikom. Pierwszeństwo Cavendisha związane jest, w znacznej części, z flogistonowego tła teoretycznego na jakim wodór jawił się jako nowy gaz o specyficznych własnościach. Cavendish nie twierdził, że odkrył nowy pierwiastek chemiczny, taka interpretacja pojawiła się później. Zauważ, że dopóki nie zostanie stworzone nowożytnie pojęcie pierwiastka dopóki uczeni nie będą mogli odkrywać tychże pierwiastków. Cavendish odkrył wodór jako element flogistonowej układanki. Znaczenie tego odkrycia stało się jasne po odkryciu tlenu. Za odkrywcę tlenu uznaje się angielskiego duchownego i chemika Josepha Priestleya, choć i przed nim syntezowano ten gaz. Nie było to trudne. Gdyż tlen wydziela się w procesie kalcynowania wapna rtęci (prażenia tlenku rtęci). A wszelkie związki rtęci były ulubionym materiałem dla alchemicznych doświadczeń. Biorąc pod uwagę, że prażenie było standardową procedurą, tlen uwalniał się w pracowniach alchemików na wieki przed Priestleyem. Część z nich musiała zauważyć obecność nowego gazu i odkryć jego dziwne własności. Problemem w badaniach historii alchemii jest to, że była ona nauką hermetyczną. Alchemicy zapamiętali kodowali swoje odkrycie w trudnych do rozszyfrowania alegorycznych opisach, dostępnych tylko dla wąskiego grona wtajemniczonych. Na tlen natrafił najbardziej znany w ówczesnej Europie alchemik XVIII wieku Michał Sędziwój. Michał opisał jego własności w szeroko znanym dziele alchemicznym, a Priestley niewątpliwie to dzieło znał. Priestley odkrył również dwutlenek węgla i stwierdził jego obecność w powietrzu wydychanym przez zwierzęta. W ówczesnej interpretacji było to powietrze pozbawione przez organizm żywy flogistonu. Priestley jest również wynalazcą wody gazowanej, czyli wody nasyconej dwutlenkiem węgla. W tym samym czasie tlen odkrył szwedzki chemik Karl Scheele. Cavendish zmieszał nowo odkryty tlen z wodorem i podpalił mieszaninę. Efektem była wybuchowa reakcja w wyniku, której powstała woda. Biorąc pod uwagę wysoką palność wodoru Cavendish zaczął traktować wodór jako flogiston.

Z faktu, że tlen powoduje gwałtowne palenie się substancji palnych stwierdzono, że tlen stanowi powietrze zdeflogistonowane. Pamiętaj, że powietrze było niezbędnym czynnikiem do procesu spalania, gdyż według ówczesnych koncepcji, było szczególnie łase na flogiston. Powietrze miało po prostu wysysać flogiston z innych ciał. Odkrycie tlenu nasunęło przypuszczenie, że jest to ta składowa powietrza, która pochłania flogiston. Efektem wchłonięcia flogistonu przez tlen była woda, zatem woda to nic innego jak nasycony flogistonem tlen. Badanie Cavendisha doprowadziły do pierwszego ilościowego określenia składu wody – na 423 objętości wodoru przypadają 208 objętości tlenu. Szkołki chemik Daniel Rutheford (1749-1819) jest odkrywcą azotu, ale nie jako pierwiastka chemicznego, tylko jako istotnej składowej powietrza atmosferycznego. Zauważył on, że po usunięciu tlenu, pozostaje w naczyniu jeszcze składowa niepodtrzymująca ani życia ani palenia. W 1777 roku opublikował wyniki swoich prac nad ogniem i powietrzem. Określił między innymi skład powietrza na 27% powietrza ognistego (tlenu) oraz 73% azotu. Większość chemików uznała azot za powietrze maksymalnie naflogistonowane (nasycone flogistonem), choć nie było tu zgody. Na przykład Cavendish dokonał spalania azotu przepuszczając przez mieszaninę azotu i tlenu iskrę elektryczną. W efekcie Cavendish syntetyzował tlenki azotu. Znany z ogromnej precyzji pomiarów Cavendish zauważył, że około dziesiątej części procenta azotu z powietrza nie daje się spalić z tlenem. Ta drobna część to odkryte wiele lat później gazy szlachetne.

Opisane wyżej odkrycia miały dla ówczesnej nauki przełomowe znaczenie. W pracowniach kilku najwybitniejszych (al)chemików epoki pokazano, że wodę i powietrze można rozbić na substancje prostsze i nie można ich traktować jako pierwiastki w tym sensie w jakim traktował je Arystoteles. Nawiasem mówiąc wprowadziło to czasowy chaos do samego pojęcia pierwiastka. Trudno nam dziś zrozumieć wagę tych osiągnięć. Oto waliły się fundamenty panującej przez ponad piętnaście wieków nauki o substancjach. Dokonano istotnych spostrzeżeń związanych z procesem palenia i mechanizmem reakcji chemicznych. Dokonano istotnych spostrzeżeń dotyczących znaczenia powietrza dla życia, oraz reakcji chemicznych związanych z oddychaniem. Sformułowano pierwszą od czasów Arystotelesa koncepcję dotyczącą podstaw chemii – teorię flogistonu, która pchnęła chemików na drogę nowych odkryć. Bazując na teorii flogistonu opracowano nowe wydajniejsze procesy technologiczne (na przykład proces produkcji kwasu siarkowego).

Teorii flogistonu brak było precyzji i spójności dzisiejszych teorii. Składając prace ówczesnych chemików łatwo byłoby zauważyć dość dużą dowolność w interpretacji, na gruncie teorii flogistonu, tych samych faktów doświadczalnych. Oprócz tych niespójności związanych z podejściem różnych uczonych do teorii flogistonu, istniały kłopoty o bardziej ogólnym charakterze. Jednym z nich był wzrost masy metali przy zwapnianiu (czyli oddawaniu flogistonu). Schyłek teorii flogistonu przyszedł wraz z pracami Antoine Lavoisiera. Lavoisier jest uważany za twórcę współczesnej chemii naukowej.

W swej pracy używał najprecyzyjniejszych wówczas wag. Zapoczątkował reformę w nazewnictwie chemicznym. Działanie to z pozoru ma mało wspólnego z odkrywaniem, w istocie były bardzo ważne. Stare nazewnictwo było dostosowane do wywodzącej się z teorii Arystotelesa alchemii. Nowe nazewnictwo oznajmiało światu nowego, nowożytnego ducha chemii. Od strony technicznej stosowanie starego nazewnictwa do nowej chemii prowadziło do wielu nieporozumień. Nowa nomenklatura chemiczna w istotny sposób pomagała myśleć o chemii w nowy sposób.

Lavoisier udowodnił eksperymentalnie, że wapno metalu jest nie tyle zdeflogistonowanym metalem ile związkiem tlenu i metalu. Konsekwentnie proces spalania powinien być interpretowany jako proces łączenia się metalu z tlenem, a nie jako proces oddawania flogistonu. Stwierdził, że spalanie jest procesem gwałtownego przyłączania tlenu – czyli gwałtownym utlenianiem. Z precyzyjnych pomiarów mas w doświadczenia Lavoisiera wynikało, że suma mas substratów jest równa sumie mas produktów. Na tej bazie Lavoisier wysnuł hipotezę zasady zachowania masy. Zgodnie z nią masa jest wielkością stałą i nie podlega aktom destrukcji lub kreacji z niczego. Substancje mogą podlegać przemianom ale ich sumaryczna masa musi pozostać stała. Od strony filozoficznej zasada zachowania masy nie była czymś nieoczekiwanym. W greckiej filozofii szeroko rozpowszechniony był pogląd, że byt (coś) nie może powstać z niebytu (z niczego), jak również, że byt (coś) nie może przejść w niebyt (w nicość). Mimo tych odniesień nie można tu mówić o greckiej zasadzie zachowania bytu we współczesnym rozumieniu zasad zachowania. Współczesne zasady wywodzą się z innego, nie filozoficznego źródła. Zakładają, że zachowana wielkość jest mierzalna, czyli należy do królestwa naki a nie filozofii. Grecy nie posiadali miary pozwalającej mierzyć ilość bytu, pewnie nawet nie próbowali takiej miary zdefiniować. Ich filozofia przyrody (nie mówiąc o filozofii bytu), w przeciwieństwie do nowożytnej nauki, nie była oparta na pomiarze. Zasada zachowania masy Lavoisiera była ekstrapolacją wyników jego eksperymentów, rosnącego przekonania, że nauka mówi o rzeczach mierzalnych.

Jak już wspomniałem swoje wnioski wyciągał Lavoisier z wielu dobrze przemyślanych i precyzyjnie prowadzonych doświadczeń. Przykładowo Lavoisier prowadził spalanie proszku cynowego w zważonej uprzednio retorcji. Po ukończeniu prażenia retorta była ważona, po czym otwierano ją i ponownie ważono. Następnie ważono otrzymane w ten sposób wapno cyny (tlenek cyny). Pomiary wskazywały, że przyrost masy retorty po otwarciu jest równy



Rysunek 1.3.2. Portret Antonie Lavoisiera (26 VIII 1743 – 8 V 1794) z żoną Marie-Anne pędzła Jacques-Luisa Davida, francuski chemik, biolog, ekonomista. Wyjaśnił proces spalania jako gwałtowne utlenianie, istotnie przyczynił się do wprowadzenia systemu metrycznego, podał precyzyjną definicję pierwiastka chemicznego oraz sformułował prawo zachowania masy. Przez wielu uważany za „ojca” nowoczesnej chemii. Jako szlachcic został skazany, przez francuski trybunał rewolucyjny, na ścięcie na gilotynie.

przyrostowi masy cyny. Interpretacja doświadczenia była prosta. Tlen zawarty w retorcie wiązał się z cyną, w wyniku czego w retorcie pojawiało się podciśnienie. Po jej otwarciu napływało do retorty powietrze, którego masa, równała się masie związanego tlenu. Inne doświadczenie polegało na prażenie tlenku rtęci, co prowadziło do jego rozkładu na rtęć i tlen. Tlen był zbierany ważony a jego właściwości dokładnie badane. Pozwoliło to stwierdzić, że ubytek masy wyprażonego tlenku rtęci odpowiada masie uzyskanego tlenu. Właściwości zgromadzonego gazu wskazywały na to, że jest to tlen. Lavoisier jako pierwszy wykonał precyzyjne doświadczenia z termicznym rozkładem wody, potwierdzając (w drugą stronę) uzyskane wcześniej wyniki Cavendisha.

Na podstawie prowadzonych eksperymentów stwierdził, że tlen jest składnikiem znanych kwasów. Doszedł na tej podstawie do fałszywego wniosku, że tlen jest istotną składową kwasów. Tu objawił się u Lavoisiera duch alchemii, co nie może dziwić, biorąc pod uwagę, że jego wykształcenie chemika opierało się w sporej części na pismach alchemicznych. Lavoisier doszedł do wniosku, że tlen jest zasadą kwasową, to jest tym elementem, który nadaje związkom cech kwasowości, co było w swej istocie alchemicznym podejściem do problemu. Tlen został nazwany oxygenium (greckie oksos to kwaśny, a gen to rodzić). Nazwa ta przyjęła się w wielu językach, a przez pewien okres tlen w języku polskim nazywał się „kwasoród”. Nazwę tlen wprowadził, Michał Oczapowski (1856), który wywiódł ją od słowa „tlić”. Powietrze, które pozostało po usunięciu tlenu zostało przez Lavoisiera nazwane azot. Nazwa wywodzi się od greckiego a-zoe, co można przetłumaczyć jako zaprzeczenia życia. Inną nazwą było nitrogenium, czyli zasada saletrzana. W polskiej chemii XIX wieku funkcjonowała przez jakiś czas nazwa saletroród. Konsekwentnie wodór, jako zasada wodna, otrzymał

nazwę hydrogenium, a w Polsce przez pewien czas funkcjonowała nazwa wodoród.

Swoje stanowisko w sprawie flogistonu podsumował Lavoisier w dziele *Reflexion sur flogiston (Rozważania nad flogistonem)* wydanym w 1783r. Jak to zwykle bywa teza, że spalanie to proces utleniania, oraz że flogistonu nie ma nie zdobyła sobie od razu szerokiego uznania. Starsi uczeni (na przykład Cavendish, czy Scheele), w następnych latach dalej posługiwali się koncepcją flogistonu. Nie mniej pod koniec XVIII wieku tezy Lavoisiera zostały zaakceptowane przez większość znanych chemików. Jako ciekawostkę dodam, że Lavoisier był gorącym zwolennikiem teorii ciepłika.

1.4. Bilans cieplny

Bilans cieplny opiera się na zasadzie zachowania energii. Podobnie jak w księgowości wydatki muszą być równe przychodom, inaczej mamy manko, tak i w przypadku termodynamiki przepływy ciepła muszą bilansować się do zera. To znaczy, każdemu pobraniu ciepła, przez jakiś fragment układu izolowanego musi towarzyszyć jego utrata w innym fragmencie tegoż układu izolowanego. Prosty przykładem może być lód zanurzony w wodzie o temperaturze wyższej niż temperatura topnienia. Lód pobiera ciepło a woda je oddaje. Bilans tych przepływów ciepła musi wyjść na zero. W ogólnym przypadku ciepło pobrane jest równe sumie ciepła zużytego na podniesienie temperatury lodu do temperatury topnienia i na przemianę fazową lód-woda. Na rozgrzewkę zrobimy prosty przykład.

Zadanie 1.4.1.

W garnku jest litr (kilogram) wody o temperaturze 20 °C. Ile ciepła trzeba dostarczyć tej porcji wody aby doprowadzić ją do temperatury wrzenia, pod normalnym ciśnieniem? Ciepło właściwe wody wynosi 4180 J/kg K.

Zadanie jest proste. Skoro wiemy ile należy dostarczyć ciepła jednemu kilogramowi wody dla podniesienia jego temperatury o jeden stopień Kelwina (Celsjusza) – 4180 J, to wiemy ile tego ciepła potrzeba dla podgrzania kilograma wody o 80 stopni Kelwina (Celsjusza)

$$1\text{kg } 80\text{K } 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} = 334400\text{J} \quad 1.4.1$$

Zwracam uwagę, że to spora porcja energii. Na przykład o tyle zwiększy się energia potencjalna jednotonowego ciężaru, uniesionego na wysokość ok. 35m. Uzyskanie takiej energii wymaga spalania około 8g benzyny. W praktyce przy domowym podgrzewaniu wody dużo ciepła ucieka do otoczenia, więc potrzeba odpowiednio więcej paliwa.

2. Gaz doskonały

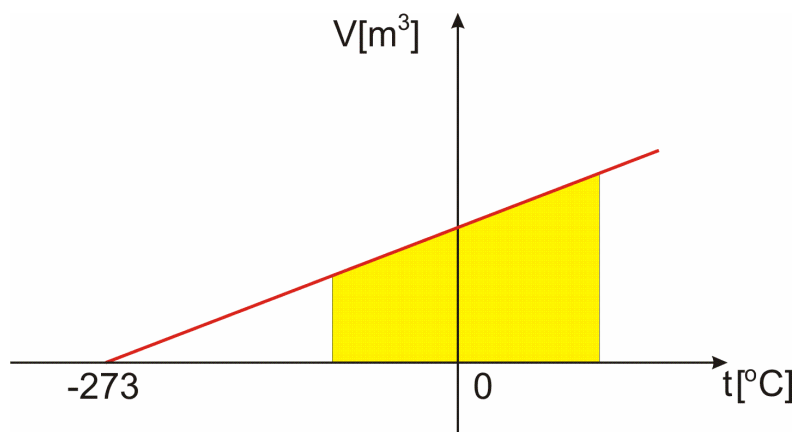
Powróć do historii badań nad gazami. Poznaliśmy prawo Boyle'a. (1.1.2). Kolejnym tematem jaki zainteresował badaczy była rozszerzalność cieplna gazów. Przez dłuższy czas nie było zgody co do charakteru tego zjawiska. Pomiary części uczonych wskazywały na to, że rozszerzalność cieplna jest liniową funkcją temperatury, podczas gdy inni donosili, że wcale tak prosto nie jest.

Pierwsze pomiary o zadowalającej dokładności, wykonane w 1787, były dziełem francuskiego fizyka Jacquesa Charlesa. Charles stwierdził, że rozszerzalność cieplna gazów jest liniową funkcją temperatury, a współczynnik rozszerzalności jest taki sam dla różnych gazów, co było ważkim stwierdzeniem. Niestety nie opublikował swoich wyników. Następny w kolejce był Włoch Alessandro Volta, który w 1793 roku stwierdził, że rozszerzalność jest liniową funkcją temperatury a współczynnik rozszerzalności wynosi $1/270$ i jest taki sam dla wszystkich gazów. Volta swoje wyniki opublikował, ale w mało znanym czasopiśmie *Annali di Chimica* i jego praca nie była szerzej znana. W 1802 roku John Dalton ponownie odkrył, że współczynnik rozszerzalności cieplnej różnych gazów jest taki sam. Również w 1802 francuski chemik Joseph Louis Gay-Lussac przedstawił wyniki swoich eksperymentów, przyznając przy tym, że znane mu były prace Charlesa. Również i on stwierdził, że rozszerzalność cieplna jest liniową funkcją temperatury, i co ważne współczynnik rozszerzalności jest taki sam dla wszystkich gazów. I to od niego prawo to nazywa się prawem Gay-Lusaca, choć czasem można się spotkać z określeniem „prawo Charlesa”. Pomiary Gay-Lussaca dały wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej $\alpha=1/266.6$. Współcześnie wynosi on $\alpha=1/273$. Ponieważ rozszerzalność cieplna jest liniową funkcją temperatury to prawo Gay-Lussaca możemy zapisać w postaci

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \tag{2.1}$$

V_0 jest tu objętością początkową. Wykres zależności objętości od temperatury przedstawiony jest na rysunku (2.1). Kolorem żółtym zaznaczony jest pewien obszar, w którym powiedzmy pan Abacki wykonywał pomiary. Każdy uczony zajmujący się tym tematem wykonywał pomiary w ograniczonym zakresie temperatur, choć niekoniecznie dokładnie takim jak na rysunku. Nikt na początku XIX wieku nie wykonywał pomiarów poniżej -50°C , bo było to wówczas technicznie bardzo trudne. Wyrysowanie linii prostej poza obszarem, w którym były robione pomiary, nazywane jest ekstrapolacją. Ekstrapolując zakładamy, że skoro w przemierzonym zakresie temperatur zależność jest liniowa, to pewnie będzie tak również nieco poza granicznymi wartościami. Pytanie pozostaje jak bardzo duże jest to „nieco”. Jeżeli przyjmiemy współczesną wartość współczynnika α , to widać, że dla $t=-273^\circ\text{C}$, objętość gazu $V \rightarrow 0$, co wskazuje na

to, że ekstrapolacja zaszła z daleko. Po drodze musi zdarzyć się coś co zmieni zależność liniową. Jak się można domyślać silnym czynnikiem zmieniającym zależność liniową jest zjawisko skraplania, czyli przejścia od fazy gazowej do ciekłej. Jednak na początku XIX wieku nie było jasne czy wszystkie gazy da się skroplić.



Rysunek 2.2. Mierzona (w zakresie żółtego obszaru) i ekstrapolowana liniowa zależność rozszerzalności cieplnej gazu jako funkcji temperatury.

Podobny wykres można wykonać, na podstawie eksperymentu, dla zmian ciśnienia przy stałej objętości. Dostaniemy liniową zależność

$$p = p_0 (1 + \beta t) \quad 2.2$$

i przez ekstrapolację prostej opisanej wzorem (2.2) dojść do wniosku, że dla $t = -273^\circ\text{C}$, ciśnienie gazu $p \rightarrow 0$. Symbole V_0 i p_0 są wartościami objętości i ciśnienia danej porcji gazu w temperaturze topniejącego lodu, czyli dla $t = 0^\circ\text{C}$. Choć zdawano sobie sprawę z niebezpieczeństw jakie niesie ekstrapolacja do odległych obszarów, to temperatura bliska -273°C zaczęła fascynować umysły ówczesnych fizyków, jako granica największego możliwego zimna. Dalsze badania wykazały, że choć w wielu kwestiach zbyt odważna ekstrapolacja wzorów (2.1. i 2.2) prowadzi do błędnych wniosków to jednak granica „największego zimna” określona została poprawnie. Dziś wartość tzw. zera bezwzględnego wynosi -273.16°C lub 0K .

Badania nad gazem przyczyniły się do budowy balonów. Pierwsza udokumentowana próba z balonem na ciepłe powietrze miała miejsce 8 sierpnia 1709 roku. Próbę z modelem takiego balonu (bez załogi) przeprowadził Bartholomeo Lourenço de Gusmão, nadworny kapelan króla Portugalii Jana. V. Bartholomeo jest zresztą autorem kilku projektów statków latających. W grudniu 1782 próby z balonem (na ciepłe powietrze) wykonanym z płótna i papieru (objętość ok. 18m^3) przeprowadzili francuscy papiernicy bracia Montgolfier (rys. 2.2). Balon wzniósł się na wysokość ok. 250m. W czerwcu 1783 roku bracia eksperymentują z balonem o objętości ok. 900m^3 . Balon wzniósł się na wysokości w granicach 1600-2000m i w czasie lotu trwającego dziewięć i pół

minuty przeleciał blisko 2.5km. Dziewiętnastego września 1783 w Wersalu bracia przeprowadzają próbę z balonem z gondolą, do której ładują barana, koguta i kaczkę. Eksperyment miał rozwiać wątpliwości co do możliwości zniesienia lotu przez organizmy do tego nienawykłe. Niespełna 200 lat później z tych samych powodów zwierzęta poprzedzą człowieka w locie na orbitę.



Rysunek 2.2. Opis pierwszego załogowego balonu braci Montgolfier z 1786; źródło Wikipedii

Udana próba oznaczała, że bracia rozpoczęli przygotowania do lotu załogowego. Pierwszy lot stał się udziałem Jeana François Pilâtre de Rozier. Wzniósł się on na wysokość 26m w balonie na uwięzi. Następnie bracia zbudowali balon o pojemności 2000m³, który mógł unieść dwie osoby. Dwudziestego pierwszego listopada 1783 roku odbył się pierwszy załogowy lot balonu swobodnego. Pilotami byli Jean François Pilâtre de Rozier oraz François Laurent d'Arlandes. Balon wzbił się na wysokość około 100m i w czasie dwudziestu pięciu minut przeleciał około 9km. Od tego momentu człowiek mógł wzniesić się w powietrze z czego skwapliwie korzystał. Już w styczniu 1785 roku pierwszy pilot balonu przeleciał nad kanałem La Manche. Jako ciekawostkę dodam, że bracia Montgolfier nie byli entuzjastami lotów balonowych. Z dostępnych źródeł wynika, że tylko jeden z nich i tylko raz wybrał się w podróż balonem.

Pierwszy znany nam balon na wodór (ok. 4m średnicy) był dziełem znanego już nam Jacquesa Charlesa i powstał również w 1783 roku. Kilkanaście dni po udanym locie załogowym balonu braci Montgolfier, pierwszego grudnia 1783 roku Charles wraz z Nicolasem LouiSEM Robertem poleciał własnym balonem wodorowym. Balon wznosił się na wysokość ponad 500m. Jego konstrukcja wytyczała standard na budowę kolejnych modeli balonów napełnianych wodorem. Balon Charlesa wykonany był z gumowanego jedwabiu, a powłoka opleciona została siatką do której przymocowana była gondola. Balon

wyposażony był w klapę umożliwiającą wypuszczanie wodoru, w balast i barometr służący jako wysokościomierz. Jeszcze jedna ciekawostka. W 1806 roku podczas lotu balonem sklejonym z afiszy cyrkowych, polski pilot (pochodzenia rumuńskiego) Jordaki Kuparentko, uniknął śmierci wyskakując na spadochronie z palącego się balonu. Jest uznawany za pierwszego człowieka na świecie, który w ten sposób przeżył katastrofę lotniczą.

Dziś baloniarstwo stało się sportem, rozrywką, areną dla miłośników ekstremalnych wyczynów i narzędziem badawczym. Balony wykorzystuje się meteorologii do badań górnych warstw atmosfery. NASA wykorzystuje balony do badań Ziemi i przestrzeni kosmicznej. W tym drugim przypadku balony służą za platformę do wynoszenia na wysokość 30-40 km obserwatoriów. Na tej wysokości atmosfera zakłóca obserwacje w dużo mniejszym zakresie niż przy powierzchni Ziemi.

Połączenie prawa Boyle'a i Gay-Lussaca prowadzi nas do tzw. równania stanu gazu doskonałego. Współcześnie zapisujemy to prawo tak

$$p V = n R T \quad 2.3$$

Gdzie p , V i T to ciśnienie, objętość i temperatura. R to stała, tak zwana stała gazowa, a n to ilość moli. W tym równaniu temperatura T musi być wyrażona w Kelwinach. W skali Kelwina zero temperatury wypada z definicji w temperaturze zera bezwzględnego. Użycie skali Celsjusza lub Farenheita prowadzi do błędnych wyników liczbowych.

Mole, jak wszyscy wiemy to takie dziwne i zarazem uciążliwe owady, które miast nosić ubrania zjadają je. Przypomnę tu, że jest jeszcze jedno znaczenie tego pojęcia. Mol jest jednostką liczności materii, co więcej jest to jednostka podstawowa układu SI (§TI 6.7). Kiedy już jesteśmy przy molach warto również zdefiniować masę molową. Krótko - masa molowa to masa atomów (cząsteczek) o liczbie równej liczbie Avogarda.

Definicja 2.1: Masa molowa

Masa molowa jest masą jednego mola danego rodzaju atomów (cząsteczek)

W układzie SI jednostką masy molowej jest kilogram na mol [kg/mol]. W praktyce częściej korzysta się z gramów na mol [g/mol].

Czas podać definicję gazu doskonałego. Będzie to definicja tymczasowa.

Definicja 2.2: Gaz doskonały

Gaz doskonały to gaz, który poddaje się opisowi przez równanie (2.3) stanu gazu doskonałego.

Definicja (2.2) określa model gazu doskonałego. Żaden z rzeczywistych gazów nie jest doskonały. Jednak, wiele gazów, na przykład zawartych w atmosferze, w warunkach zbliżonych do normalnych, zachowuje się niemal tak jak gaz doskonały i wtedy traktujemy je jako gazy doskonałe. Model gazu doskonałego

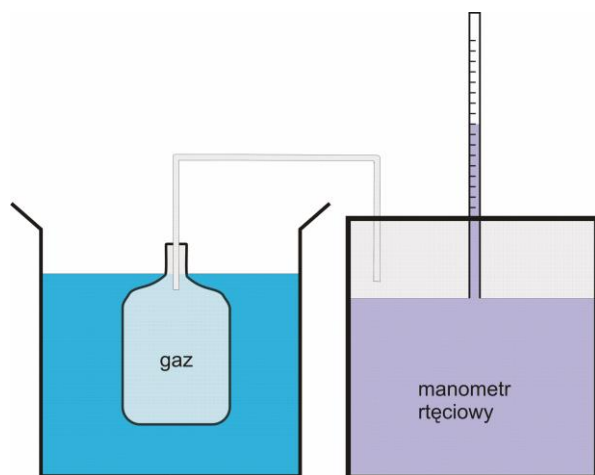
to najprostszy użyteczny model. To taka kulista krowa (§TI 1) wśród modeli gazów.



Rysunek 2.4. Z lewej - balon NASA w końcowej fazie przygotowania do lotu. Tylko szczytowa część balonu wypełniona jest gazem. Reszta leży rozciągnięta na Ziemi. Widać to również na rysunku z prawej. Z prawej - ten sam balon tuż przed startem z terytorium Nowej Zelandii (lotnisko Wanaka) w marcu 2015. W miarę wznoszenia się do góry ciśnienie powietrza na zewnątrz będzie malało, przez co gaz w balonie będzie się rozszerzał zwiększając siłę wyporu działającą na balon (objętość wypełnionego balonu to $532\ 000\text{m}^3$). Pozwala to osiągnąć pułap lotu 33km; źródło NASA

Wróćę na moment do kwestii skalowania termometrów. Przyjeliśmy na razie termometr rtęciowy jako termometr odniesienia. Brak nam było jednak głębszej teorii na uzasadnienie liniowej zależności między temperaturą a rozszerzalnością cieplną rtęci. Teraz jesteśmy w lepszej sytuacji. Mamy równanie stanu gazu doskonałego. Możemy więc oprzeć skalowanie termometrów o tzw. termometr gazowy. Równanie stanu gazu doskonałego da nam pomost do przeliczenia na przykład zmiany objętości gazu przy wzroście jego temperatury. Jedynym mankamentem tego pomysłu, jest to, że nie mamy gazu, który byłby całkowicie idealny. Mamy za to sporo podstaw do przekonania, że powietrze, czy takie gazy jak tlen, azot, wodór, przy normalnym ciśnieniu i normalnych zakresach temperatur zachowują się niemalże jak gaz doskonały. Zabierzmy się zatem za termometr gazowy. Idea termometru gazowego przedstawiona jest na rysunku (2.5). Taki termometr gazowy nie jest wolny od wad. Gdy słupek rtęci w manometrze podnosi się, zmienia się objętość gazu i zależność temperatura - ciśnienie nie jest idealnie liniowa. Gdy jednak zbiornik rtęci jest duży w porównaniu z objętością rurki manometru błąd ten jest bardzo mały. Pomiar zakłóca też rozszerzalność cieplna pojemnika z gazem oraz fakt, że temperatura manometru nie jest taka sama jak temperatura cieczy. Może to

powodować zmianę temperatury gazu wewnątrz manometru i zmienić jego wskazania.



Rysunek 2.5. Pojemnik z gazem zanurzony jest w cieczy, której temperaturę mierzymy. Z pojemnika wychodzi rurka, która połączona jest z manometrem rtęciowym. Zmiana temperatury prowadzi, zgodnie ze wzorem $pV=nRT$ do zmiany ciśnienia, co jest wskazywane przez manometr wyskalowany w jednostkach temperatury. Dla wody z lodem przyjmuje się, że termometr wskazuje 0°C , a dla wrzącej wody, pod normalnym ciśnieniem przyjmuje się, że termometr wskazuje 100°C . Odcinek pomiędzy tymi dwoma punktami dzieli się tak aby uzyskać stustopniową skalę.

Wskazane źródła błędów, jak i te, o których nie napisałem, mogą być kompensowane przez odpowiednią konstrukcję przyrządu, właściwą procedurę pomiarową, oraz odejmowanie błędów po dokładnym określeniu ich wielkości. Dobry termometr gazowy jest bardziej skomplikowanym urządzeniem niż ten na rysunku. Jego konstrukcja pozwala na opracowanie korekt błędów pomiarowych. Bardziej liniowy czynnik roboczy i efektywne procedury korekcji błędów powodują, że precyzja termometrów gazowych jest wyższa niż rtęciowych. Tabela (2.1) porównuje wskazania wodorowego termometru gazowego z wskazaniami termometru gazowego powietrznego i rtęciowego.

Termometr wodorowy	Termometr powietrzny	Termometr rtęciowy
0°	0°	0°
40°	40.001°	40.111°
60°	59.990°	60.086°
100°	100°	100°

Tabela 2.1. Porównanie wskazań termometru gazowego wodorowego z termometrem gazowym powietrznym oraz termometrem rtęciowym. Wskazania w temperaturze zamarzania wody i jej wrzenia są takie same, ze względu na to, że są to punkty odniesienia dla porównywanych termometrów. Maksymalna różnica wskazań między termometrami gazowymi jest rzędu 0.01° . Maksymalna różnica wskazań między termometrem wodorowym i rtęciowym przekracza 0.1° ; dane według N. W. Zemansky'ego *Temperatury* bardzo niskie i bardzo wysokie, PWN, Warszawa, 1968

Odniesienie do termometru gazowego wodorowego nie oznacza, że jest to termometr idealny. Wodór zachowuje się, przy temperaturach od zera do stu stopni Celsjusza bardziej jak gaz doskonały niż powietrze, stąd możemy się spodziewać, że pomiary wykonane z jego użyciem są bliższe ideału. Z tabeli widać, że termometry gazowe różnią się między sobą mniej niż w stosunku do termometru rtęciowego. Ta mniejsza rozbieżność przemawia również na korzyść termometru gazowego. Z przyjętej teorii wynika, że wskazania termometru gazowego nie powinny zależeć od rodzaju gazu. Fakt, że między wodorem a powietrzem są różnice wskazuje, że oba gazy nie są idealnie doskonałe (a przynajmniej jeden z nich). Fakt, że różnice są małe, wskazuje, że termometr gazowy ma dużą dokładność.

Termometr gazowy jest mało wygodny w użyciu. Jest jednak wzorcem do skalowania i oceny działania innych bardziej praktycznych rozwiązań takich jak termometry rtęciowe.

2.1. Przemiany gazowe

W ogólnym przypadku zmiana stanu gazu doskonałego związana jest ze zmianą wszystkich jego parametrów, ale w ramach wytyczonych przez równanie stanu (2.3). W teorii i w praktyce wyróżniamy pewne szczególne przemiany, gdy zmienia się wybrane parametry podczas gdy pozostałe mają stałą wartość. Omówię w kolejności przemianę: izobaryczną (stałe ciśnienie), izochoryczną (stała objętość), izotermiczną (stała temperatura) i adiabatyczną (izolacja cieplna od otoczenia). Przemiany te omówię dla gazu doskonałego, ale trzeba pamiętać, że mogą one również zachodzić dla układów, do których model gazu doskonałego nie stosuję się.

2.1.1. Przemiana izobaryczna

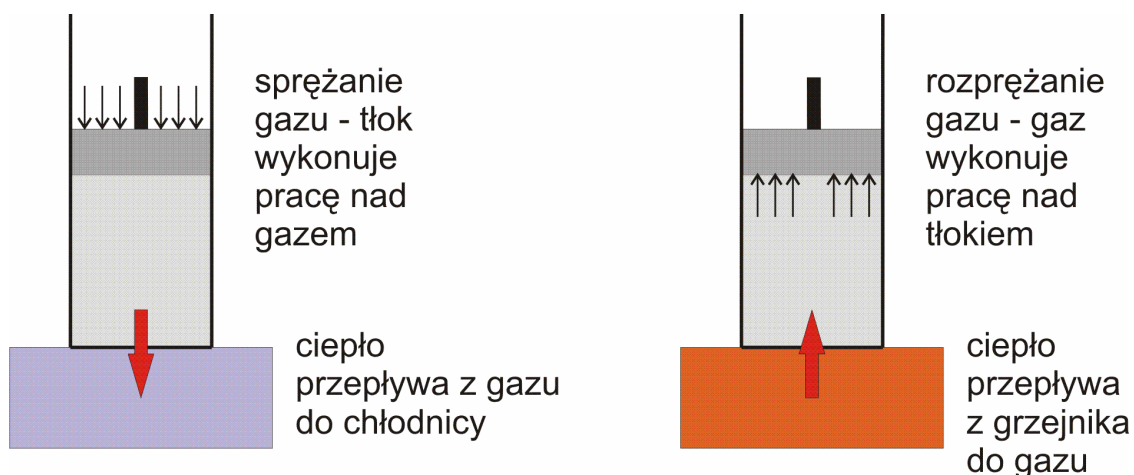
Przemiana izobaryczna, to taka przemiana przy której ciśnienie gazu jest stałe. Jeżeli ustalonej porcji gazu dostarczamy ciepła, tak że zmienia się jego temperatura o ΔT , a ciśnienie pozostaje stałe, to zgodnie z równaniem stanu gazu doskonałego (2.3) musi zmieniać się objętość gazu o ΔV ,

$$\Delta V = nR \frac{\Delta T}{p} \quad 2.1.1$$

Przyjrzyjmy się iloczynowi $p\Delta V$, który w przypadku cylindra z tłokiem pokazanego na rysunku (2.1.1) możemy rozpisać w postaci

$$p\Delta V = pS\Delta l = F\Delta l = \Delta W \quad 2.1.2$$

Tutaj S to pole powierzchni cylindra a Δl , to przesunięcie tłoka. Widać z tego, że iloczyn $p\Delta V$ ma wymiar pracy, czyli siły razy przesunięcie, co oznacza, że rozprężający się gaz wykonuje pracę, a nad gazem sprężanym pracę wykonują siły zewnętrzne (rys. 2.1.1).



Rysunek 2.1.1. Przemiana izobaryczne ze sprężaniem gazu (po lewej) i z jego rozprężaniem (po prawej). Chłodnica z lewej strony odbiera ciepło z gazu tak aby mimo sprężania miał on stałe ciśnienie. Grzejnik z prawej dostarcza ciepła do gazu, tak aby mimo rozprężania miał on stałe ciśnienie.

Chociaż na rysunku (2.1.1) przedstawiony jest tłok o stałym polu przekroju, to wyrażenie (2.1.2) nie jest zależne od kształtu naczynia zmieniającego objętość. Zatem rozprężający się gaz doskonały w przemianie izobarycznej wykonuje pracę równą

$$W = p\Delta V \quad 2.1.3$$

W ogólnym przypadku, gdy przemiana nie jest izobaryczna, zmiany ciśnienia gazu mogą być powiązane ze zmianą jego objętością, a wzór na pracę powinniśmy zapisać w postaci

$$pdV = dW \quad 2.1.4$$

Gdy gaz jest sprężany, to przyrost objętość jest ujemny – gaz kurczy się i wtedy gaz wykonuje ujemną pracę (co oznacza, że praca jest wykonywana nad gazem). Ze wzoru (2.3) wynika, że przy sprężaniu w przemianie izobarycznej temperatura gazu maleje. Ale nad gazem wykonują pracę siły zewnętrzne, które go sprężają. Gdyby temperatura gazu nie malała to ciśnienie nie mogłoby być stałe. Dla zachowania stałego ciśnienie potrzebna jest chłodnica, która odbiera od gazu ciepło. Przy izobarycznym rozprężaniu temperatura gazu musi wzrosnąć. Potrzebny jest zatem grzejnik dostarczający ciepła.

2.1.2. Przemiana izochoryczna

Kolejna przemiana na naszej liście jest przemianą izochoryczną. W przemianie izochorycznej stała jest objętość gazu. Oznacza to że przyrost objętości jest równy zeru $\Delta V=0$, w konsekwencji gaz nie wykonuje pracy (lub nad gazem nie wykonują pracy siły zewnętrzne). Z równania stanu gazu doskonałego widać, że jak rośnie ciśnienie, to musi również rosnać temperatura gazu i na odwrót, malejącemu

ciśnieniu odpowiada malejąca temperatura. Wzrost temperatury gazu oznacza, że pompujemy do niego ciepło, czyli energię. Co się dzieje z tą energią? Cóż, póki co musimy założyć, że gaz ją jakoś magazynuje. Jak się okaże jest to całkiem rozsądne założenie, gdyż gaz, jeżeli tylko pozwolimy mu się rozprężyć jest zdolny do wykonania pracy, kosztem tej zmagazynowanej energii – zupełnie jak ściśnięta sprężyna. Tą zgromadzoną przez gaz energię będziemy nazywali energią wewnętrzną gazu i oznaczali ją literą U . Zewnętrznym przejawem wzrostu energii wewnętrznej gazu, jest właśnie wzrost jego temperatury.

2.1.3. Przemiana izotermiczna

Jako trzecią omówię przemianę izotermiczną. W przemianie izotermicznej stała pozostaje temperatura. Zgodnie z równaniem stanu gazu doskonałego (2.3) mamy zależność.

$$p(V) = \frac{nRT}{V} \quad 2.1.5$$

Z (2.1.5) wynika, że ciśnienie zależy od objętości. Wstawię ten wzór do wyrażenia na pracę (2.1.4)

$$dW = pdV = nRT \frac{dV}{V} \quad 2.1.6$$

Obliczenie pracy wykonanej przy zmianie objętości gazu od V_p do V_k , wymaga całkowania. Na szczęście obliczana całka jest w każdej tablicy całek.

$$W = nRT \int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} = nRT [\ln(V_k) - \ln(V_p)] = nRT \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right) \quad 2.1.7$$

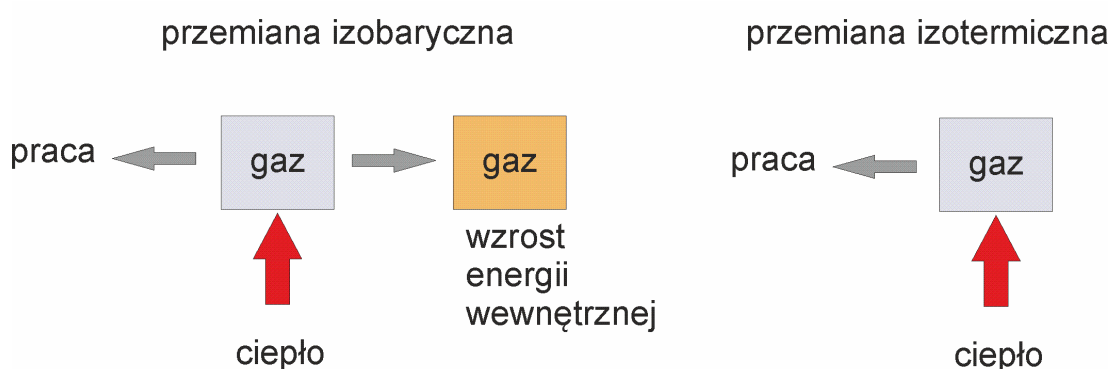
W przemianie izotermicznej nie rośnie energia wewnętrzna gazu, gdyż stała jest jego temperatura. Oznacza to, że gaz albo wykonuje pracę kosztem ciepła dochodzącego z grzejnika, albo cała praca wykonana nad gazem zostaje w postaci ciepła przekazana do chłodnicy. Czyli do przemiany izotermicznej potrzebny jest albo grzejnik albo chłodnica.

Warto tu zwrócić uwagę na jeden ważki fakt. Gdy gaz izotermicznie rozprężamy wykonuje on pracę. Pytanie brzmi skąd gaz bierze potrzebną do wykonania pracy energię? Podobnie jak w przemianie izobarycznej (rys. 2.1.1) musimy użyć grzejnika, który jest źródłem energii cieplnej. Ciepło dostarczone z grzejnika zamienia się w pracę. To kluczowy problem w termodynamice – studia nad przemianą ciepła, które związane jest z chaotycznym ruchem cząstek na pracę mechaniczną, czyli uporządkowany ruch na przykład tłoka w silniku cieplnym. Dzięki temu jeżdżą nasze samochody (z wyłączeniem tych o napędzie elektrycznym, gdzie na pracę mechaniczną zamieniamy energię elektryczną).

Definicja 2.1.1: Silnik ciepły

Silnik ciepły jest urządzeniem, który kosztem energii cieplnej wykonuje pracę mechaniczną.

Jeżeli tej samej porcji ciepła dostarczymy do gazu w przemianie izotermicznej i izobarycznej, to w przypadku przemiany izotermicznej gaz wykona większą pracę, gdyż całe ciepło zostanie zamienione na pracę. W przemianie izobarycznej ciepło zostanie w części zamienione na pracę a w części na zwiększenie energii wewnętrznej gazu (wzrośnie jego temperatura) (rys. 2.1.2.). W przemianie izochorycznej całe ciepło zostanie zamienione na zmianę energii wewnętrznej gazu (wzrost temperatury).



Rysunek 2.1.2. Dystrybucja ciepła w przemianie izobarycznej i izotermicznej.

Ma to swoje konsekwencje dla wartości ciepła właściwego gazu. W przemianie izobarycznej (ciśnienie jest stałe) ciepło właściwe gazu c_p jest większe niż w przemianie izochorycznej (stała jest objętość); ciepło właściwe w przemianie izochorycznej oznaczamy przez c_v . Dzieje się tak dlatego, że w przemianie izobarycznej dostarczane ciepło nie tylko podnosi temperaturę gazu, ale również zamienia się na pracę wykonaną przez gaz. W przemianie izochorycznej całe ciepło idzie na zmianę temperatury gazu. W przemianie izotermicznej ciepło właściwe gazu jest nieskończenie duże, gdyż z definicji temperatura gazu nie zmienia się niezależnie od tego jak dużo ciepła do gazu dostarczymy.

Spróbujmy policzyć różnicę $c_p - c_v$. W przemianie izobarycznej ciepło ΔQ dostarczone do gazu zostaje zużyte na wykonanie pracy ΔW i zwiększenie energii wewnętrznej gazu ΔU . W przemianie izochorycznej ciepło to idzie tylko na zmianę energii wewnętrznej. Niech Q_p oznacza ciepło potrzebne na zmianę, w przemianie izobarycznej, energii wewnętrznej n moli gazu o ΔU , co oznacza zmianę temperatury o ΔT , wtedy mamy

$$\underbrace{nc_p \Delta T}_{=Q_p} - p\Delta V = \Delta U \quad 2.1.8$$

Niech Q_V to ciepło potrzebne na zmianę, w przemianie izochorycznej, energii wewnętrznej n moli gazu o ΔU , co oznacza zmianę temperatury o ΔT , wtedy mamy

$$\underbrace{c_V n \Delta T}_{=Q_V} = \Delta U \quad 2.1.9$$

Odejmując (2.1.9) od (2.1.8) mamy

$$0 = c_p n \Delta T - c_V n \Delta T - p \Delta V \Rightarrow (c_p - c_V) n \Delta T = p \Delta V \quad 2.1.10$$

Korzystając z równania gazu doskonałego (2.3) otrzymuję

$$(c_p - c_V) n \Delta T = n R \Delta T \Rightarrow c_p - c_V = R \quad 2.1.11$$

To bardzo sympatyczny wynik. W przypadku gazu doskonałego różnica między ciepłem właściwym w przemianie izobarycznej, a ciepłem właściwym w przemianie izochorycznej jest równe stałej gazowej R .

Pewnie zauważyłeś, że zmianę energii wewnętrznej gazu wiążę ściśle, ze zmianą jego temperatury. Czynie tak bez większego uzasadnienia. Ale aby po to uzasadnienie sięgnąć musimy wejść w mikroskopowy model gazu doskonałego, co będzie miało miejsce już w następnym temacie. Teraz możemy to uznać za fakt, który dobrze koreluje z eksperymentem.

Fakt: 2.1.1:

Gdy dwie porcje gazu doskonałego zwiększają swoją temperaturę o taką samą wartość ΔT , to ich energia wewnętrzna zmienia się również o taką samą wartość ΔU .

2.1.4. Przemiana adiabatyczna

Pozostała mi jeszcze do omówienia przemiana adiabatyczna, przy której zakładamy brak wymiany ciepła między gazem i otoczeniem $dQ=0$. Korzystając z faktu, że dla gazu doskonałego ciepło dostarczone (odebrane) rozkłada się na część pochodzącą od energii wewnętrznej U i pracy mogą zapisać

$$dQ = 0 = dU + p dV \Rightarrow dU = -p dV \quad 2.1.12$$

widzimy, że praca w przemianie adiabatycznej wykonana jest kosztem energii wewnętrznej gazu, co jest zrozumiałe biorąc pod uwagę fakt, że gaz nie pobiera ani nie oddaje ciepła do otoczenia. Z równania stanu gazu doskonałego mamy

$$p V = nRT \Rightarrow p dV + V dp = nRdT \quad 2.1.13$$

Skąd

$$dT = \frac{p dV + V dp}{nR} = \frac{p dV + V dp}{n(c_p - c_V)} \quad 2.1.14$$

$$pdV + \frac{c_V}{(c_p - c_V)} (p dV + V dp) = 0 \quad 2.1.14$$

Obie strony tego równania mnożymy przez $c_p - c_V$

$$c_p pdV - c_V pdV + c_V (p dV + V dp) = 0 \quad 2.1.15$$

Po uproszczeniach mamy

$$c_p pdV + c_V V dp = 0 \quad 2.1.16$$

Dzieląc obie strony tego równania przez pV mamy

$$c_p \frac{dV}{V} + c_V \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow c_p \frac{dV}{V} = -c_V \frac{dp}{p} \quad 2.1.17$$

Mamy równanie różniczkowe z rozseparowanymi zmiennymi. Nie pozostaje nam nic innego jak scałkować obie strony tego równania

$$\chi \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dp}{p} \quad 2.1.18$$

Wprowadziłem nowe oznaczenie

$$\chi = \frac{c_p}{c_V} \quad 2.1.19$$

Te proste całki mają również proste rozwiązanie

$$\ln(p) + \chi \ln(V) = \ln(C) \quad 2.1.20$$

C oznacza stałą całkowania. Korzystając z własności logarytmów wzór (2.1.20) można zapisać w postaci

$$pV^\chi = \text{const} \quad 2.1.21$$

Równanie to jest równaniem opisującym przemianę adiabatyczną gazu doskonałego. W literaturze nazywane jest równaniem Poissona lub równaniem adiłaty. Jest ono oczywiście równoważne równaniu stanu gazu doskonałego przy założeniu, że między gazem a środowiskiem nie zachodzi wymiana ciepła. Obliczymy pracę wykonaną przez gaz w przemianie adiabatycznej, przy zmianie objętości od V_p do V_k .

$$W = \int_{V_p}^{V_k} p dV \quad 2.1.22$$

W całej przemianie adiabatycznej prawa strona (2.1.21) ma stałą wartość. Oznacza to, że

$$p_p V_p^\chi = pV^\chi \Rightarrow p = p_p \frac{V_p^\chi}{V^\chi} \quad 2.1.23$$

Wartość p i V oznaczają ciśnienie i objętość gazu w dowolnej chwili przemiany. Wstawiając (2.1.23) do (2.1.22) mamy

$$W = \int_{V_p}^{V_k} \frac{p_p V_p^\chi}{V^\chi} dV = \frac{p_p V_p^\chi}{1-\chi} (V_k^{1-\chi} - V_p^{1-\chi}) \quad 2.1.24$$

Rozwiązanie tej całki daje szukany wzór na pracę

$$W = \frac{p_p V_p}{1-\chi} \left[1 - \left(\frac{V_k}{V_p} \right)^{1-\chi} \right] \quad 2.1.25$$

Obliczymy również pracę rozwijając wyrażenia (2.1.11)

$$dQ = 0 = dU + p dV = c_V n dT + p dV \quad 2.1.26$$

Wykorzystując ponownie równanie stanu gazu doskonałego mamy

$$c_V n dT = p dV = -n \frac{RT}{V} dV \quad 2.1.27$$

Pracę w przemianie adiabatycznej możemy obliczyć teraz w funkcji zmiany temperatury, a nie jak poprzednio ciśnienia

$$W = \int_{V_p}^{V_k} p dV = -n \int_{T_p}^{T_k} c_V dT = n c_V (T_p - T_k) \quad 2.1.28$$

Czas na przykładowe zadanie

Zdanie 2.1.1

Gaz o temperaturze $t_0=20^\circ\text{C}$, znajdujący się pod ciśnieniem $p_0=100\text{hPa}$ w objętości 830 litrów, uległ sprężeniu. Przy sprężaniu wykonano pracę $A=166700\text{J}$. Obliczyć objętość, ciśnienie i temperaturę gazu po sprężeniu, jeżeli podczas przemiany gaz nie wymieniał ciepła z otoczeniem. Przyjąć, że $\chi=1,25$.

Ponieważ gaz nie wymieniał ciepła z otoczeniem mamy do czynienia z przemianą adiabatyczną. Praca w przemianie adiabatycznej wyraża się wzorem (2.1.25)

$$W = \frac{p_p V_p}{1-\chi} \left[1 - \left(\frac{V_k}{V_p} \right)^{1-\chi} \right] \quad 2.1.29$$

Z równania tego obliczamy V_k

$$\left(\frac{V_k}{V_p} \right)^{1-\chi} = \frac{p_p V_p - W(1-\chi)}{p_p V_p} \quad 2.1.30$$

Po dalszych przekształceniach mamy

$$V_k^{1-\chi} = \frac{p_p V_p - W(1-\chi)}{p_p V_p^\chi} \Rightarrow V_k = \left(\frac{p_p V_p - W(1-\chi)}{p_p V_p^\chi} \right)^{\frac{1}{1-\chi}} \quad 2.1.31$$

Po podstawieniu danych liczbowych mamy

$$V_k = \left(\frac{100000 \text{ [Pa]} 0.83 \text{ [m}^3\text{]} + 166700 \text{ [J]} \frac{1}{4}}{100000 \text{ [Pa]} 0.83^{\frac{5}{4}} \text{ [m}^3\text{]}^{\frac{5}{4}}} \right)^{-4} \quad 2.1.32a$$

Dalsze przekształcenia prowadzą do

$$V_k = \frac{4.93 \cdot 10^{19} \text{ [m}^3\text{]}}{2.42 \cdot 10^{20}} = 0.2 \text{ m}^3 \quad 2.1.33$$

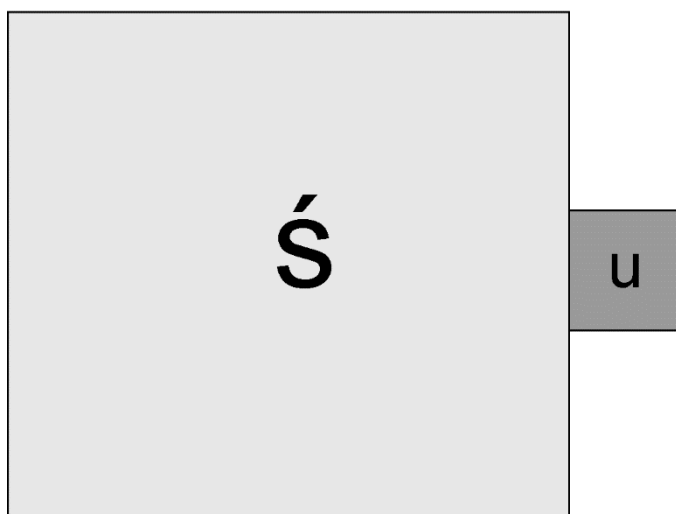
Ciśnienie końcowe obliczamy ze wzoru (2.1.21) na przemianę adiabatyczną

$$p_k = 100000 \left(\frac{0.83}{0.2} \right)^{\frac{5}{4}} = 590000 \text{ [Pa]} \quad 2.1.34$$

3. Zerowa i pierwsza zasada termodynamiki

Przyszła czas na formalizację termodynamiki, czyli na sformułowanie tzw. zasad termodynamiki. Ze względów historycznych zasady termodynamiki numerujemy od zera: mamy więc zerową, pierwszą, drugą i trzecią zasadę termodynamiki. Zerowa zasada mówi nam o czymś co zdaje się być oczywiste, ale nikt nie powiedział, że reguły fizyki muszą zawsze mijać się ze zdrowym rozsądkiem. Zaczę od określenia „równowagi termicznej”. Weźmy pod uwagę pojemnik z gazem. Postawmy go na długo w spokoju w jakimś zamkniętym pomieszczeniu o stałej temperaturze i ciśnieniu. Możemy się spodziewać, że po odpowiednio długim czasie temperatura gazu w pojemniku wyrówna się z temperaturą otoczenia. Dopóki nie zadziała jakiś czynnik zewnętrzny temperatury te pozostaną wyrównane. Mówimy, że gaz znalazł się w stanie równowagi termicznej z otoczeniem. Generalnie jeżeli weźmiemy dowolne ciało lub układ fizyczny i doprowadzimy do sytuacji, gdy przepływ ciepła między tym układem a otoczeniem ustanie, to powiemy, że układ jest w równowadze termicznej. Z pojęciem równowagi zetknęliśmy się już w mechanice (§TIII 5.1), gdzie równowaga również oznaczała stan statyczny, ale układu mechanicznego.

W termodynamice ważne będzie rozróżnienie między badanym układem a jego otoczeniem (środowiskiem). Otoczenie jest również układem termodynamicznym. Zwykle przyjmujemy, że otoczenie (środowisko) jest dużo większe od danego układu. Co to znaczy dużo większe? To znaczy, że o ile zmiany parametrów układu są dla nas mierzalne, to zmiany w środowisku są na tyle małe, że są niedostrzegalne (rys. 3.1)



Rysunek 3.1. Zwykle wymagamy aby środowisko „Ś” układu termodynamicznego „u” było na tyle duże, żeby przepływ energii z układu do środowiska (otoczenia) nie zmieniał w mierzalny sposób stanu środowiska.

Przykładowo, niech z garnka z wodą o objętości pół litra i temperaturze 25°C wypływa ciepło do powietrza o temperaturze 20°C znajdującego się w dużej hali sportowej. Po pewnym czasie temperatura w garnku spadnie do praktycznie

20°C. W efekcie temperatura w hali powinna wzrosnąć i tak się stanie, tyle że w niedostrzegalnym stopniu. Hala dobrze pełni rolę środowiska dla garnka.

Zetknijmy ze sobą dwa ciała A i B. Z doświadczenia wiemy, że jak poczekamy dostatecznie długo to przepływ ciepła między tymi ciałami ustanie. Powiemy, że ciała te znajdują się w równowadze termicznej. Dotarłem do punktu, w którym mogę sformułować zerową zasadę termodynamiki

Określenie 3.1: Zerowa zasada termodynamiki

Jeżeli dwa ciała (układy fizyczne) A i B są w stanie równowagi termicznej, a ponadto ciało (układ) A jest w równowadze termicznej z ciałem (układem) C, to z tego wynika, że ciała (układy) B i C są również w równowadze termicznej.

Używając określeń z matematyki można krótko powiedzieć, że relacja równowagi termicznej jest przechodnia. Tego się właśnie spodziewamy, na podstawie elementarnego doświadczenia. To nie znaczy, że jeżeli jest to kwestia elementarnego doświadczenia to nie należy sprawy sformułować w jasnej postaci. Dlaczego ta oczywista zasada ma numer zero a nie jeden? Kiedy zaczęto formułować zasady termodynamiki to nikt nie widział jak to w końcowym obrazie będzie wyglądać. Na początku uczeni w ogóle nie wiedzieli, że pracują nad czymś co z czasem będzie nazywane „zasadami termodynamiki”. A jak już świat nauki zorientował się, że wszystko to prowadzi do zasad termodynamiki, to stwierdzono, że nawet tak oczywista reguła, jak powyższa, musi do nich dołączyć. Tym bardziej, że prowadząc rozumowanie nad innymi zasadami, często milcząco zakładamy spełnienie zerowej. Postanowiono jej więc nadać pierwszy numer. A że jedyńka była już zajęta, to przydzielono jej numer zero.

Równowaga termodynamiczna między dwoma układami jest szerszym pojęciem niż równowaga termiczna. Wymaga aby układy te były w stanie równowagi termicznej, nadto mechanicznej (brak niezrównoważonych sił wewnętrznych i zewnętrznych) i chemicznej.

Aby posunąć się dalej w rozwoju teorii wprowadzę kilka nowych pojęć. Pierwsze to funkcja stanu

Definicja 3.1: Funkcja stanu

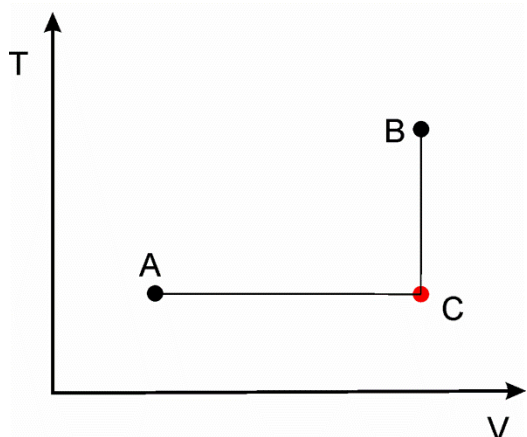
Funkcja stanu układu jest funkcją zależną wyłącznie od wartości parametrów charakteryzujących dany układ.

Przykładem funkcji stanu gazu doskonałego jest ciśnienie. Z równania gazu doskonałego (2.3) mamy

$$p(n, R, T) = \frac{nRT}{V} \quad 3.1$$

Powiedzmy, że mamy zbiornik, zawierający jeden mol gazu doskonałego o temperaturze T i objętości V . Te trzy parametry, poprzez funkcję (3.1) jednoznacznie określają ciśnienie gazu doskonałego. Nie ważne jest przy tym

w jaki sposób gaz znalazł się w tym stanie. Na rysunku (3.2) widać dwie przykładowe ścieżki jakimi gaz doskonały może dojść do pewnego stanu końcowego C. Niezależnie od tego jaką ścieżką doszliśmy do stanu C temperatura T i objętość V w punkcie C daje tę samą wartość ciśnienia p .



Rysunek 3.2. Do stanu C dochodzimy na dwa sposoby. Z punktu A poprzez przemianę izotermiczną, lub z punktu B poprzez przemianę izochoryczną. Niezależnie od ścieżki ciśnienie w stanie C będzie zależało tylko od końcowych wartości temperatury i objętości

Funkcje stanu przypominają nieco potencjał w polu zachowawczym, gdzie praca nie zależała od ścieżki, po której przemieszczał się układ. Zależała natomiast tylko od punktu startowego i końcowego. Funkcja stanu zależy tylko od punktu końcowego w jakim znalazł się układ. Przykładem wielkości, która nie jest funkcją stanu jest ciepło. Dla gazu doskonałego nie istnieje funkcja typu

$$Q = Q(p_1, \dots, p_N) \quad 3.1a$$

pozwalające na wyliczenia ciepła na podstawie wartości parametrów p_1, \dots, p_N .

Warto poświęcić jeszcze chwilę parametrom charakteryzującym układy termodynamiczne. Parametry układu termodynamicznego są wielkościami makroskopowymi, to jest takimi, które odnoszą się do dużych zbiorów cząstek. Przykładami parametrów są: masa, gęstość, temperatura. Dzielimy je na parametry wewnętrzne i zewnętrzne. Parametry zewnętrzne opisują własności środowiska, w którym znajduje się układ. Przykładem parametrów zewnętrznych są: siły zewnętrzne, kształt i objętość układu. Do parametrów wewnętrznych należą na przykład: ciśnienie, temperatura, gęstość. Nadto parametry dzielimy na intensywne i ekstensywne. Parametry ekstensywne zależą od masy układu, a intensywne są od masy niezależne. Przykładem parametru intensywnego jest temperatura. Widać to na przykładzie pojemnika z gazem w równowadze termodynamicznej. Gdy podzielimy go na dwie części, masa obu części będzie o połowę mniejsza od masy całej porcji gazów. Temperatury obu części gazu będą jednak takie same jako całej jego porcji. Zatem temperatura nie zależy od masy. Z drugiej strony ciepło zawarte w połowie porcji gazu równa się połowie ciepła zgromadzonego w całej porcji gazu. Ciepło (energia wewnętrzna U) jest zatem parametrem ekstensywnym.

Definicja 3.2: Parametry intensywne

Parametry intensywne to wielkości fizyczne określające stan układu fizycznego, niezależne od masy tego układu

Definicja 3.3: Parametry ekstensywne

Parametry ekstensywne to wielkości fizyczne określające stan układu fizycznego, zależne od masy tego układu

Definicja 3.4: Parametry wewnętrzne

Parametry wewnętrzne to wielkości fizyczne określające wewnętrzny stan układu fizycznego

Definicja 3.5: Parametry zewnętrzne

Parametry zewnętrzne to wielkości fizyczne należące do środowiska, które wpływają na stan danego układu fizycznego

Należy pamiętać, że typowy układ termodynamiczny jest układem zawierającym kosmiczną liczbą cząstek (bilion to zwykle liczba za mała by określić liczbę cząstek w typowym układzie termodynamicznym). Takie pojęcia jak temperatura czy ciśnienie, dla układów zawierających kilkaset cząstek stają się kłopotliwe w użyciu. Olbrzymia liczba cząstek pozwala na ich organizację w większe struktury, co powoduje, że układ złożonych z tych samych cząstek może być zróżnicowany. Przykładem niech będzie układ złożony z mieszaniny wody i lodu. Na poziomie atomowym i lód i woda to cząsteczki wody. Jednak w skali makroskopowej te cząsteczki wody tworzą dwie fazy: ciekłą i stałą. Układ zawierający wiele faz termodynamicznych⁵ nazywamy układem wielofazowym

⁵ Fazy termodynamiczne to na przykład stan gazowy, ciekły i stały. W toku wykładu poznamy jeszcze inne fazy.

Definicja 3.6: faza termodynamiczna

Faza termodynamiczna, to jednolita część układu fizycznego, oddzielona od innych powierzchniami międzyfazowymi, zwanymi granicami faz, na których zachodzi skokowa zmiana własności fizycznych lub chemicznych.

Definicja 3.7: Układ wielofazowy

Układ zawierający przynajmniej dwie różne fazy termodynamiczne nazywamy układem wielofazowym

Definicja 3.8: Układ jednofazowy

Układ zawierający dokładnie jedną fazę termodynamiczną nazywamy układem jednofazowym

Układ wielofazowy może zawierać również mieszaninę różnych składników mikroskopowych. Rozpuść cukier w wodzie i dodaj kostkę lodu a w szklance masz układ wielofazowy i dwuskładnikowy. Przy okazji zdefiniuję

Definicja 3.9: Proces termodynamiczny

Każdą zmianę stanu układu, przy której zmienia się wartość choćby jednego parametru termodynamicznego nazywamy procesem termodynamicznym

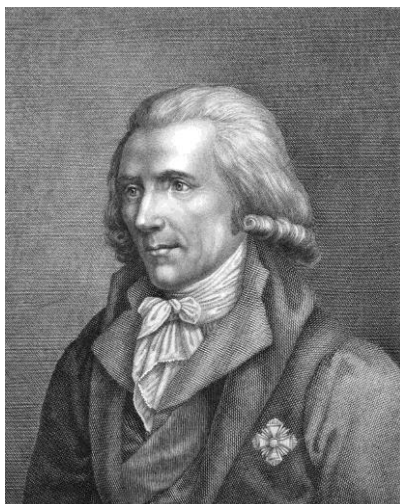
Definicja (3.9) ogranicza procesy termodynamiczne tylko do tych, które mają znacznie dla parametrów makroskopowych układu (parametrów termodynamicznych). Gdy mamy pojemnik z gazem w stanie równowagi termodynamicznej, to od chwili do chwili położenie cząstek gazu zmienia się. Ale nie powoduje to zmiany ani jego ciśnienia, ani temperatury, ani innych parametrów termodynamicznych. Zatem nie jest to proces termodynamiczny.

3.1. Pierwsza zasada termodynamiki

W początkach XIX wieku uznana wcześniej teoria ciepła zaczęła się chwiać. Pierwsze poważny cios przyszedł ze strony Benjamina Thompsona/Rumforda. W późnych latach 90-tych XVIII wieku Thompson nadzorując wiercenie dział spostrzegł, że mechaniczna praca jest nieograniczonym źródłem ciepła. Wyzwolone w czasie wiercenia ciepło wystarczało do zagotowania wody w kotle (ok. 9 litrów pojemności), w którym zanurzona była nawiercana lufa. Według relacji, świadkowie tych eksperymentów byli zdumieni ilością wydzielonego ciepła. Rumford doszedł do wniosku, że ilość wydzielonego ciepła zależy od włożonej pracy i tak długo jak długo konie będą obracały wiertło⁶ układ będzie wydzieliał ciepło. Doświadczenia te stawały istotne problemy przed teorią ciepła, ale można je było w ramach tej teorii wyjaśnić. Dlatego wnioski

⁶ W owym czasie napędem wiertarki były konie chodzące w kieracie

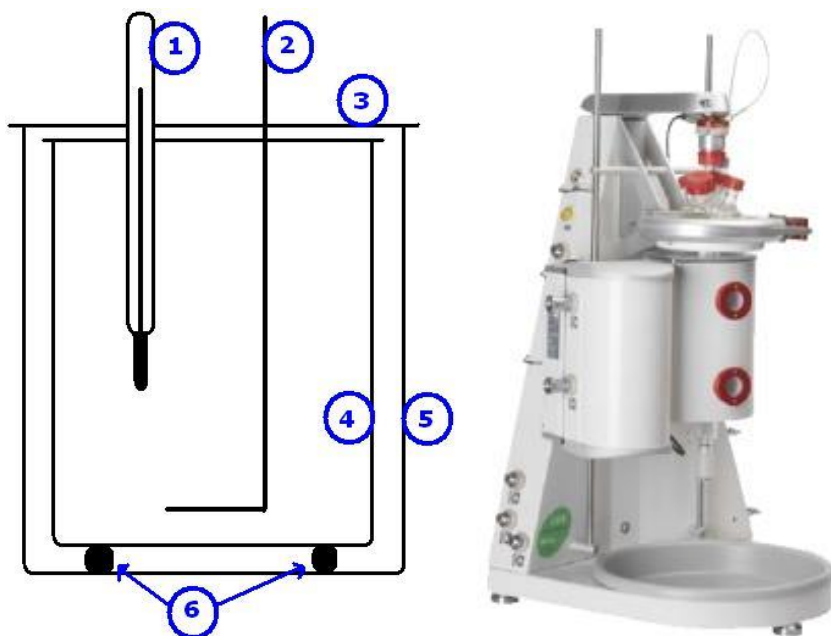
Rumforda nie zostały powszechnie zaakceptowane. Następne dwa pokolenia badaczy będzie rozwijać termodynamikę w oparciu o teorię ciepłika. Zwolennicy teorii kinetycznej musieli jeszcze dużo popracować nad jej szczegółami zanim mogła ona wyprzeć teorię ciepłika. Co więcej teoria ciepłika nie ustąpiła, w połowie XIX wieku, miejsca teorii kinetycznej, ale teorii falowej ciepła. Okres dominacji teorii falowej był krótki, dlatego zwykle się o niej nie wspomina.



Rysunek 3.1.1. Benjamin Thompson (Hrabia Rumford) (26 marzec 1753 – 21 sierpień 1814). Urodził się w Woburn w stanie Massachusetts. W czasie wojny o niepodległość USA Thompson aktywnie wspierał siły brytyjskie. Za swe zasługi dorobił się stopnia pułkownika armii brytyjskiej i listów gończych ze strony władz USA. Po przegranej Brytyjczyków wyjechał do Wielkiej Brytanii. Po kilku latach, w niejasnych okolicznościach, przeniósł się do Bawarii, gdzie został generałem odpowiedzialnym za reformę Bawarskiej armii. W tym czasie Thompson wstąpił się również jako prekursor opieki socjalnej. W Bawarii rozwinął swoje naukowe zainteresowania, rozbudzone jeszcze w okresie amerykańskim. Wstąpił się pracami nad ciepłem, przyczyniając się do późniejszego upadku teorii ciepłika. Poślubił wdowę po Lavoisierze (jednym z głównych orędowników teorii ciepłika), ale małżeństwo nie było udane. Zaprojektował ciepłe mundury dla bawarskich żołnierzy, czym zaskarbił sobie ich dozgonną wdzięczność. Wynałazł między innymi gumkę do mazania i ekspres do kawy. Za swe zasługi uzyskał tytuł Hrabiego i przybrał nazwisko Rumford.

Na drodze do sukcesu teorii kinetycznej stał brak precyzyjnych pomiarów nad przemianą pracy w ciepło. Wykonanie takich pomiarów zawdzięczamy Jamesowi Joule. Wykonał on szereg pomysłowych doświadczeń wskazujących na ścisły związek między ciepłem a energią mechaniczną i prowadzących ostatecznie do sformułowania zasady zachowania energii (choć Joule jej nie sformułował). Pomiar ciepła są technicznie trudne, gdyż ciepło łatwo rozprasza się do otoczenia. Joule używał dużych kalorymetrów (rys. 3.1.2), w których problem ucieczki ciepła jest mniejszy. Trzeba jednak wykonać odpowiednio dużą pracę aby w mierzalny sposób ogrzać dużą porcję wody. Joule posługiwał się

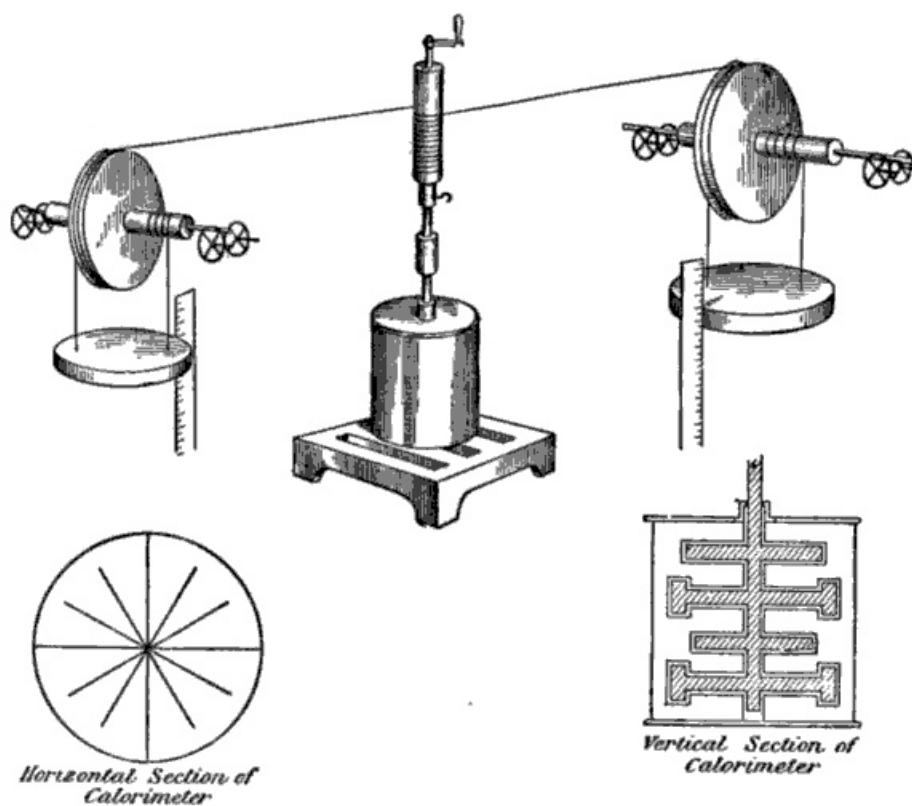
zmodyfikowanymi przez siebie termometrami pozwalającymi na precyzyjny pomiar zmiany temperatury (podziałka co $1/20$ stopnia). W pomysłowy sposób szacował straty energii w swojej aparaturze na jej ciepłe rozpraszanie do otoczenia.



Rysunek 3.1.2. Kalorymetr był podstawowym narzędziem w pracach Joula. Z lewej schemat kalorymetru używanego w szkolnych pracowniach: 1 – termometr, 2 – mieszadło, 3 – przykrywka naczynia wewnętrznego i zewnętrznego, 4 – naczynie wewnętrzne, 5 – naczynie zewnętrzne, 6 – podstawka termicznie izolująca. Tutaj izolację termiczną stanowi warstwa powietrza pomiędzy naczyniem wewnętrznym i zewnętrznym. Z prawej profesjonalny kalorymetr do pomiaru ciepła reakcji chemicznej.

Wszystkie te działania oraz szereg różnorodnych starannie zaplanowanych i przeprowadzonych w latach 1839-1878 doświadczeń przyniosły oczekiwane rezultaty. W zależności od metody Joule otrzymywał (w obecnie stosowanych jednostkach) wartość 1 kaloria to 3.5 – 5.60 dżula. Spektrum wartości wydaje się dość duże, ale istotne jest tu, że szereg zróżnicowanych pomiarów prowadził do wartości leżących blisko siebie. Wiadomo było, że dokładność tych metod jest różna. Najdokładniejsze metody (rys. 3.1.3), to jest takie, gdzie Joule mógł najlepiej szacować straty ciepła i izolować ciepłnie swój układ pomiarowy dawały wyniki 1 kaloria = 4.158 dżula. Według obecnych pomiarów wartości te wynoszą: 1kaloria = 4.180 dżula przy temperaturze 20°C , 1kaloria = 4.184 dżula przy temperaturze 15°C . Skąd ta zależność od temperatury? Przypominam, że jedna kaloria to ilość ciepła potrzebna na ogrzanie jednego grama wody. A ciepło właściwe wody nieznacznie zależy od temperatury. No dobrze, żeby nie było nieporozumień przyjmuje się, że jedna kaloria to ilość ciepła potrzebna na

ogrzanie jednego grama wody o jeden stopień Celsjusza, przy temperaturze 20°C (def. TII 2.5).



Joule's Water-Churning Apparatus for Determining the Mechanical Equivalent of Heat.

Rysunek 3.1.3. Schemat jednego z najdokładniejszych doświadczeń Joule. Mieszadło łopatkowe kalorymetru podłączone jest do dwóch ciężarków. Ciężarki opadając zamieniają swoją energię potencjalną na ruch mieszadła. Ze względu na zjawisko tarcia mieszadło obracając się w wodzie ogrzewa ją. Znając wysokość z jakiej spadały ciężarki oraz ich masę możemy obliczyć ilość grawitacyjnej energii potencjalnej. Energia ta powinna zostać przekazana wodzie. Ponieważ w jednym cyklu ilość wydzielonej energii była mała Joule podnosił i opuszczał ciężarki dwudziestokrotnie. Precyzyjnie wykonana aparatura, starannie izolowany kalorymetr oraz oszacowania błędów związanych z stratami energii pozwoliły uzyskać dokładne wartości równoważnika ciepłego; źródło rysunku Wikipedia

Dodać warto, że wśród doświadczeń Joula były również i takie, w których wykorzystywał on ciepło wydzielana przez prąd elektryczny oraz pracę silników elektrycznych. Prąd i silniki elektryczne były w tych czasach nowością, Joule więc i na tym polu był pionierem. Dodatkowym efektem tych prac jest prawo Joule wiążące energię cieplną wydzieloną przez prąd o danym natężeniu.

Pierwsza zasada termodynamiki jest zasadą zachowania energii sformułowaną na gruncie termodynamiki. Była to pierwsza wersja zasady

zachowania energii. Jej sformułowanie wiąże się z kilkoma uczonymi. Zasada ta wyrosła z wcześniejszych wersji „zasad zachowania”. Przypomnę, że Lavoisier sformułował zasadę zachowania masy, a w teorii cieplika sformułowano postulat zachowania cieplika. Wiemy już, że gaz doskonały może gromadzić energię cieplną w postaci, którą nazywamy energią wewnętrzną, co wiąże się ze wzrostem jego temperatury. Ale wszystkie ciała, pod wpływem dopływu ciepła nagrzewają się, lub podlegają przemianie fazowej (co wiąże się z wydzielaniem lub pochłanianiem energii utajonej). Możemy zatem uogólnić nasze spostrzeżenie na wszystkie ciała i każdemu z nich przypisać energię wewnętrzną związaną z ilością zaabsorbowanego ciepła. Nie wiemy na razie jak jest gromadzona ta energia. Nie wiemy czy wszystkie układy gromadzą ją w taki sam sposób. Wiemy natomiast, że ciała mają zdolność gromadzenia energii cieplnej. Tą zgromadzoną energię określamy jednym słowem – energia wewnętrzna ciał. Wiemy również, że energia wewnętrzna może rosnać (maleć) nie tylko na skutek dopływu (odpływu) ciepła, ale również na wskutek pracy wykonanej nad układem (przez układ). Możemy teraz sformułować pierwszą zasadę termodynamiki

Określenie 3.1.1: Pierwsza zasada termodynamiki

Zmiana energii wewnętrznej dU układu jest równa sumie ciepła, które do układu dopłynęło dQ i pracy wykonanej nad układem dW .

$$dU = dQ + dW$$

3.1.1.

W zasadzie równanie (3.1.1) zapisałem już wcześniej dla szczególnego układu jakim jest gaz doskonały (np., wzór (2.1.8)). Teraz postuluję, że zależności zapisane dla gazu doskonałego wyrażają ogólną zasadę – zasadę zachowania energii i rozciągamy je na wszystkie układy fizyczne. Czas na przykładowe zadania

Zadanie 3.1.1.

Z jaką prędkością powinna lecieć ołowiana kulka, aby przy uderzeniu o niesprężystą ścianę uległa stopieniu. Temperatura początkowa kulki $t_p=27^\circ\text{C}$, temperatura topnienia ołowiu $t_2=327^\circ\text{C}$. Zakładamy, że przy uderzeniu energia kinetyczna kulki całkowicie przekształca się w jej energię wewnętrzną. Ciepło właściwe ołowiu wynosi $c_w=129\text{ J/kgK}$, a ciepło topnienia ołowiu wynosi $c_t=25000\text{ J/K}$.

Zgodnie z przyjętym w zadaniu założeniem energia kinetyczna kulki przekształca się całkowicie w jej energię wewnętrzną. Stąd przyrost energii wewnętrznej jest równy

$$\Delta U = \frac{1}{2} m v^2 \quad 3.1.2$$

Cała ta energia przekształca się w ciepło, stąd korzystając ze wzoru na bilans cieplny mamy

$$\Delta U = \frac{1}{2} m v^2 = m c_w (t_k - t_p) + m c_t \quad 3.1.3$$

Ponieważ korzystamy tu z różnicy temperatur a nie wartości temperatury nie musimy stopni Celsjusza przeliczać na Kelwiny. Z powyższego wzoru wyznaczamy v

$$v = \sqrt{2 c_w (t_k - t_p) + 2 c_t} \quad 3.1.4$$

Podstawienie danych liczbowych daje

$$v = \sqrt{2 \cdot 129 \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] 300 [K] + 2 \cdot 25000 \left[\frac{J}{kg} \right]} \quad 3.1.5$$

$$v = \sqrt{(77400 + 50000) \left[\frac{kg \cdot m^2}{s^2} \right] / kg} = 356 \left[\frac{m}{s} \right] \quad 3.1.6$$

Zadanie 3.1.2.

W walcu z ruchomym tłokiem znajduje się $m=36g$ wodoru o temperaturze $t_p=27^\circ C$, pod ciśnieniem $p=400000Pa$. Przy sprężaniu wodoru do jednej trzeciej początkowej objętości wykonano pracę $W=1.5 \cdot 10^5 J$, odprowadzając jednocześnie do chłodnicy $Q=59.44 \cdot 10^3 J$ ciepła. Obliczyć temperaturę i ciśnienie wodoru po sprężeniu. Ciepło właściwe wodoru pod stałym ciśnieniem $c_v=20.43 J/mol \cdot K$. Masa molowa cząsteczki H_2 wodoru wynosi $2g/mol$

Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki zmianę energii wewnętrznej gazu możemy wyrazić wzorem

$$dU = m c_v dT = dQ + dW \quad 3.1.7$$

Stąd mamy

$$\int_{t_p}^{t_k} m c_v dT = \int_0^Q dQ + \int_0^W dW \quad 3.1.8$$

Rozwiązanie poszczególnych całek daje

$$m c_V(t_k - t_p) = Q + W \quad 3.1.9$$

Zatem temperatura końcowa wynosi

$$t_k = t_p + \frac{Q + W}{m c_V} = 273.16 \text{ }^\circ\text{C} \quad 3.1.10$$

Uwaga: w powyższym wzorze temperatury wstawiamy w kelwinach a otrzymany wynik przeliczamy dopiero na stopnie Celsjusza. Ciśnienie obliczamy z równania stanu gazu doskonałego

$$p_k = \frac{n R t_k}{V_k} = 3 \frac{n R t_k}{V_p} \quad 3.1.11$$

Z tego samego równania mamy

$$V_p = \frac{n R t_k}{p_p} \quad 3.1.12$$

Łącząc oba równania mamy

$$p_k = 3p_p \frac{t_k}{t_p} = 2.18 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad 3.1.13$$

3.2. Entalpia

Myślę, że to dobre miejsce na wprowadzenie nowej, użytecznej funkcji stanu: entalpii. Chcemy mieć wielkość charakteryzującą ilość energii potrzebną na utworzenie danego stanu układu termodynamicznego. Energia ta będzie zawierała dwa czynniki, energię wewnętrzną układu U (czyli zgromadzoną w układzie), oraz pracę jaka została wykonana nad otoczeniem w celu uzyskania miejsca dla tegoż układu – czyli doprowadzenia go do danej objętości i ciśnienia.

Definicja 3.2.1: Entalpia

Entalpia układu fizycznego jest równa

$$H = U + pV \quad 3.2.1$$

Fakt 3.2.1.

Wymiarem entalpii jest energia; jej jednostką w układzie SI jest dżul

Jak już nadmieniałem entalpia jest funkcją stanu, czyli jej wartość zależy tylko od parametrów układu, a nie zależy od historii układu.

Fakt 3.2.2.

Entalpia jest funkcją stanu

Entalpia jest wielkością ekstensywną (def. 3.3), czyli zależy od masy układu. Z tego powodu wprowadza się entalpie właściwą równą entalpii układu dzielonej

przez masę tegoż układu. Oznaczając entalpię przez H , a entalpię właściwą przez h mamy

$$h = \frac{H}{m} \quad 3.2.2$$

Parametr m jest miarą ilości materii wyrażoną albo przez jednostki masy albo przez jednostki liczności (mole). W układzie SI jednostką entalpii właściwej jest zatem albo dżul na kilogram, albo dżul na mol. Entalpia właściwa jest oczywiście wielkością intensywną (def. 3.2). Ważny jest również

Fakt 3.1.3.

Entalpię danego układu można przedstawić jako sumę entalpii jego rozłącznych części.

Dla jednego mola gazu doskonałego mamy

$$h = U + RT \quad 3.2.3$$

Gdzie skorzystałem z równania stanu gazu doskonałego. Ponieważ energia wewnątrz gazu doskonałego zależy tylko od temperatury, to entalpia gazu doskonałego zależy również tylko od temperatury. Przy okazji warto obliczyć energię wewnętrzną jednego mola gazu doskonałego. Aby uniknąć komplikacji wynikających z pracy wykonanej przez gaz, założmy, że jeden mol gazu doskonałego ogrzewamy w warunkach przemiany izochorycznej. Wtedy zmiana energii wewnętrznej gazu wyrazi się wzorem

$$\Delta U = c_v \Delta T \quad 3.2.4$$

Przyjmując, że temperatura $T=0$ odpowiada zanikowi ruchu cząstek, a zatem zerowej energii wewnętrznej mamy $T=\Delta T$ oraz

$$U = c_v T \quad 3.2.5$$

Gdzie temperatura musi być podana w skali bezwzględnej (to jest takiej, której zero odpowiada bezruchowi cząsteczek). Entalpia gazu doskonałego możemy teraz wyrazić wzorem

$$H = (c_v + R)T \quad 3.2.6$$

Trzeba pamiętać, że policzyliśmy entalpię w ramach modelu gazu doskonałego (model kulistej krowy dla gazów). Model ten jest użyteczny, co nie zmienia faktu, że gubi wiele aspektów fizyki gazów. Schładzany do zera bezwzględnego gaz doskonały pozostaje gazem, a z doświadczenia wiemy, że gaz może ulec skropleniu. Skroplenie wynika z oddziaływania między cząsteczkami gazu, których nie uwzględniliśmy w naszym modelu. To oddziaływanie zmienia energię wewnętrzną gazu. Model gazu uwzględniający zjawisko skraplania omówię w temacie (TXXI). Energia wewnętrzna jednego mola gazu rzeczywistego zależy w niewielkim stopniu od rodzaju gazu, nawet w warunkach, w których model gazu doskonałego bardzo dobrze się spisuje. Model gazu doskonałego nie daje przestrzeni na uwzględnienie tych różnic. W jego ramach wszystkie gazy są do siebie idealnie podobne.

Wróćmy do wzoru (3.2.1), już w szerszym kontekście niż w odniesieniu do gazu doskonałego. Zmiana entalpii jest równa

$$dH = dU + dpV + pdV \quad 3.2.7$$

Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki (3.1.1) mamy

$$dQ = dH - Vdp \quad 3.2.8$$

Jeżeli ciśnienie jest stałe zmiana entalpii jest równa ciepłu dostarczonemu do układu.

3.3. Układy otwarte

Zatrzymamy się na kilku przykładach wykorzystania wprowadzonych pojęć i pierwszej zasady termodynamiki w przypadku układów otwartych, to jest takich przez, które przepływa materia

Zadanie 3.3.1.

Samolot leci z prędkością $v=250\text{m/s}$. Temperatura powietrza wynosi $t_p=-50^\circ\text{C}$ a ciśnienie $p_p=30\text{kPa}$. Przez silniki samolotu przepływa $\Delta m_p=60\text{kg/s}$ powietrza oraz $\Delta m_r=1\text{kg/s}$ paliwa. Temperatura spalin wynosi $t_s=300^\circ\text{C}$. Spaliny mają prędkość $v_s=1000\text{m/s}$. Entalpia właściwa powietrza w temperaturze t_p wynosi $h_p=223.4\text{kJ/g}$, a entalpia właściwa spalin w temperaturze t_s wynosi $h_s=579.2\text{kJ/kg}$. Oblicz przepływ ciepła przez ten silnik.

W pierwszym kroku możemy obliczyć zmianę energii kinetycznej w jednostce czasu mieszanki paliwa i powietrza. W przypadku powietrza ma ono, na wlocie do silnika (względem tego silnika), prędkość samolotu względem powietrza: $v_p=v$, a na wylocie prędkość spalin. W przypadku spalin przyjmujemy, że paliwo wstrzykiwane jest do silnika z dużo mniejszą prędkością niż 250m/s , czyli w przybliżeniu zerową prędkością. Na wylocie masa spalonego paliwa ma prędkość spalin. Stąd zmiana energii kinetycznej w jednostce czasu wynosi

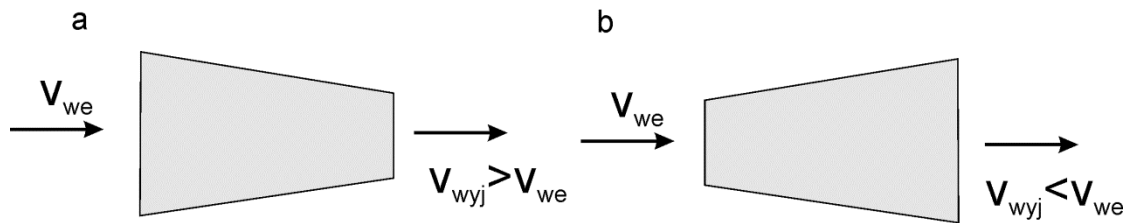
$$\Delta E_k = \frac{1}{2} \left[(\Delta m_p + \Delta m_r) v_s^2 - \Delta m_p v_p^2 \right] = 28\text{MJ/s} \quad 3.3.1$$

Ta zmiana ma swoje źródło w wydzielonym podczas spalania ciepłe. Ciepło to zostaje również zużyte na zmianę stanu powietrza i spalin, co zawarte jest w zmianie entalpii. Zmiana entalpii uwzględnia zmianą energii wewnętrznej spalonego powietrza i paliwa oraz zmianą jego objętości (zmiana objętości na większą wiąże się z wykonaniem pracy). Entalpia jest funkcją stanu, więc zmianę możemy opisać jako różnicę entalpii końcowej i początkowej. Mamy zatem równanie opisujące przepływ ciepła przez silnik

$$\dot{Q} = (\Delta m_p + \Delta m_r) h_s - \Delta m_p h_p + \Delta E_k = 50.5\text{MJ/s} \quad 3.3.2$$

Jak widać, z 50.5MJ ciepła wydzielonej w każdej sekundzie przez silnik, tylko 28MJ w ciągu sekundy zostaje zużyte na zmianę energii kinetycznej paliwa. Reszta związana jest ze zmianami stanu samego powietrza i paliwa. Przyjęliśmy tutaj, że początkowa entalpia paliwa może być zaniedbana.

Silnik odrzutowy jest przykładem układu otwartego, przez który przepływa ciepło i materia. W problemach termodynamicznych często się z takimi układami spotykamy. Oprócz silników są to wymienniki ciepła, pompy, kompresory, turbiny, zawory dławiące, rozpylacze (dysze) czy dyfuzory. Rysunek (3.3.1) pokazuje schemat prostego rozpylacza i dyfuzora.



Rysunek 3.3.1. a) podstawowy schemat rozpylacza. Dzięki zmniejszającej się średnicy rurki strumień cieczy zwiększa swoją prędkość; b) dyfuzor działa odwrotnie do rozpylacza.

Podstawowe równanie dla dyszy czy dyfuzora jest proste. Jeżeli uznamy, że elementy te nie wymieniają ciepła z otoczeniem, oraz są to elementy bierne (nie wykonują żadnej pracy) i nie ma istotnej zmiany energii potencjalnej (wejście i wyjście są mniej więcej na tym samym poziomie), to mamy

$$\dot{m} \left(h_{we} + \frac{1}{2} v_{we}^2 \right) = \dot{m} \left(h_{wyj} + \frac{1}{2} v_{wyj}^2 \right) \quad 3.3.3a$$

Ze względu na kropkę nad m , mamy tu pochodną masy po czasie, określającą przepływ masy na jednostkę czasu. Dzieląc obie strony przez m z kropką mamy

$$\left(h_{we} + \frac{1}{2} v_{we}^2 \right) = \left(h_{wyj} + \frac{1}{2} v_{wyj}^2 \right) \quad 3.3.3$$

Równanie wiążące entalpię i energię kinetyczną jednostki masy substancji na wejściu i wyjściu rozpylacza.

Innym ważnym typem urządzenia cieplnego jest skraplacz, czyli urządzenie służące do skraplania pary. Skraplacze są instalowane przykładowo w naszych lodówkach i zamrażarkach (rys. 3.3.2). Skraplacz jest obecny w silnikach parowych (rys. 4.6), jak również w elektrowniach cieplnych (rys. 3.3.3), gdzie skrapla się parę wodną.



Rysunek 3.3.2. Skraplacz w typowej lodówce. Skraplacz przyczepiony jest do tylnej ściany lodówki w postaci długiej pozaginanej w kształt węzownicy rurki.

Przy analizie idealnego skraplacza przyjmujemy następujące założenia:

- ❖ w układzie skraplacza wykonana kosztem ciepła praca jest równa zeru. Idealny skraplacz schładza parę i nie traci energii na pracę
- ❖ Zmiany energii kinetycznej i potencjalnej przepływających par i czynnika chłodzącego są zanedbywalnie małe
- ❖ Cała energia tracona przez parę jest pochłaniana przez czynnik chłodzący

Przy tych założeniach równanie określające wymianę energii między parą a czynnikiem chłodzącym upraszcza się do postaci.

$$\dot{m}_p (h_{wyj;p} - h_{we;p}) + \dot{m}_{ch} (h_{wyj;ch} - h_{we;ch}) = 0 \quad 3.3.4$$

Indeks „p” oznacza parę, a indeks „ch” czynnik chłodzący. Przyjrzyjmy się działaniu skraplacza na podstawie prostego przykładu.

Zadanie 3.3.2

Skraplacz pary wodnej pracuje pod stałym ciśnieniem $p=10$ kilopaskali (kPa). Na wyjściu skraplacza mamy ciecz nasyconą, to jest taką, która znajduje się bardzo blisko punktu wrzenia. Para chłodzona jest powietrzem o temperaturze $T_p=25^\circ\text{C}$. Temperatura powietrza wypływającego ze skraplacza wynosi $T_k=40^\circ\text{C}$. W ciągu sekundy przez skraplacz przepływa mieszanina o masie $m=6$ kg i składzie $k=0.9$ para wodna i $1-k=0.1$ nasycona woda. Oblicz masę przepływającego w ciągu sekundy powietrza. Ciepło właściwe powietrza, pod stałym ciśnieniem wynosi $c_p=1.005\text{kJ}/(\text{kgK})$. Entalpia właściwa nasyconej wody przy ciśnieniu 10kPa wynosi $h_w=192$ kJ/kg. Entalpia właściwa nasyconej pary wodnej wynosi, przy ciśnieniu 10kPa $h_{pw}=2.585\text{kJ}/\text{kg}$.

Na wejściu mamy mieszaninę nasyconej pary i cieczy. Korzystając z (3.3.4) obliczymy entalpię właściwą takiej mieszaniny

$$h_{we;m} = \frac{m_{pw} h_{pw} + m_w h_w}{m (= m_{pw} + m_w)} = 2.346 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad 3.3.5$$

Gdzie $h_{we;m}$ to entalpia właściwa mieszaniny pary wodnej i wody, m_{pw} to masa pary wodnej, m_w to masa wody. Jak widać entalpię właściwą dla mieszaniny liczymy jako sumę iloczynów entalpii właściwych składników przez masy składników podzieloną przez sumę mas. Adaptujemy teraz z równanie (3.3.3a), na potrzeby opisu skraplacza.

$$\dot{m}_{pw} (h_{we;pw} - h_{wyj;pw}) + \dot{m}_w (h_{we;m} - h_{wyj;w}) = 0 \Rightarrow \dot{m}_{pw} = \dot{m}_w \frac{h_{we;m} - h_{wyj;w}}{h_{wyj;pw} - h_{we;pw}} \quad 3.3.6a$$

Równanie to mówi nam, że suma zmiany entalpii przepływającej pary wodnej oraz różnicy entalpii mieszaniny pary i wody na wejściu i wody na wyjściu musi być równa zero, co wynika z zasady zachowania energii. W układzie skraplarki panuje stałe ciśnienie 10kPa, nie zmienia się również objętość przepływającego powietrza, a zgodnie z założeniami dla idealnego skraplacza praca wykonana kosztem ciepła jest równa zero. Oznacza to, że zmiana entalpii pary wynika tylko kosztów energii związanych ze zmianą jej temperatury na skutek absorpcji ciepła od pary wodnej. Dla przemiany izobarycznej mamy

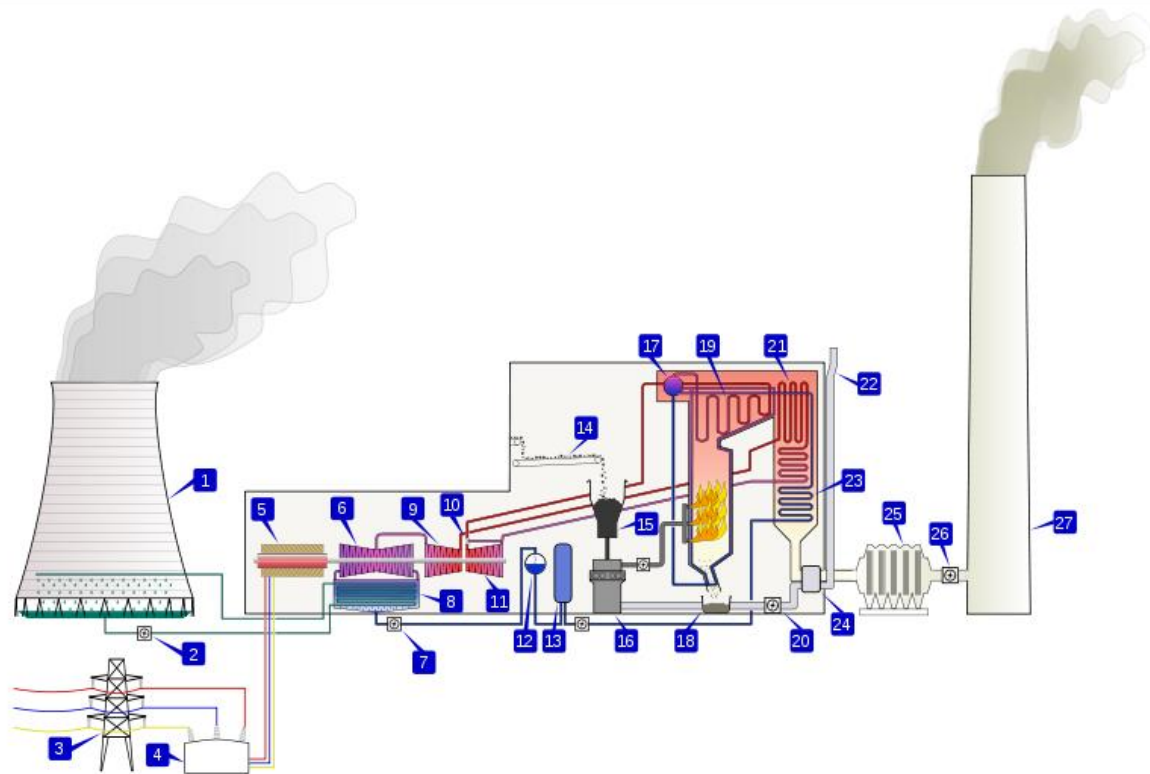
$$h_{wyj;pw} - h_{we;pw} = c_p (T_{wyj} - T_{we}) \quad 3.3.6b$$

Podstawiając to równanie do (3.3.6a) mamy

$$\dot{m}_{pw} = \dot{m}_w \frac{h_{we;m} - h_{wyj;w}}{c_p (T_{wyj} - T_{we})} = 857 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad 3.3.6$$

$$h_{wyj;w} = h_w \quad 3.3.6c$$

Jak widać masa przepływającego powietrza jest prawie piętnaście razy większa od masy pary wodnej (zawierającej już 10% wody). Wiąże się to z dużym ciepłem parowanie, a zatem i skraplania wody. Tyle, że podczas skraplania para musi mieć możliwość oddania ciepła. Skraplarkę możemy skonstruować jako metalową rurkę przez którą przepływa para wodną otoczoną rurką o większej średnicy, przez którą przepływa powietrze. Metal ma dobre przewodnictwo cieplne, więc dobrze odprowadza ciepło z pary do powietrza.



Rysunek 3.3.3. Schemat elektrowni cieplnej opalanej węglem: 1. chłodnia kominowa, 2. pompa wody chłodzącej, 3. sieć przesyłowa, 4. transformator blokowy, 5. generator, 6. część niskoprężna turbiny, 7. pompa wody zasilającej, **8. skraplacz**, 9. część średnioprężna turbiny, 10. schładzacz pary, 11. część wysokoprężna turbiny, 12. odgazowywacz, 13. podgrzewacz, 14. podajnik węgla, 15. zbiornik węgla, 16. młyn węglowy, 17. walczak, 18. zbiornik popiołu, 19. przegrzewacz pary, 20. wentylator powietrza, 21. międzystopniowy przegrzewacz pary, 22. czerpnia powietrza, 23. podgrzewacz wody, 24. podgrzewacz powietrza, 25. filtr spalin, 26. wentylator spalin, 27. Komin; źródło Wikipedia, Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported

4. Silnik Carnota

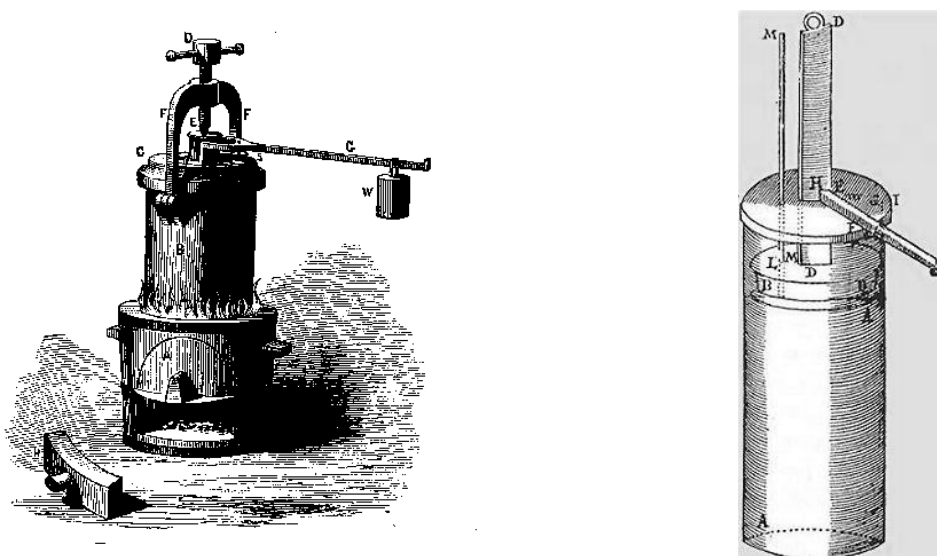
Bez przesady można stwierdzić, że na przełomie XVIII i XIX wieku rozwój termodynamiki był napędzany przez silnik parowy. Silnik parowy należy do silników cieplnych, w których ciepło wykorzystywane jest do wykonania pracy mechanicznej. Prehistoria silnika parowego sięga czasów hellenistycznych. Wiemy, że Grecy mechanicy potrafili wykorzystać siłę pary do napędu mechanizmów. Zastosowania siły pary nie miały jednak charakteru przemysłowego. Niestety nie mamy żadnych szkiców greckich rozwiązań. Najstarsze rysunki związane są z dość powszechnie znaną osobą Herona z Aleksandrii (żył w latach ok. 10 – ok. 70 naszej ery) (rys. 4.1). Przez długi czas uważany był za osamotnionego geniusza – wizjonera, który sięgnął nawet do epoki pary. Dziś traktujemy go raczej jako człowieka, który w swoich pracach przekazał nam resztki wiedzy z okresu rozkwitu mechaniki w czasach świetności kultury hellenistycznej.



Rysunek 4.1. Kula Herona – kula obracała się dzięki wyrzucanej z przeciwstawnie ustawionych dysz pary; źródło Wikipedia

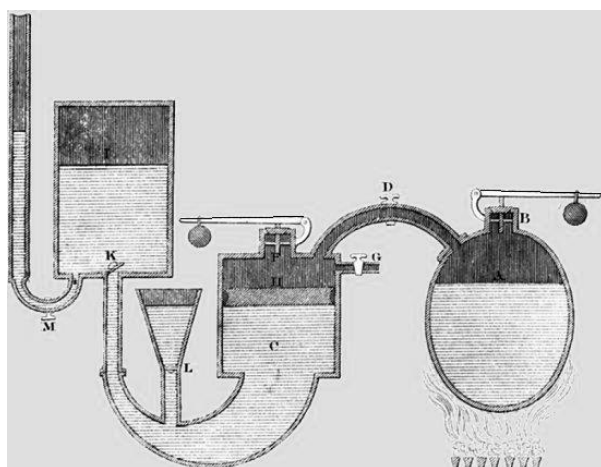
W następnych wiekach sporadycznie pojawiały się wzmianki o pracach nad parowymi zabawkami. Nie miały one jednak żadnego praktycznego znaczenia prócz demonstracji sprytu konstruktora. Rozwój przemysłu w średniowiecznej Europie wiązał się ze znacznym wzrostem zapotrzebowania na źródło energii do napędzania maszyn. Powszechnie wykorzystywano siłę wody, wiatru i zwierząt. Wszystkie te źródła miały swoje poważne wady. Wykorzystanie wody wymuszało lokalizację zakładów przy jej ciekach. Wiatr był źródłem niepewnym. Nierzadko zdarzały się dni całkowitego przestoju. Zwierzęta wiązały się z wysokimi kosztami ich utrzymania. Wzrost liczby prac związanych z wykorzystaniem siły pary nastąpił na przełomie XVI i XVII wieku, choć nadal nie miały one istotnego praktycznego znaczenia. Największe osiągnięcia na tym polu miał Denis Papin. Współpraca z Robertem Boylem pozwoliła mu na poznanie warsztatu potrzebnego do eksperymentów z zakresu chemii

i termodynamiki. Pierwszym „parowym” wynalazkiem Papina był szybkowar (rys. 4.2) - maszyna wykorzystująca parę pod wysokim ciśnieniem do szybszego gotowania potraw (pod większym ciśnieniem woda wrze w wyższej temperaturze). Już wówczas zdawano sobie sprawę z niebezpieczeństwa jakie niesie zbyt wysokie ciśnienie w zamkniętym naczyniu. Aby go uniknąć szybkowar Papina wyposażony był w zawór bezpieczeństwa, który wypuszczał nadmiar pary, gdy ciśnienie w naczyniu przekroczyło zadany próg.



Rysunek 4.2. Z lewej szybkowar Papina; z prawej szkic tłokowego silnika parowego Papina. Oba szkice pochodzą z XIX wiecznej encyklopedii; źródło Wikipedia

W 1690 roku zbudował model pierwszego parowego silnika tłokowego (rys. 4.2), a w 1705 zbudował drugi model (rys. 4.3), który bazował na rozwiązaniach Thomas Savery’ego.



Rysunek 4.3. Projekt drugiego, bezłokowego, parowego silnika Papina. Konstrukcja była inspirowana projektem innego konstruktora Savery’ego. Ilustracja pochodzi z XIX wiecznej encyklopedii; źródło Wikipedia

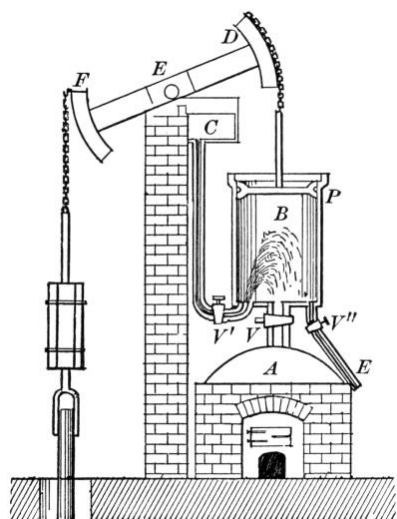
W 1704 roku Papin użył silnika parowego do napędu łodzi wiosłowej, stając się konstruktorem pierwszego pojazdu napędzanego parą.



Rysunek 4.4. Denis Papin (22.08.1647 – ok. 1712) urodził się w Chitenay koło Blois (Francja). Jako protestant musiał w 1675 roku emigrować do Anglii. Znalazł się tam w znamienitym towarzystwie między innymi Ch. Huygensa i R. Boyle (rys. 1.1.4). Dziś znamy go z pionierskich prac nad wykorzystaniem siły pary. Obraz nieznanego malarza; źródło Wikipedia

W 1698 roku Thomas Savery brytyjski konstruktor i wynalazca zbudował silnik parowy. Silnik Savery'ego nie miał tłoku ani innych ruchomych części z wyjątkiem zaworów. Kilka egzemplarzy silników zbudowanych przez Savery'ego stosowane było do pompowania wody. Silniki tego typu były relatywnie tanie w produkcji i mimo wad (niska sprawność, ograniczone możliwości zastosowań) stosowane były do końca XVIII wieku.

Bazując na wcześniejszych doświadczeniach Thomas Newcomen, angielski kowal i wynalazca (24.02.1663-5.08.1729) buduje silnik parowy według własnego projektu (rys. 4.5).

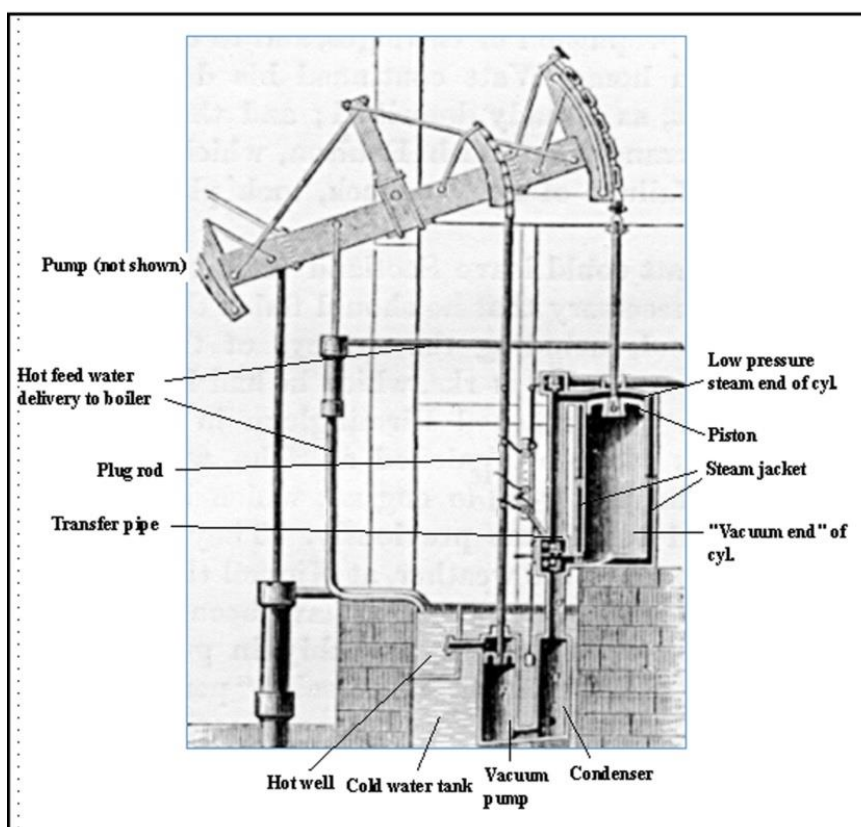


Rysunek 4.5. Szkic silnika Newcomena. Szkic pochodzi z książki: *Practical physics for secondary schools. Fundamental principles and applications to daily life*, by Newton Henry Black and Harvey Nathaniel Davis, (1913), Macmillan and Company

Silnik Newcomena pracował pod ciśnieniem atmosferycznym jego wydajność była bardzo mała, a uzyskiwane moce niezbyt duże. Stosowany był głównie do pompowania wody z kopalń. Mimo wad odniósł sukces. Do 1780 roku

zbudowano około 600 sztuk. Silnik Newcomena znacznie przyczynił się do popularyzacji idei wykorzystania pary do napędu maszyn.

James Watt szkocki wynalazca w znaczący sposób ulepszył silnika Newcomena. Impulsem do tego były obserwacje poczynione podczas naprawy silnika Newcomena. Ważnym krokiem dla poprawy wydajności silnika było rozdzielenie tłoka i skraplacza, w który dochodziło do skroplenia pary. Dzięki temu tłok mógł być stale rozgrzany i para nie traciła energii na jego grzanie. Innym ważnym patentem było wykorzystanie pary w dwóch cyklach pracy tłoka. Watt wyposażył skonstruowany przez siebie silnik w regulator prędkości, co zwiększyło jego elastyczność i zakres zastosowań (rys. 4.6).

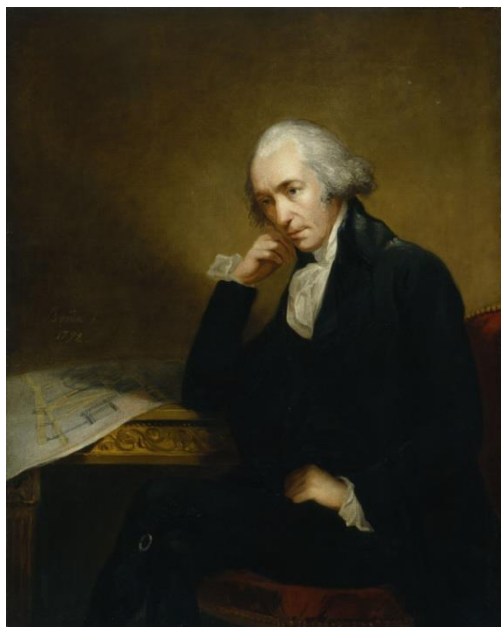


Rysunek 4.6. Szkic silnika Watta. Widać, że skraplacz (ang. condensor) został oddzielony od tłoka (ang. piston). We wcześniejszych wersjach tłok pełnił jednocześnie rolę kondensora. Szkic pochodzi z książki *Thurston Robert H: History of the Growth of the Steam engine, D. Appleton & Co 1878*; Źródło Wikipedia.

Pierwszy silnik konstrukcji Watta rozpoczął pracę w 1776 roku w kopalni Bentley. Silnik zużywał cztery razy mniej paliwa niż silnik Newcomena o porównywalnej mocy. W 1782 roku Watt opatentował przekładnię, która ruch posuwisty tłoka przenosiła na ruch obrotowy. Pozwolił to na użycie silnika w przemyśle. W 1775 roku Watt wraz z przemysłowcem Matthew Boultonem zakłada pierwszą wytwórnię maszyn parowych, która do 1800 roku produkuje ich

250 sztuk. Konstrukcja Watta przyczynia się do szybkiego rozpowszechnienia napędu parowego.

Thomas Savery opisując siłę swoich silników parowych porównywał ich moc do mocy konia. Idąc tym śladem, dla określenia mocy silników parowych Watt zaproponował jednostkę mocy – koń mechaniczny. W uznaniu jego zasług jednostka mocy w układzie SI nadano nazwę „wat”.



Rysunek 4.7. James Watt (styczeń 1736 – 25.08.1819), szkocki inżynier i wynalazca. Praktykę inżynierską zdobywał w wytwórni przyrządów precyzyjnych Johna Morgana w Londynie. Następnie pracował jako konstruktor przyrządów na Uniwersytecie w Glasgow. Do jego bliskich przyjaciół należał tam znany nam z badań nad ciepłem Joseph Black. W 1763 roku poproszono go o naprawę silnika Newcomena, tak zaczął się owocny dla techniki flirt Watta z napędem parowym; Obraz autorstwa Carla Frederika von Breda; Źródło Wikipedia

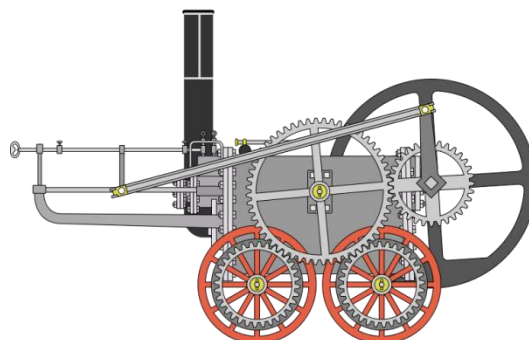
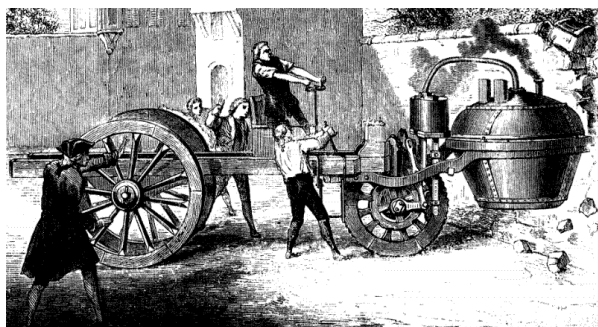
Szybki rozwój silników parowych w wieku XIX wprowadzenie ich do transportu lądowego (kolej) i morskiego mocno podniósł rangę problemu ich energetycznej sprawności. Znaczna poprawa sprawności w silnikach Watta, a potem w kolejnych konstrukcjach nasunęła pytanie o granicę sprawności silnika parowego. Zaczęto również rozmyślać o teorii, która pozwoliłaby w jasny sposób nakreślić drogę do możliwie doskonałego silnika. Początek XIX wieku był dopiero czasem formowania się zasady zachowania energii. Poziom termodynamiki był ciągle niski i nie dawał możliwości pewnego oszacowania granic możliwości pary.

Dygresja: Gdzie ci straszni szaleńcy?

Chciałem tu na moment odejść od termodynamiki. W wielu produkcjach filmowych czy opowiadaniach z zakresu fantastyki naukowej głównym bohaterem jest szalony uczyony, który dokonuje odkrycia pozwalającego na budowę straszego „czegoś”, czym może szantażować świat lub realizować jakieś inne niebezpieczne cele. Taka postać jest postacią czysto fikcyjną, to znaczy nie występującą w przyrodzie. Widać to choćby po historii silnika parowego. Zabawa zaczęła się w okresie hellenistycznym od prostych konstrukcji. Rzymianie takimi urządzeniami zainteresowani nie byli. Później, na marginesach życia intelektualnego w średniowiecznej i odrodzeniowej Europie błąkały się doniesienia o osiągnięciach Herona (i być może innych konstruktorów, o których informacje do nas nie dotarły). Powrót do tematu zaczyna się wraz z postęпами w przemyśle, rozwojem konstrukcji

przysądów precyzyjnych i nauki o ciepłe. Denis Papin, Thomas Savery, a po nich kilku innych twórczych ludzi budują na przełomie XVII i XVIII wieku swoje pierwsze silnik, które nadają się do wąskiej grupy zastosowań, są przy tym w stosunku do produkowanej użytecznej pracy, zbyt duże, ciężkie, mało elastyczne, a nade wszystko przerażająco paliwożerne. Pierwszy, szerzej stosowany, silnik Newcomena zaczyna pracować w kopalni w roku śmierci Papina (1712). Ponad trzydzieści lat po śmierci Newcomena James Watt wprowadza pierwsze istotne ulepszenia do silnika parowego. Pierwszy pojazd parowy powstaje w Paryżu (rys. 4.8) około 1770 roku. Nie nadaje się jednak do praktycznego wykorzystania. Dopiero pod koniec XVIII wieku angielski inżynier Richard Trevithick buduje prototyp wysokociśnieniowego silnika parowego, wystarczająco małego i wydajnego by można go było sensownie zastosować do napędu pojazdów. Pierwsze lokomotywa z takim silnikiem powstaje w 1802 (rys. 4.8). Pierwsza pasażerska linia kolejowa powstaje w 1825 roku w Anglii. Lokomotywy wykorzystują ulepszone silniki, konstrukcji Georga Stephensona. Od czasów pierwszych prób Papina do pojawienia się sensownego silnika do napędu pojazdów minęło ponad sto lat. W tym czasie do rozwoju silnika przyłożyło rękę wielu zdolnych ludzi. Dodać do tego należy rzesze wynalazców, którzy doprowadzili do rozwoju technologii potrzebnych do budowy takich maszyn. W czasach Papina wielu z tych technologii brakowało. Gdyby Papin był postacią z powieści i filmów science fiction, powinien był wynaleźć maszynę parową, następnie zbudować duży pancerny pojazd napędzany wysokowydajną maszyną, rozbić z jego użyciem skarbiec królewski, przepłynąć tą maszyną ocean i zbudować swoją nową siedzibę w Ameryce. Tak to jednak nie działa, w żadnej dziedzinie nauki i techniki. Każda dojrzała konstrukcja i teoria jest efektem długiego procesu angażującego rzesze zdolnych ludzi. Nauka i technika jest grą wysoce społeczną. Owszem są w niej gwiazdy, o których wspominam. Ale zostaw największą gwiazdę piłki nożnej na boisku samą, a przegra mecz z kretesem nawet z IV ligowym zespołem. Przypomnę tu jeszcze historię ciekłych kryształów (§TIII 3.4). Od ich odkrycia do pierwszych prostych zastosowań minęło ponad siedemdziesiąt lat.

Zajmiemy się teraz podstawową analizą pracy silnika cieplnego. Słowo „podstawowa” oznacza tu, że nie będą nas interesowały szczegóły budowy silnika cieplnego. Postaramy się wyciągnąć pewne zasady ogólne rządzące pracą takich silników niezależnie od ich konstrukcji. Każdy silnik cieplny potrzebuje zbiornika paliwa (czyli zbiornika ciepła), które będę nazywał grzejnikiem. Grzejnik napędza pewien proces termodynamiczny, dzięki któremu ciepło zamienia się na pracę mechaniczną. Niestety nie całe ciepło zamienia się na pracę. Dlatego potrzebujemy jeszcze układu, który będzie zbierał nieużyte ciepło – układ ten nazwę chłodnicą. To odrzucone ciepło nie zostaje zużyte na pracę i obniża sprawność silnika cieplnego. Przez sprawność rozumiem tu stosunek ilości zamienionego na pracę do ilości ciepła wyrzuconego. I tak trafiliśmy na bardzo ważne pytanie. Czy istnieją jakieś podstawowe reguły, to jest reguły niezależne od konstrukcji silnika cieplnego, które ograniczają jego sprawność? Odpowiedź na to pytanie jest pozytywna i wcale nas nie cieszy.



Rysunek 4.8. Z lewej – rycina pokazująca przygotowanie do jazdy pojazdu konstrukcji Francuza Nicolasa-Josepha Cugnota (ok. 1770r). Pojazd ważył ok. cztery tony. Nie miał własnego paleniska. Parę w kotle rozgrzewano rozpalając pod nim ognisko na ziemi. Następnie rozgrzana para napędzała pojazd, po czym ponownie trzeba było ją ogrzać. W 1771 roku pojazd uderzył w mur, co kroniki odnotowują jako pierwszy wypadek samochodowy. Po 1771 prób zaprzestano. Swój pojazd Cugnot zaprojektował jako prototyp parowego ciągnika artyleryjskiego; z prawej - lokomotywa Trevithick'a, pierwsza użyteczna konstrukcja. Rozwój transportu publicznego rozpoczęło się wraz z wprowadzeniem ulepszonej lokomotywy konstrukcji Georga Stephensona.

Graniczną sprawność silnika parowego określił francuski inżynier Sadi Carnot. Skonstruował on teoretyczny model silnika idealnego, na bazie którego wskazał, od czego w istotny sposób zależy sprawność silników cieplnych. Sformułowanie „w istotny sposób” oznacza tu, że niezależnie od doskonałości samej konstrukcji silnika, granic sprawności wyznaczonych przez teorię Carnota nie da się przekroczyć, gdyż na jej straży stoją podstawowe reguły przyrody. Możemy zatem co najwyżej dążyć ze sprawnością silników cieplnych do granic wyznaczonych przez teorię Carnota. Carnot przeprowadził swoją analizę w oparciu o koncepcję ciepłika, nie znał również pierwszej zasady termodynamiki (zasady zachowania energii). Musiał więc wykazać w swej pracy znacznie więcej sprytu niż my. Jednak jego osiągnięcia pozostają w mocy również na gruncie współczesnej, kinetycznej teorii ciepła. Oznacza to, że idea ciepłika była wystarczająco głęboka by doprowadzić do części wniosków mających podstawowe znaczenie dla termodynamiki. My pominiemy historyczną analizę modelu silnika Carnota, przedstawiając ją w języku współczesnych pojęć.

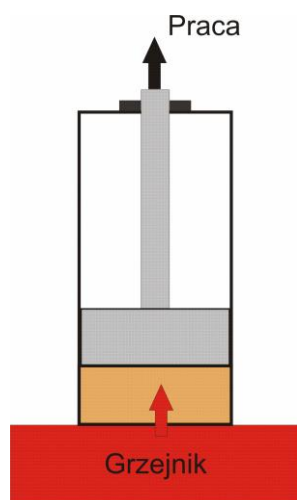
Nim to nastąpi chciałem zatrzymać się jeszcze nad własnym sformułowaniem:

„Skonstruował on teoretyczny model silnika idealnego, na bazie którego wskazał, od czego w istotny sposób zależy sprawność silników cieplnych”

W tym sformułowaniu znajduje się bogata treść. Oznacza ono, że Carnot zbudował teoretyczny model silnika, który zawierał istotne i tylko takie elementy każdego silnika cieplnego, które mają znaczenie dla sprawności silników cieplnych. Nie ważne tu były szczegóły konstrukcji bo jego wyniki miały odnosić się do każdego silnika cieplnego. Była to zatem wysoce wysublimowana

abstrakcja silnika cieplnego, która nie miała szans posłużyć jako projekt do budowy działającego silnika. My ograniczymy model silnika Carnota do silnika pracującego na gazie doskonałym. Ale nawet nasz model, jak się przekonasz, jest bezsensowny z punktu widzenia praktyki. Nikt nie zbudowałby silnika w ten sposób. Nie ma to znaczenia. Krótko mówiąc, nasz model nie ma służyć napędzaniu takiej czy innej maszyny, tylko zrozumieniu podstawowych ograniczeń w działaniu silnika cieplnego. Na tym polegał geniusz Carnota, że nie myślał o konkretnym rodzaju silnika tylko zbudował model silnika cieplnego pozwalającego zrozumieć te podstawowe ograniczenia.

Założmy, że mamy układ silnika w postaci cylindra z tłokiem. Cylinder wypełniony jest gazem doskonałym. Powiemy, że czynnikiem roboczym jest gaz doskonały. Niech na początku objętość gazu wynosi V_1 , ciśnienie p_1 , temperatura wyrażona w skali bezwzględnej wynosi T_G , co oznacza, że gaz jest w równowadze termicznej z grzejnikiem. Chcemy za pomocą naszego silnika zamienić ciepło w pracę mechaniczną, co jest podstawową funkcją silników cieplnych. Postawmy cylinder na grzejniku, który jest źródłem ciepła dla czynnika roboczego (rys. 4.1).



Rysunek 4.1. Tłok z gazem o parametrach T_1 , V_1 , p_1 znajduje się na grzejniku. Gaz rozszerza się wykonując pracę w warunkach przemiany termodynamicznej. Pod koniec przemiany gaz uzyskuje parametry T_G , V_2 , p_2 .

Aby ciepło popłynęło we właściwą stronę, musimy zrezygnować z równowagi termicznej. Powiedzmy więc, że gaz jest odrobinę chłodniejszy od grzejnika. Jak najefektywniej zamienić w naszym układzie ciepło płynące z grzejnika na pracę? Odpowiedź już znamy. Musimy zadbać aby gaz w cylindrze podlegał przemianie izotermicznej, w której całe ciepło idzie na wykonanie pracy (wzór (2.1.7)), przy stałej energii wewnętrznej (temperaturze) gazu. Powiedzmy, że w chwili zakończenia przemiany izotermicznej ciśnienie gazu wynosi p_2 , objętość V_2 , a jego temperatura jest ciągle T_G . Praca wykonana przez gaz wynosi (2.1.7)

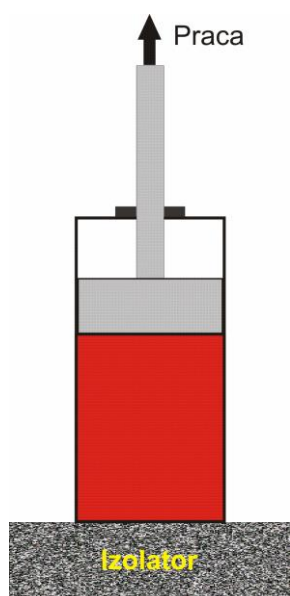
$$W_1 = Q_1 = nRT_G \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad 4.1a$$

Jest sprawą oczywistą, że pewnym momencie tłok musi skończyć się unosić. Jeżeli chcemy korzystać ciągle z tego samego tłoka z cylindrem to w jakiś sposób trzeba tłok ściągnąć z powrotem do stanu początkowego. Jak zmniejszyć objętość

gazu do początkowej wartości V_1 ? Popatrzmy na równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT \quad 4.2.$$

Zmniejszanie objętości wiąże się ze zwiększeniem ciśnienia lub obniżeniem temperatury. Moglibyśmy jeszcze zmniejszać ilość gazu n , ale gaz wyrzucony na zewnątrz uniósł by ze sobą ciepło, a my chcemy unikać strat ciepła. Zwiększenie ciśnienia oznaczałoby konieczność przyłożenia nacisku na tłok i wykonania nad nim pracy, a to tłok ma pracę wykonywać a nie ją zjadać. Spróbujmy zatem obniżyć temperaturę. Rozsądnym krokiem jest odizolowanie silnika. Po zdjęciu z grzejnika ciśnienie gazu będzie ciągle większe od ciśnienia otoczenia – inaczej tłok by się nie podnosił. A jak ma ochotę jeszcze się rozszerzać to niech czyni to w sposób dla nas korzystny, czyli wykonując przy tym pracę i obniżając temperaturę gazu. Do tego potrzebujemy izolatora (rys. 4.2).

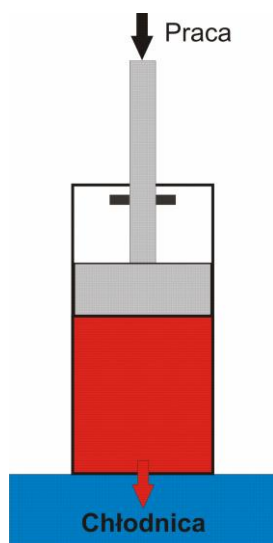


Rysunek 4.2. W drugim cyklu tłok znajduje się na izolatorze. Gaz rozszerz się. Proces kontynuujemy do momentu kiedy temperatura gazu osiągnie wartość T_{CH} . Parametry gazu pod koniec przemiany adiabatycznej wynoszą p_3, V_3, T_{CH} .

W przemianie adiabatycznej gaz wykonuje pracę daną wzorem (2.1.28).

$$W_2 = nc_V(T_G - T_{CH}) \quad 4.1.b$$

Po zakończeniu przemiany adiabatycznej, kiedy tłok się zatrzyma, gaz ma objętość V_3 , ciśnienie p_3 (takie jak otoczenie), temperaturę T_{CH} . Póki co objętość nam wzrosła, a nie zmalała. Teraz nie ma już wyboru. Musimy ponieść straty. Jednak ochłodzenie gazu przynosi korzyść, gdyż jego sprężanie przy obniżonej temperaturze jest energetycznie korzystniejsze (wkładamy mniej pracy). Stawiamy tłok na chłodnicy, o temperaturze T_{CH} , która w przemianie izotermicznej odbiera ciepło od gazu (rys. 4.3). Dlaczego chłodnica ma temperaturę schłodzonego gazu, wyjaśnię wkrótce. Ścisłej rzecz biorąc chłodnica powinna mieć temperaturę ciut mniejszą od schłodzonego gazu, inaczej ciepło nie przepływało by z gazu do chłodnicy.



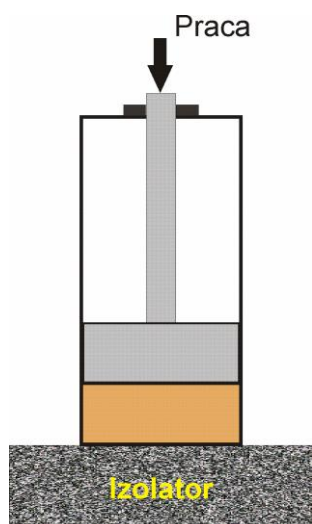
Rysunek 4.3. W trzecim etapie gaz podlega izotermicznemu sprężaniu. Dzięki temu możemy zmniejszyć objętości gazu i zwiększyć jego ciśnienie. Wkładamy pracę w sprężanie gazu ale nie w jego podgrzewanie.

Dlaczego znowu przemiana izotermiczna? A dlatego, że przy przemianie izotermicznej zmniejszenie objętości związane jest z pracą wykonaną nad gazem. Jak pod wpływem sprężania gaz się nieco ogrzeje, to chłodnica odbierze ciepło i dalej będziemy sprężali schłodzony gaz. Po zakończeniu izotermicznego sprężania objętość gazu wynosi V_4 , ciśnienie p_4 , a temperatura T_{Ch} . Praca jaką wykonujemy nad gazem (jaką tracimy przy sprężaniu) wynosi teraz

$$W_3 = Q_3 = nRT_{CH} \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad 4.1c$$

Podczas sprężania izotermicznego praca jest wykonana nad gazem i jest równa ciepłu Q_3 odebranemu przez chłodnicę. Ponieważ $V_4 < V_3$ powyższe wyrażenie jest ujemne – tracimy energię.

W pewnym momencie musimy ściągnąć tłok z chłodnicy i przenieść go ponownie na izolator. Wykonują pracę z zewnątrz, w przemianie adiabatycznej, doprowadzamy parametry gazu: objętość, ciśnienie i temperaturę do wartości początkowych V_1, p_1, T_G . Dlaczego? To proste zależy nam na cyklicznej pracy silnika. Silniki wykorzystywane w praktyce muszą wykonać dziesiątki, czy setki cykli na sekundę. Przechodzimy na przemianę adiabatyczną, gdyż musimy zwiększyć temperaturę gazu, a adiabatyczne sprężanie pochłania najmniej energii gdyż ciepło nie ucieka na zewnątrz. Po zakończeniu sprężania adiabatycznego wracamy do pierwszej przemiany (rys. 4.1)



Rysunek 4.4. W czwartym etapie gaz podlega adiabaticznemu sprężaniu do momentu kiedy jego ciśnienie, temperatura i objętości nie wrócą do stanu początkowego.

Energia zużyta w procesie adiabaticznego sprężania wynosi

$$W_4 = n c_V (T_{CH} - T_G) \quad 4.1.d$$

Całkowita praca wykonana w pojedynczym cyklu Carnota wynosi

$$W_c = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad 4.3$$

Zauważ, że praca wykonana w cyklu adiabaticznego rozprężania W_2 i adiabaticznego sprężania W_4 różni się tylko znakiem. Całkowita praca jest zatem równa

$$W_c = W_1 + W_3 = Q_1 + Q_3 = nRT_G \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nRT_{CH} \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad 4.4$$

Korzystając ze związków dla przemiany adiabaticznej w cyklu drugim i trzecim możemy zapisać

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad 4.5$$

Logarytmując obie strony tego wyrażenia mamy

$$\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad 4.6$$

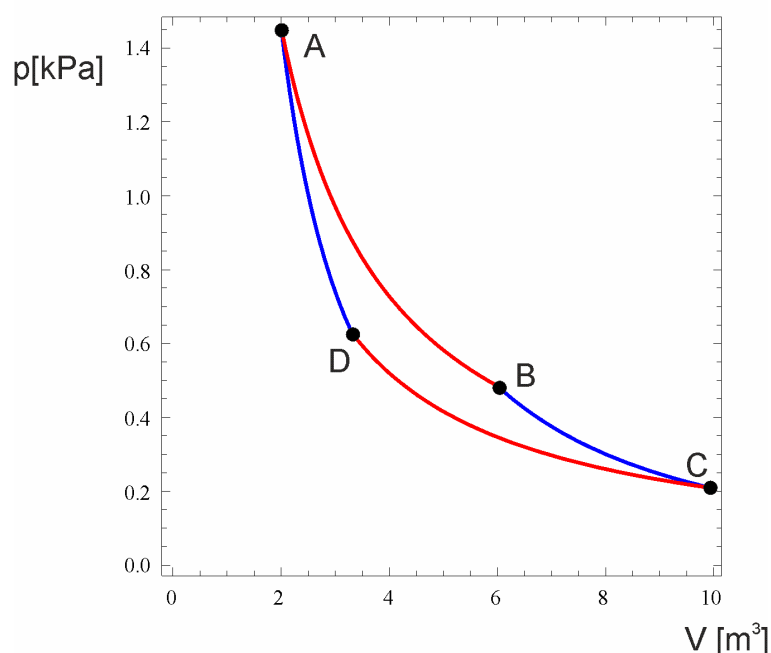
Teraz wzór na pracę całkowitą przyjmie postać

$$W_c = nR(T_G - T_{CH}) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad 4.7$$

Sprawność silnika jest równa stosunkowi wykonanej pracy całkowitej do ciepła włożonego Q_1 .

$$\eta = \frac{W_c}{Q_1} = \frac{nR(T_G - T_{CH}) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_G \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_G - T_{CH}}{T_G} \quad 4.8$$

Temperatury musimy wyrazić w skali bezwzględnej. Rysunek (4.5) przedstawia cykl Carnota na wykresie p - V



Rysunek 4.5. Przebieg cyklu Carnota na wykresie p - V .

W całym cyklu między grzejnikiem a chłodnicą przepływa ciepło. Jego odpływ do chłodnicy w przemianie izotermicznej wiąże się ze stratą ciepła. W przemianach adiabatycznych ilość pracy wykonanej przez gaz jest taka sama jak ilość pracy wykonanej nad gazem - nic tu nie zyskujemy ani nic nie tracimy. Wobec tego sprawność energetyczna naszego silnika wyrazi się również wzorem

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad 4.9$$

Pierwszy wniosek z analizy Carnota jest taki: Jeżeli chcemy mieć silnik pracujący w cyklu zamkniętym to musimy liczyć się ze stratami ciepła wynikającymi z samej natury zjawisk cieplnych. W pewnym momencie będziemy musieli zawrócić mechanizm silnika tak, aby powrócił on do stanu wyjściowego. To zawracanie zawsze będzie związane ze stratami energii (silnik będzie musiał oddawać ciepło do chłodnicy). Jeżeli temperatura grzejnika silnika wynosi T_G a temperatura chłodnicy T_{Ch} , to maksymalna możliwa sprawność silnika cieplnego jest sprawnością silnika Carnota daną wzorem (4.8). Stwierdzenie to można uznać za pierwsze sformułowanie drugiej zasady termodynamiki.

Określenie 4.1: Druga zasada termodynamiki w ujęciu Carnota

Żaden silnik cieplny pracujący przy temperaturach grzejnika T_G i temperaturze chłodnicy T_{Ch} nie może mieć większej sprawności od silnika Carnota pracującego dla tych samych temperatur grzejnika T_G i chłodnicy T_{Ch} .



Rysunek 4.6. Nicolas Léonard Sadi Carnot - (01.06.1796 - 24.08.1832) – fizyk, inżynier wojskowy, matematyk francuski. Wniósł wielki wkład do termodynamiki. Jest autorem teorii silników cieplnych w tym cyklu idealnego silnika zwanego na jego cześć cyklem Carnota. Za życia wstąpił się jedyną ogłoszoną rozprawą *O sile poruszającej ognia* (1824). Inne prace zostały opublikowane po jego śmierci. Zmarł w wieku 36 lat na cholere, w Paryżu; źródło Wikipedia.

Dlaczego mówimy, że Carnot należy do twórców nowoczesnej termodynamiki? Cóż, osnową nowoczesnej termodynamiki jest druga zasada i pojęcie entropii (o entropii już niedługo), które pojawiły się jako konsekwencja odkryć Carnota. Oczywiście Carnot nie był jedynym uczonym, który się na tym polu przysłużył. Zasadniczo Carnot nie nazywał swojego głównego wniosku (okr. 4.1) „drugą zasadę termodynamiki”. To przyszło później. Podobne próby sformułowania ogólnej zasady rządzącej kierunkiem ewolucji układów termodynamicznych podejmowali również inni uczeni. Około 1865 roku Rudolf Clausius sformułował postulat, który może być również traktowany jako II zasada termodynamiki.

Określenie 4.2: Druga zasada termodynamiki w ujęciu Clausiusa

Niemożliwy jest samorzutny przepływ ciepła od ciała A do ciała B , gdy ciało B jest gorętsze od ciała A .

Krótko mówiąc ciało chłodniejsze nie podgrzeje ciała cieplejszego, choć taki proces nie stoi w sprzeczności z zasadą zachowania energii. Słowo „samorzutny” oznacza, że taki przepływ musi nastąpić bez ingerencji ciał trzecich. Możemy wymusić przepływ ciepła od ciała chłodniejszego do cieplejszego (robią to chłodziarki) ale nad układem musi być wykonana praca przez układ zewnętrzny. Nieco inaczej sformułował rzecz całą około 1854 roku William Thomson (Lord Kelvin).

Określenie 4.3: Druga zasada termodynamiki w ujęciu Kelvina

Niemożliwy jest otrzymanie pracy mechanicznej z jakiegokolwiek układu materialnego przez oziębienie go poniżej temperatury najzimniejszego z otaczających obiektów.

Jeszcze inaczej ujął to Max Planck

Określenie 4.4: Druga zasada termodynamiki w ujęciu Plancka

Niemożliwe jest zbudowanie maszyny, która pracując cyklicznie dawałaby pracę mechaniczną kosztem oziębienia źródła ciepła bez jakiegokolwiek innego efektu.

I tak doszliśmy do końca wieku XIX. Mimo intensywnych rozważań nad II zasadą, jakie miały miejsce w wieku XX, budzi ona ciągle różne kontrowersje, jest źródłem nieporozumień, a jej zgłębianie prowadzi do zaskakujących odkryć. Będziemy więc do niej wracać.

4.1. Procesy odwracalne

Nasza analiza silnika Carnota na bazie gazu doskonałego to dopiero rozgrzewka do studiów nad drugą zasadą. Przejdę teraz do bardziej ogólnych rozważań. Szukając idealnego silnika (czyli o maksymalnej możliwej wydajności) musimy odwołać się do procesów odwracalnych. Rozważmy dwa stykające się ciała o temperaturach $T_1 > T_2$. Wiemy, że w takim układzie ciepło będzie przepływać od ciała o temperaturze T_1 do ciała o temperaturze T_2 . Proces ten będzie jednak nieodwracalny. Bez ingerencji z zewnątrz nie uda nam się wymusić przepływu ciepła w drugą stronę, tak aby ciała wróciły do temperatur początkowych. Gdy jednak mamy do dyspozycji grzejnik o temperaturze T_G i cylinder z czynnikiem roboczym, to możemy pompować ciepło do czynnika roboczego w stałej temperaturze T_G . Silnikiem roboczym może być tu wszystko co absorbuje ciepło i ma zdolność zamiany tego ciepła na pracę. Nie ograniczamy się więc do gazu doskonałego. Aby ciepło płynęło od grzejnika do czynnika roboczego, temperatura czynnika roboczego musi być przynajmniej nieco mniejsza od temperatury grzejnika. Ważne jest to „nieco”, najlepiej aby było to nieco nieskończenie małe. Podnoszenie tłoka musi odbywać się powoli, ale tak aby utrzymywać stałą temperaturę gazu nieco mniejszą od temperatury grzejnika. Gwałtowne podnoszenie tłoka jest niewskazane ze względu na zaburzenia jakie to może wywołać w gazie. Takie zaburzenia oznaczają pojawienie się wewnętrznego tarcia i rozpraszanie energii, a tego chcemy uniknąć. Zakładamy więc, że tłok pracuje bez tarcia, a jego ruch jest na tyle wolny by nie wywoływać niespokojnych ruchów gazu. Podobnie gwałtowny przepływ ciepła wywołuje straty na tarcie wewnętrzne w czynniku roboczym, które powoduje, że niecałe dostarczone ciepło możemy zamienić na pracę. Taki bezstratny proces jest procesem odwracalnym. Kiedy tłok dotrze do swojego najwyższego położenia, możemy podwyższyć temperaturę czynnika roboczego nieco ponad temperaturę

grzejnika i wykonując pracę przepompować ciepło do grzejnika. Jeżeli wykonamy przy tym taką pracę, jaką czynnik roboczy wykonał w cyklu pochłaniania ciepła, to do grzejnika przepompujemy taką ilość ciepła jaką grzejnik przekazał do czynnika roboczego w cyklu pochłaniania. Układ wróci do stanu początkowego bez wymiany ciepła z otoczeniem. Jest to istota procesu odwracalnego. Proces odwracalny jest w termodynamice analogiem ruchu bez obecności oporu ruchów (§TVI 4). Powiedzmy, że z równi stacza się bez tarcia klocek (rys. 4.1.1). Tenże klocek trafia u podstawy równi na bardzo długą sprężynę, która go powoli hamuje, tak że możemy zaniedbać opory ruchu. Po zahamowaniu sprężyna zacznie się rozprężać i przy braku oporów ruchu wystrzeli klocek tak, że wzniesie się on na pierwotną wysokość na równi. To jest przykład odwracalnego procesu w mechanice. Aby otrzymać odwracalne procesy w termodynamice musimy również pozbyć się rozpraszania energii wewnątrz układu fizycznego.



Rysunek 4.1.1. Przy braku oporów ruchu układ pracował by w sposób odwracalny, to znaczy sprężyna po maksymalnym ściśnięciu wysyłałaby by klocek z powrotem na tą samą wysokość na równi.

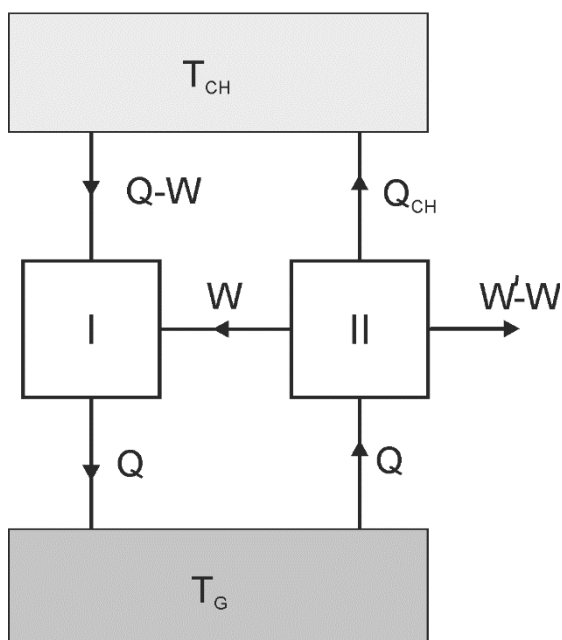
Jasne jest teraz dlaczego w gazowym silniku Carnota, po zakończeniu przemiany izotermicznej nie przenosiliśmy tłoka od razu na chłodnicę. Przy dużej różnicy temperatur proces oddawania ciepła byłby w pierwszym momencie zbyt gwałtowny i cały proces przestałby być odwracalny. Powolne adiabatyczne rozprężanie pozwala uniknąć rozpraszania energii. Z tych samych powodów przeniesienie tłoka z chłodnicy na grzejnik wymaga uprzedniego adiabatycznego sprężania gazu. Podsumowując – silnik Carnota może pracować na każdym czynniku roboczym, który pozwala na przemianę ciepła w pracę, pod tym jednak warunkiem, że cały proces jest procesem odwracalnym.

Fakt, że między czynnikiem roboczym a grzejnikiem czy chłodnicą jest bardzo mała (może nieskończenie mała) różnica temperatur oznacza, że przepływ ciepła jest również bardzo powolny. Całość wlecze się wręcz w nieskończoność. Budowa takiego silnika nie ma praktycznego sensu. Ale my nie budujemy praktycznego silnika, tylko szukamy możliwie największej sprawności silnika teoretycznego. W tych okolicznościach praktyczne problemy nie mają znaczenia, musimy tylko uważać na zasady fizyki. Nasz silnik jest rodzajem eksperymentu myślowego (§TI 3.1). W realizacji takiego doświadczenia mamy dowolnie dużo

czasu i same doskonale konstrukcje. To nam właśnie pozwoli ujrzeć, gdzie tkwią zasadnicze przyczyny ograniczenia sprawności. Zasadnicze czyli takie, jakich nie da się uniknąć nawet gdy mamy idealną konstrukcję. Oczywiście odwracalność procesu jest idealizacją, niemożliwą do osiągnięcia w 100% w praktyce. Oznacza to, że realne silniki cieplne nie mogą mieć sprawności większej od sprawności silnika Carnota, przy tej samej różnicy temperatury grzejnika i chłodnicy.

Odwracalność cyklu Carnota pozwala na puszczenie go w ruch w drugą stronę, tak aby kosztem dostarczonej z zewnątrz pracy W przeniósł ciepło z chłodnicy do grzejnika. W ten sposób działa pompa ciepła (omówią ją dokładniej w (4.3)). Nie łamie to drugiej zasady, gdyż przepływ ciepła od chłodnicy do grzejnika nie jest samoistny i wymaga dostarczenia z zewnątrz pracy. Podkreślę, że aby przepompować ciepło z ciała chłodniejszego do cieplejszego potrzebujemy dawki energii z zewnątrz. Nie łamiemy więc drugiej zasady termodynamiki.

Rysunek (4.1.2) przedstawia schematycznie tandem silników. Silnik I to silnik Carnota (czyli odwracalny), silnik II to silnik nieodwracalny. Tandem użytkuje ten sam grzejnik o temperaturze T_G i tą samą chłodnicę o temperaturze T_{CH} . Powiedzmy, że silnik nieodwracalny ma wyższą sprawność od silnika Carnota. Niech silnik Carnota wykonuje pracę W przy poborze ciepła Q , a silnik II pracę $W' > W$, przy tym samym poborze ciepła, co oczywiście łamie drugą zasadę termodynamiki. Ale teraz właśnie chcemy pokazać, że takie założenie prowadzi do złamania tej zasady.



Rysunek 4.1.2. Dwa silnik: Carnota I i nieodwracalny II pracują z wykorzystaniem tego samego grzejnika i chłodnicy

Na początku cyklu silnik II pobiera ciepło Q z grzejnika, potem wykonuje pracę W' , kosztem tego ciepła i oddaje resztę ciepła do chłodnicy w ilości

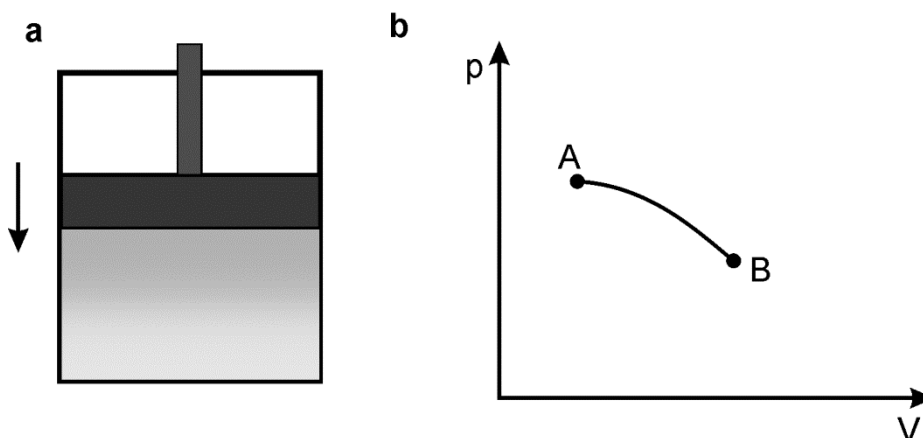
$$Q_{CH} = Q - W' \quad 4.1.1$$

Ustawmy urządzenie tak, że praca $W < W'$ zostaje przesłana do odwracalnego silnika I, który pracuje jako pompa ciepła. Puszczony w drugą stronę silnik I wyciąga ciepło Q_{CH} z chłodnicy i kieruje do grzejnika. Silnik I pracuje jak pompa ciepła, to jest urządzenie, które kosztem dostarczonej z silnika II pracy W przepompowuje ciepło z chłodnicy do grzejnika. Ponieważ jest odwracalny, to ilość ciepła zwróconego do grzejnika jest równa ilości ciepła pobranego Q w normalnym cyklu pracy. Zwróć uwagę, że na ciepło Q składa się ciepło wyciągnięte z chłodnicy Q_{CH} , oraz praca W zamieniona w ciepło. No proszę, ciepło Q powróciło do grzejnika a silnik II wykonał nadmiarową pracę równą $W' - W$. Czyli mam wykonaną pracę bez zmiany stanu urządzenia. Moglibyśmy teraz przesłać całą pracę W' do silnika Carnota I i przepompować więcej ciepła niż Q . W ten sposób otrzymalibyśmy maszynę, która pompowałaby ciepło od ciała zimniejszego do chłodniejszego nie powodując zmian stanu środowiska. Carnot zapostulował, że nie jest to możliwe, co jest równoważne z postulatem, że ciało chłodne nie może samorzutnie podgrzać ciała cieplejszego (okr. 4.2). Z tego postulat i naszego rozumowania wynika sformułowany już fakt, że żaden silnik wykorzystujący chłodnicę o temperaturze T_{CH} i grzejnik o temperaturze T_G nie może pracować sprawniej od silnika odwracalnego (silnika Carnota) wykorzystującego tą samą chłodnicę i grzejnik. To bardzo silny rezultat. Sprawność silnika idealnego zależy wyłącznie od temperatury grzejnika i chłodnicy. Ani użyta substancja robocza, ani szczegóły techniczne jego konstrukcji niczego tu nie mogą zmienić. Oczywiście dla silnika rzeczywistego i jedno i drugie jest ważne. Nie mniej wiemy, że niezależnie od tego jakiej substancji byśmy nie użyli i jak sprytnie skonstruowany nie byłby nasz silnik to i tak nie przeskoczmy silnika Carnota, a sprawność tego zależy tylko od temperatury chłodnicy i grzejnika.

Przez długi czas termodynamika zajmowała się głównie procesami odwracalnymi. Procesy odwracalne są procesami wyidealizowanymi. W praktyce można je zrealizować tylko z pewnym przybliżeniem. Unikanie w badaniach termodynamicznych procesów nieodwracalnych można porównać do unikania w mechanice uwzględnienia sił oporu ruchu. Niestety, wielu praktycznych zagadnień w ten sposób nie da się rozwiązać. Jednak termodynamika procesów nieodwracalnych jest znacznie, znacznie trudniejsza niż mechanika z uwzględnieniem oporów ruchu. To było głównym powodem jej opóźnionego startu. Podstawy termodynamiki procesów nieodwracalnych stworzył w latach trzydziestych XX w. amerykański fizykochemik Lars Onsager. Na termodynamikę procesów nieodwracalnych mamy jeszcze czas. Tym bardziej, że choć unikanie procesów nieodwracalnych jest jak unikanie oporów ruchu w mechanice, to termodynamika procesów odwracalnych pozwala osiągnąć więcej niż mechanika przy zaniechaniu oporów ruchu.

W kontekście termodynamiki równowagowej, ważnym pojęciem jest proces kwazistatyczny. Idealnie rzecz biorąc proces kwazistatyczny zachodzi nieskończenie powoli. Jeżeli sprężamy gaz w cylindrze z tłokiem, to jasne jest, że

w pierwszym rzędzie sprężeniu ulegną cząstki gazu znajdujące się przy tłoku (rys. 4.1.3a). Gaz zatem nie będzie miał wszędzie jednakowego ciśnienia. Po zatrzymaniu tłoka, po jakimś czasie ciśnienie wewnątrz tłoka wyrówna się i będziemy mogli je opisać jedną liczbą. Jeżeli sprężenia będzie zachodziło bardzo, bardzo powoli, w granicy nieskończenia powoli, to będzie można uznać, że gaz jest cały czas w stanie równowagi, a proces sprężania jest procesem przechodzenia (nieskończenie wolno) od jednego stanu równowagi do drugiego. Na wykresie $p(V)$, cały proces można zilustrować linią ciągłą (4.1.3b). Proces, który można uznać, za przejście od jednego stanu równowagi do drugiego jest właśnie procesem kwazistatycznym. Gdy proces nie jest kwazistatyczny rysowanie jego przebiegu tak jak na rysunku (4.1.3b) budzi wątpliwości. Gaz nie jest w stanie równowagi, w różnych jego obszarach panuje różne ciśnienie – ciśnienie gazu nie da się określić jedną liczbą, zatem jego zmiany nie da się zobrazować w postaci prostego wykresu.



Rysunek 4.1.3. a) szybkie sprężania gazu powoduje, że pod tłokiem ciśnienie gazu jest większe (ciemniejszy kolor) niż przy dnie tłoka. Ciśnienie gazu wewnątrz tłoka nie da się scharakteryzować pojedynczą liczbą; b) w procesach kwazistatycznych układ jest cały czas w równowadze, lub jest jej bardzo blisko. Możemy wtedy zmianę parametrów termodynamicznych, na przykład zmianę ciśnienia w funkcji objętości przedstawić na prostych wykresach.

Procesy kwazistatyczne są procesami odwracalnymi. Luzując powoli nacisk na tłok, z przykładu na rysunku (4.1.2a) możemy doprowadzić do zwiększenia objętości gazu. W ten sposób, przez kolejne stany równowagi możemy kwazistatycznie wrócić do punktu wyjścia. Co bardzo ważne cały proces nie wymaga zmiany w otoczeniu tłoka; inaczej nie byłby to proces odwracalny.

W przyrodzie nie ma prawdziwych procesów kwazistatycznych, możemy mieć co najwyżej procesy prawie kwazistatyczne. Kryterium jest tu czas dochodzenia układu do równowagi (czas relaksacji). Jeżeli w czasie procesu termodynamicznego szybkość zmian parametru termodynamicznego A (np. ciśnienia) jest dużo mniejsza niż szybkość zmian tego parametru przy relaksacji

(czyli samorzutnym dochodzeniu do równowagi), to proces ten można uznać za prawie kwazistatyczny.

4.3. Termodynamiczna skala temperatur

Kiedy Fahrenheit budował swoje termometry skalę temperatur ustalił poprzez temperaturę przejść fazowych wybranych substancji. Te wybrane substancje miały zapewnić powtarzalność skalowania. Przy tym samym ciśnieniu przejścia fazowe powinny mieć miejsce w tej samej temperaturze. Następnie odcinek między słupem rtęci dla niższej temperatury i tej wyższej podzielił na równe części, zakładając w ten sposób, że rozszerzalność rtęci jest liniowa. Podobnie postępował Celsjusz, wybierając tylko inne przejście fazowe (zamarzanie i wrzenie wody) dla górnej i dolnej kreski swojej skali. Poszukiwanie bardziej od tej, wyznaczonej przez właściwości rtęci, liniowej skali termometrycznej przyczyniły się do skonstruowania termometru gazowego (rys. 2.5). Prace Carnota pozwoliły na jeszcze jeden krok w kierunku ustanowienia skali temperatur i to niezależnej od czynnika roboczego. Jest to tzw. termodynamiczna skala temperatur. Korzystamy w tym wypadku z faktu, że sprawność silnika nie zależy od substancji roboczej, a wyłącznie od temperatury grzejnika i chłodnicy.

Wzór (4.9) na sprawność silnika Carnota możemy przekształcić do postaci

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \eta} \quad 4.3.1$$

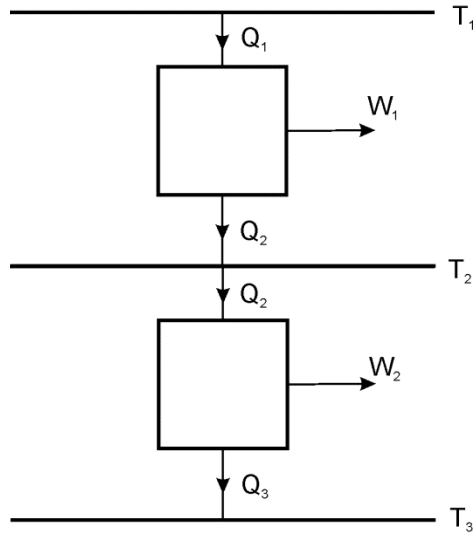
Ponieważ sprawność silnika zależy od temperatury chłodnicy i grzejnika, możemy przyjąć, że stosunek Q_1/Q_2 jest funkcją f temperatury grzejnika T_1 i chłodnicy T_2 .

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \quad 4.3.2$$

Rozpatrzmy tandem silników Carnota (cieplnych silników odwracalnych) (rys. 4.3.1). Dla silników z rysunku (4.3.1) mamy

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2); \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3) \quad 4.3.3$$

Możemy również uznać, że cały tandem tworzy jeden silnik odwracalny pracujący między temperaturami T_1 i T_3 , wtedy



Rysunek 4.3.1. Dwa silniki Carnota połączone szeregowo. Drugi silnik pobiera ze zbiornika ciepła T_2 , tą ilość ciepła Q_2 , którą oddaje pierwszy silnik. Nie wynikamy teraz jak zbudować taki tandem. Zastanawiamy się tylko co wynikłoby z jego pracy. Nasz silnik jest eksperymentem myślowym.

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3) \quad 4.3.4$$

Ale

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_1, T_3) = f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) \quad 4.3.5$$

Sprawność silnika Carnota pracującego między chłodnicą Q_1 i Q_3 nie może zależeć od temperatury T_2 , gdyż jak ustaliliśmy zależy ona tylko od temperatury chłodnicy i grzejnika. Aby ostatni wyraz wzoru (4.3.5) był niezależny od T_2 powinniśmy przyjąć

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)} \quad 4.3.6a$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3) = \frac{g(T_2)}{g(T_3)} \quad 4.3.6b$$

Gdzie g jest nową funkcją temperatury. Wstawiając (4.3.6) do (4.3.5) mamy

$$f(T_1, T_3) = \frac{g(T_1)}{g(T_3)} \quad 4.3.7$$

Jak widać zależność od temperatury T_2 uległa redukcji. Postać funkcji g nie zależy od czynnika roboczego. Możemy ustalić skalę temperatury, która niezależy od czynnika roboczego! Wystarczy przyjąć, że

$$g(T) = cT \quad 4.3.8$$

Wtedy z (4.3.6) mamy

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad 4.3.9a$$

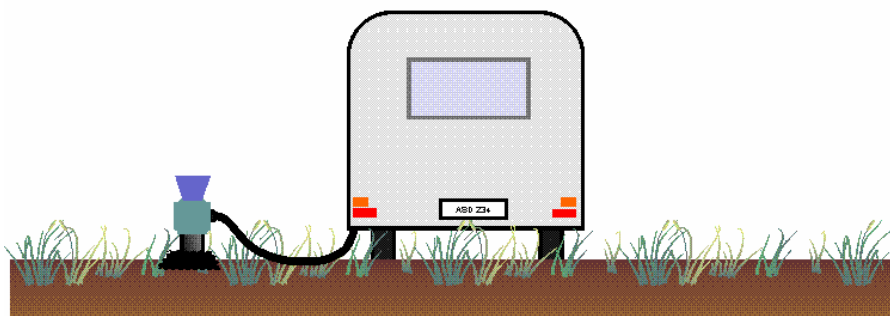
$$\frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3} \quad 4.3.9b$$

Przy tak zdefiniowanej skali temperatur sprawność silnika Carnota wyraża się wzorem (4.8).

Zdefiniowana tu skala temperatur nazywana jest skalą termodynamiczną. Realizuje ona rzecz z pozoru niewykonalną – uniezależnia nas od czynnika roboczego. W klasycznych termometrach tym czynnikiem są ciecze termometryczne, w termometrze gazowym jest to gaz doskonały. Tu powiązaliśmy temperaturę z ilością ciepła jakie traci silnik Carnota, a ta jak wiemy nie zależy od czynnika roboczego. Powiedzmy, że dla temperatury chłodnicy T_1 (niech to będzie jeden stopień w wybranej bezwzględnej skali temperaturowej) silnik Carnota pobrał z grzejnika pewną ilość ciepła Q_G , a do chłodnicy oddał ilość ciepła, którą oznaczę jako Q_{Ch} . Jeżeli ciepło pobrane jest dziesięć razy większe od ciepła oddanego, to zgodnie z (4.3.7) musimy przyjąć, że temperatura grzejnika wynosi dziesięć stopni.

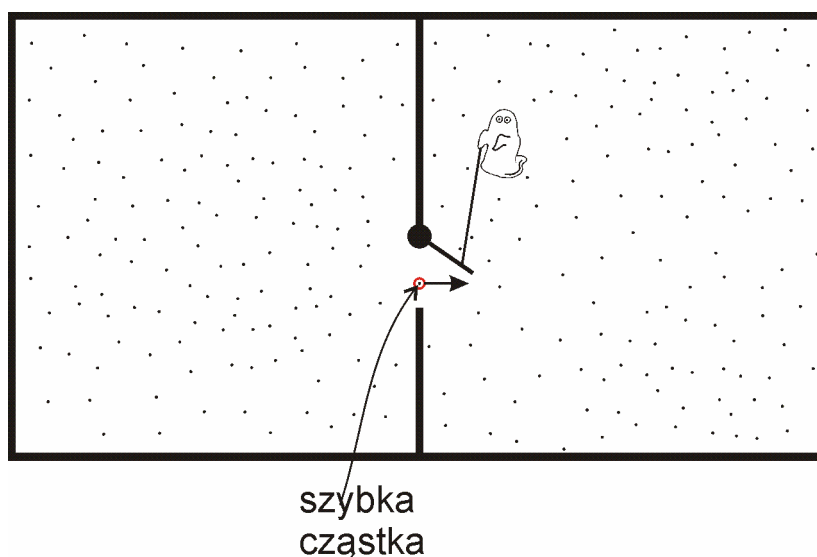
4.4. Perpetuum Mobile II rodzaju

Powiedzmy tu sobie od razu – druga zasada termodynamika uwiera nas w nie mniejszym stopniu niż pierwsza zasada (czyli zasada zachowania energii). To bardzo przykra sytuacja, gdy nie możemy wykorzystywać ciepła zgromadzonego w chłodnicy do napędzania silnika. Pomyśl o ciepłe zgromadzonym w oceania. Nawet woda o temperaturze zamarzania 0°C ma ponad 273 K powyżej zera bezwzględnego. Przechowuje więc w postaci energii wewnętrznej ogromne ilości ciepła. Gdybyśmy mogli to ciepło pobrać, to statki mogłyby z jego wykorzystaniem pływać bez ograniczeń. Co więcej taka „ssawka ciepła” mogłaby również zasilać w energię miasta. Możliwość wykorzystania takiej ssawki byłyby ogromne. Nasze domy moglibyśmy ogrzewać i zasilać ogromnym ciepłem zgromadzonym w gruncie, podobnie jak w przypadku pompy ciepłej, ale bez konieczności dostarczenia do niej energii. Biorąc pod uwagę wysoką temperaturę naszego otoczenia (nawet podczas bardzo srogiej zimy jest to ponad 240K) możemy sobie wyobrazić przenośną ssawkę ciepła, zasilającą silnik ciepły ciepłem pobranym z gruntu (rys. 4.4.1)



Rysunek 4.4.1. Ssawka ciepła załatwiłaby problem zasilania przyczepy kempingowej na biwaku. Wystarczyło by jej sondę wkopać w ziemię i energia cieplna zgromadzona z gruntu, po zassaniu przez ssawkę, mogłaby zostać zużyta do wytwarzania prądu do zasilania przyczepy.

Wszystko to jest bajką przez „głupi” upór drugiej zasady termodynamiki. Nie może nas jednak dziwić, że ludzie próbowali upolować drugą zasadę od momentu jej sformułowania. Ciekawą próbę podjął Maxwell. Maxwell nie zbudował ssawki ciepła, ba nawet jej nie zaprojektował. Przeprowadził natomiast eksperyment myślowy wskazujący potencjalną drogę do jej budowy. Ponieważ był to eksperyment myślowy Maxwell zatrudnił w swojej ssawce ciepła demona, który dziś nosi miano demona Maxwella. Rysunek (4.4.2) przedstawia ideę maxwellowskiej ssawki ciepła



Rysunek 4.4.2. W pudełku znajduje się gaz, który w chwili początkowej jest w równowadze termodynamicznej. Pudełko ma również przegrodę dzielącą je na pół. W przegrodzie są maleńkie i bardzo lekkie drzwiczki, które może otwierać i zamykać demon. W momencie kiedy z lewej strony nadbiega szybka (gorąca) cząstka demon otwiera drzwiczki i wpuszcza ją na prawo. Z prawej na lewo przepuszcza natomiast wolne cząstki. Po pewnym czasie gaz z lewej strony będzie wyraźnie chłodniejszy niż gaz z prawej strony.

Działanie demona spowoduje, że gaz zostanie rozdzielony na część chłodną (z lewej strony) i gorącą z prawej strony. Tak przygotowany pojemnik możemy użyć do napędzania silnika cieplnego. W efekcie temperatura gazu w obu częściach pudełka wyrówna się. Wtedy do pracy włącza się demon i tak dalej i tak dalej.

Przyznaję, taka konstrukcja ssawki ciepła jest mało praktyczna (głównie ze względu na deficyt demonów). Ale jest to eksperyment myślowy. Eksperyment myślowy nie jest projektem urządzenia, tylko ma za jasne cel pokazanie czegoś istotnego, w tym wypadku jest to droga do łamania drugiej zasady. Gdy

eksperyment myślowy zostanie upowszechniony rzesze naukowców może się zacząć zastanawiać co jest nie tak, lub zachwycać się wspaniałymi możliwościami jakie otwiera ten pomysł. Tak też było z demonem Maxwella.

Od momentu sformułowania eksperymentu myślowego z demonem Maxwella fizyków męczyło pytanie: Skąd demon wie, kiedy do drzwiczek zbliża się cząstka szybka a kiedy wolna? No dobrze, demon jak to duch, wie bo wie, ale my w końcu musielibyśmy takiego demona zrobić fizycznie. Skąd zatem nasz fizyczny odpowiednik demona wiedziałby jaka cząstka zbliża się do drzwiczek? Powrócimy jeszcze do analizy działania demona Maxwella. Teraz tylko powiem, że samo zbieranie informacji jest procesem fizycznym. I jak każdy proces fizyczny wpływa na stan obserwowanego układu fizycznego. Jak się okaże bilans działań fizycznego demona jest negatywny, to znaczy, że dalej nie można odwrócić przepływu ciepła w układzie fizycznym bez powodowania odpowiednio dużych zmian w środowisku.

Demon Maxwella jako pierwszy z taką ostrością pokazał, że samo zdobywanie informacji jest procesem fizycznym. Owszem ludzie zdawali sobie z tego sprawę i przed sformułowaniem tego eksperymentu myślowego, ale nie przeszkadzało im to działać tak jak idealni obserwatorzy. Idealni w tym sensie, że dokonując obserwacji układu fizycznego zakładali, że nie wywierali na tenże układ żadnego wpływu. Więc do czasu demona Maxwella w modelach fizycznych istnieli tylko idealni obserwatorzy. Miało to sens, gdyż wpływ obserwatora na zjawiska mechanicznie czy elektryczne jest zwykle niedostrzegalnie mały. W termodynamice, w pewnych sytuacjach obserwator stał się ważnym elementem składowym układu fizycznego. Jego pominięcie może doprowadzić nas do rewolucyjnego, ale niestety fałszywego wniosku, że można złamać drugą zasadę. W tej sytuacji musimy sobie jasno powiedzieć – nie jesteśmy idealnymi obserwatorami. Problem fizyczności obserwatora w jeszcze bardziej drastyczny sposób wyjdzie w mechanice kwantowej. W ogóle mechanika kwantowa w dużym stopniu jest problemem obserwatora. Na tym między innymi polega istota rewolucji XX wiecznej fizyki. Obserwator stał się zasadniczym elementem procesu obserwacji.

Drugim istotnym elementem jest środowisko. W mechanice klasycznej i klasycznej elektrodynamice w zasadzie się nim nie przejmujemy. Środowisko jest w dużej mierze idealnie obojętną sceną dla rozgrywającej się w układzie fizycznym sztuki. W tej analogii obserwator byłby biernym w stosunku do przebiegu sztuki widzem. W termodynamice środowisko staje się istotnym elementem układu fizycznego – scena włączyła się do spektaklu. W sposób jawny widać to w określeniu (4.2) - „*niemożliwy jest samorzutny przepływ...*”. Przepływ nie samorzutny jest możliwy, ale oznacza to interakcję ze środowiskiem. Oczywiście istotna obecność środowiska układu fizycznego wpisana jest w każde sformułowanie drugiej zasady termodynamiki. Ponownie mechanika kwantowa pogłębiła związki między sceną i układem. Mechanika

kwantowa to współczesny spektakl, w którym udział bierze i scena i widz. Inspiratorem takiego podejścia do sztuki była jednak termodynamika.

Brakuje nam bardzo wielkości fizycznej, która w prosty sposób pozwalałaby na precyzyjne określenie relacji układ – środowisko. Na szczęście taka wielkość istnieje i nazywa się entropią. Po jej zidentyfikowaniu szybko awansowała do grona najważniejszych wielkości fizycznych. Nic w tym dziwnego tak jak energia jest podstawową wielkością dla zasady zachowania energii, tak entropia jest podstawową wielkością dla drugiej zasady termodynamiki.

5. Entropia po raz pierwszy

Z zależności (4.3.9) wynika, że w procesie odwracalnym wielkość Q/T jest zachowana. Jest to bardzo ważny wynik. Tak ważny, że wielkość Q/T zasłużyła sobie na własną nazwę – entropia.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad 5.1.$$

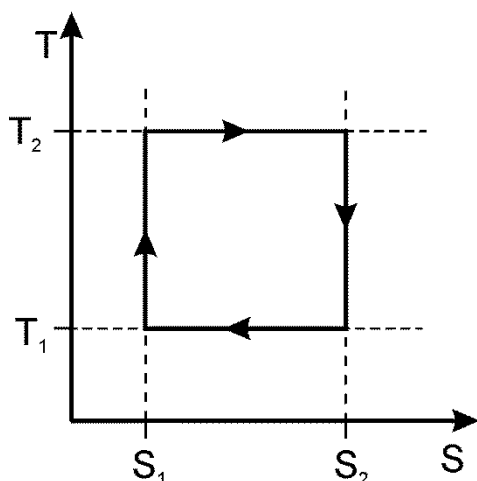
Wzór (5.1) określa zmianę entropii ΔS w układzie, do którego dostarczamy ciepło ΔQ w stałej temperaturze T . We wzorze (4.3.7) i innych związanych z silnikiem Carnota oznaczaliśmy przyrost ciepła ΔQ , samą literą Q , gdyż z kontekstu było jasne, że Q_q oznacza przepływ ciepła, w zależności od indeksu q , z grzejnika lub do chłodnicy. Kiedy będziemy mówili o entropii ogólnie fakt, że chodzi o przepływ ciepła może nam umknąć, stąd jawne oznaczenie zmiany przez dodanie dużej delty przed Q . Podkreślam jeszcze raz, że wzór (5.1) oznacza zmianę entropii S . Patrząc na wzór (5.1) możemy stwierdzić, że zmiana entropii jest miarą ciepła pochłoniętego lub oddanego w danej temperaturze T . Bardzo ważny jest następujący

Fakt 5.1.

Entropia jest funkcją stanu

Oznacza to, że entropia układu zależy tylko od jego parametrów a nie zależy od historii układu.

Rysunek (5.1) pokazuje wykres temperatura-entropia (T-S) przemian w silniku Carnota na gaz doskonały



Rysunek 5.1. Diagram T-S dla silnika Carnota opartego o gaz idealny. Strzałki pokazują kierunek przemian. Gdy je odwrócimy otrzymamy chłodziarkę Carnota. Dwie poziome linie odpowiadają przemianom izotermicznym, a dwie pionowe przemianom adiabatycznym

Przemiany izotermiczne reprezentują linie poziome (linie stałej temperatury T). Przemiany adiabatyczne reprezentują linie pionowe, gdyż przy izolacji termicznej nie ma przepływu ciepła i entropia jest stała. Przy okazji taka przemiana ma nazwę przemiany izentropowej.

Definicja 5.1: Przemiana izentropowa

Przemianę termodynamiczną, przy której entropia danego układu jest stała nazywamy przemianą izentropową.

Z wykresu (5.1) widać (mając na uwadze wzór (5.1)), że iloczyn temperatury grzejnika i zmiany entropii jest równy ciepłu pobranemu z grzejnika.

$$T_G \Delta S_{1 \rightarrow 2} = T_G (S_2 - S_1) = Q_G \quad 5.2a$$

Iloczyn temperatury chłodnicy i zmiany entropii jest równy ciepłu oddanemu do chłodnicy.

$$T_{Ch} \Delta S_{2 \rightarrow 1} = T_{Ch} (S_1 - S_2) = Q_{Ch} < 0 \quad 5.2b$$

Widać z tego, że

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\Delta S_{2 \rightarrow 1} \quad 5.2c$$

Suma tych dwóch wielkości jest zatem równa ciepłu spożytkowanemu na pracę

$$Q_G - Q_{Ch} = (T_G - T_{Ch}) \Delta S_{1 \rightarrow 2} \quad 5.2$$

Wiemy, że w cyklu Carnota entropia układu nie zmienia się. Na wykresie T-S wracamy zatem do punktu wyjścia. Jest to cecha wszystkich zamkniętych cykli odwracalnych, co ilustruje rysunek (rys. 5.2a). Na rysunku (5.2b) drogę od różowej do zielonej kropki przebywamy zygzakiem, za pomocą silników Carnota pracujących na gazie doskonałym. Przejście odcinków 1-2-3 zmienia entropię układu o ΔS . Odcinek ten odpowiada myślowemu silnikowi Carnota. Teraz jednak po przebyciu odcinka „3”, zamiast przejść do odcinka „1”, idziemy w przeciwną stronę i przesiadamy się w ten sposób na kolejny myślowy silnika Carnota. Wobec tego po przejściu zygzakiem od kropki różowej do zielonej zmiana entropii jest równa sumie zmian cząstkowych

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N \Delta S_i \quad 5.3$$

Gdzie indeks i wskazuje zmianę entropii na i -tym poziomym odcinku. Gdy pomiędzy punktem różowym R a zielonym Z ustawimy nieskończenie wiele silników Carnota, a zmiana entropii na kolejnych poziomych odcinkach będzie równa dS , to wzór (5.3) przejdzie w

$$\Delta S = \int_R^Z dS \quad 5.4$$

Granice całkowania oznaczają, że całkujemy od punktu różowego do zielonego. Korzystając ze wzoru (5.1) mamy

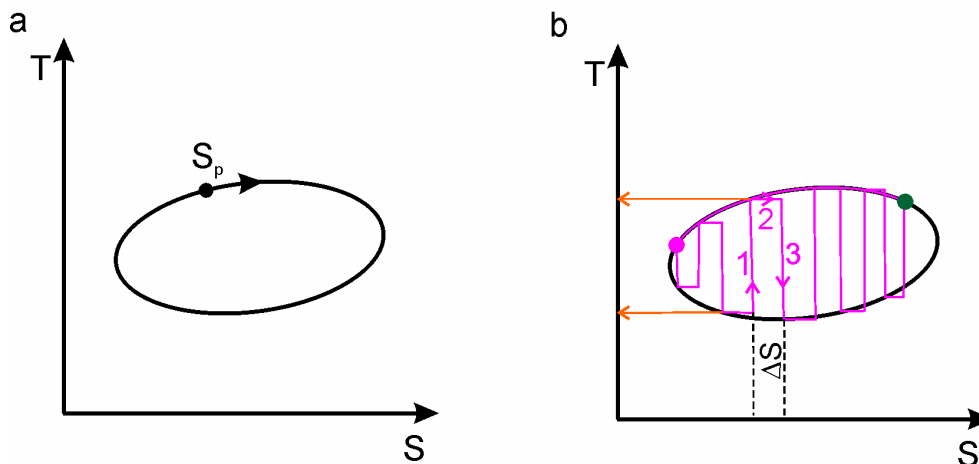
$$\Delta S = \int_{Q_R}^{Q_Z} \frac{dQ}{T} \quad 5.5$$

Granice całkowanie rozciągają się od ciepła jakie ma układ w punkcie różowym do ciepła jakie ma ten sam układ w punkcie zielonym. Dla odwracalnego procesu kołowego mamy

$$\Delta S = \oint_c \frac{dQ}{T} = \oint_c dS = 0$$

5.6

Z faktu (5.1) wiemy, że entropia jest funkcja stanu. Jej wartość dla danego układu zależy tylko od stanu układu, a nie od jego historii. Zatem niezależnie od tego czy od punktu różowego do zielonego idziemy zygzakiem czy też po czarnej krzywej zmiana entropii będzie taka sama. Oznacza to, że wzór (5.5) pozwala nam obliczać zmianę entropii niezależnie od historii układu.



Rysunek 5.2. a) jeżeli w układzie mamy ciąg odwracalnych przemian prowadzących wzdłuż zamkniętej drogi na diagramie T-S, to w cyklu kołowym entropia układu pozostaje stała, co oznacza, że na wykresie T-S powracamy do punktu wyjścia; b) trajektorię od punktu różowego do punktu zielonego możemy rozłożyć na szereg silników Carnota pracujących na gazie doskonałym. Przykładowo wzdłuż linii (1) realizujemy przemianę adiabatyczną. Od temperatury wskazanej przez dolną pomarańczową strzałkę do temperatury wskazanej przez górną pomarańczową strzałkę. Krótki poziomy odcinek (2) oznacza przemianę izotermiczną, na której entropia układu zmienia się o ΔS . Pionowy odcinek (3) to przemiana adiabatyczna idąca w drugą stronę. Tym razem kończymy na nieco niższej temperaturze, ale jeżeli długość odcinka (2) dąży do zera to tą drobną różnicę możemy pominąć.

Co się stanie gdy proces nie jest odwracalny? Skupmy się na silniku Carnota. Jeżeli popsujemy jego konstrukcję, tak aby zachodzące w nim procesy nie były odwracalne, to jego sprawność spadnie poniżej sprawności silnika Carnota. Pokazaliśmy już, że silnik odwracalny ma największą sprawność, przy danej temperaturze chłodnicy i grzejnika. Niech w naszym popsutym silniku ciepłym, podczas jednego cyklu, ciepło dostarczone przez grzejnik wynosi Q_G , a ciepło oddane chłodnicy wynosi Q_{Ch} . Sprawność tego silnika wynosi

$$\eta = \frac{Q_G - Q_{Ch}}{Q_G} \quad 5.7$$

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki sprawność ta musi być mniejsza od sprawności odpowiedniego silnika Carnota (4.8), zatem

$$\frac{Q_G - Q_{Ch}}{Q_G} < \frac{T_G - T_{Ch}}{T_G} \quad 5.8$$

Nierówność tą możemy zapisać w postaci

$$1 - \frac{Q_{Ch}}{Q_G} < 1 - \frac{T_{Ch}}{T_G} \quad 5.9$$

Po uproszczeniu mamy

$$\frac{Q_{Ch}}{Q_G} > \frac{T_{Ch}}{T_G} \quad 5.10$$

Co możemy zapisać w postaci

$$\frac{Q_{Ch}}{T_{Ch}} > \frac{Q_G}{T_G} \quad 5.11$$

Zamiast równości jak w przypadku cyklu odwracalnego (4.3.9) uzyskaliśmy nierówność. Oznacza to, że dla silnika nieodwracalnego mamy

$$\frac{Q_{Ch}}{T_{Ch}} + \frac{Q_G}{T_G} > 0 \quad 5.12$$

Używając wzoru na zmianę entropii (5.1) mamy

$$\Delta S > 0 \quad 5.13a$$

Zatem w procesie kołowym nieodwracalnym zmiana entropii jest dodatnia. Gdy proces jest odwracalny, jak w silniku Carnota, wtedy zmiana entropii jest równa zero. Ogólnie dla układu izolowanego, to jest takiego, którego działanie nie zmienia stanu środowiska mamy

$$\Delta S \geq 0 \quad 5.13a$$

przy czym równość jest możliwa tylko w procesie odwracalnym. Używając pojęcia entropii drugą zasadę termodynamiki możemy sformułować tak:

Określenie 5.1: Druga zasada termodynamiki i entropia

W układach izolowanych całkowita entropia pozostaje stała lub rośnie.

Jest to najbardziej ogólne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki i jak się przekonamy wychodzi ono daleko poza zagadnienie sprawności idealnego silnika cieplnego.

Zobaczmy jak zmienia się entropia gazu doskonałego podczas izotermicznego rozprężania. Ponieważ $T = \text{const}$ mamy

$$\Delta S = \int_{Q_p}^{Q_k} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{Q_p}^{Q_k} dQ = \frac{\Delta Q}{T} \quad 5.14$$

Ale jak wcześniej zostało obliczone (2.1.7) w procesie izotermicznym ciepło zmienia się zgodnie ze wzorem

$$\Delta Q = nRT \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right) \quad 5.15$$

Tutaj V_k i V_p to odpowiednio objętości gazu na początku i na końcu procesu. Stąd mamy

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right) \quad 5.16$$

Zobaczmy jak zmienia się entropia przy wyrównywaniu temperatur między dwoma porcjami tej samej cieczy. Dla ułatwienia przyjmijmy, że masy obu porcji były jednakowe a ich temperatury wynosiły odpowiednio $T_2 < T_1$. Na podstawie bilansu cieplnego stwierdzamy, że po zmieszaniu i ustaleniu równowagi temperatura końcowa wynosi

$$T_k = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad 5.17$$

Ciepło chłodniejszej porcji cieczy rośnie, a związana z tym zamiana entropii wynosi

$$\Delta S_1 = \int_{T_2}^{T_k} \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T_k} \frac{cm}{T} dT = cm \ln \left(\frac{T_k}{T_2} \right) \quad 5.18a$$

Gdzie c to ciepło właściwe cieczy a m to masa porcji. Ciepło cieplejszej porcji maleje, a związana z tym zmiana entropii wynosi

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_k} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_k} \frac{cm}{T} dT = cm \ln \left(\frac{T_k}{T_1} \right) \quad 5.18b$$

Całkowita zmiana entropii jest równa

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = cm \ln \left(\frac{T_k^2}{T_1 T_2} \right) = cm \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0 \quad 5.18$$

Widać, że całkowita entropia wzrośnie, co jest zgodne z drugą zasadą termodynamiki.

I ostatnie ćwiczenie: Ile wynosi entropia jednego mola gazu przy dowolnej wartości jego parametrów p , V i T . Powiedzmy, że stan układu zmienia się od wartości początkowych p_p , V_p i T_p do wartości końcowych p , V i T . Przemianę, w której zmieniają się wszystkie parametry nazywamy przemianą politropową.

Definicja 5.2: przemiana politropowa

Przemiana w której zmianie ulegają wszystkie parametry układu termodynamicznego, wchodzące w skład danej równania stanu, nazywamy przemianą politropową.

Z pierwszej zasady termodynamiki (okr. 3.1) i (5.1) mamy

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV \quad 5.19$$

Korzystając z faktu, że

$$T = \frac{pV}{R} \quad 5.20$$

Po podstawieniu do (5.20) do (5.19) mamy (dla jednego mola gazu doskonałego)

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + R \frac{dV}{V} \quad 5.21$$

Całkujemy obie strony (5.21)

$$\int_{S_p}^S dS = S(p, V, T) - S(p_p, V_p, T_p) \quad 5.22a$$

$$\int_{T_p}^T \frac{c_V}{T} dT = c_V \ln\left(\frac{T}{T_p}\right) \quad 5.22b$$

$$\int_{V_p}^V R \frac{dV}{V} = R \ln\left(\frac{V}{V_p}\right) \quad 5.22c$$

Zbierając te wyrażenia mamy

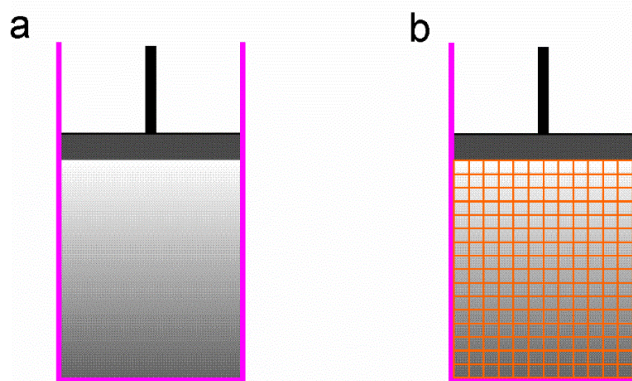
$$S(p, V, T) = S(p_p, V_p, T_p) + c_V \ln\left(\frac{T}{T_p}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_p}\right) \quad 5.23$$

W procesie cyklicznym pokazanym na rysunku (5.2) entropia układu wraca do swej wartości początkowej. Jest to proces odwracalny. Ale nie oznacza to, że aby układ (np. taki jak gaz z cylindrem) wrócił do stanu początkowego proces musi być odwracalny. Kosztem entropii otoczenia możemy wrócić do stanu początkowego układu w procesach niestacjonarnych. Druga zasada termodynamiki dotyczy układu izolowanego. W przypadku silnika Carnota sam tłok nie jest takim układem. Trzeba jeszcze wziąć pod uwagę grzejnik i chłodnicę. Dodatkowo każdy sensowny silnik wykonuje pracę na zewnątrz własnego układu. Część energii ucieka zatem poza układ samego silnika i jego najbliższego otoczenia. Przy pracy silnika Carnota ogólna entropia świata rośnie. Ale rośnie

w możliwie mały sposób bo sam silnik Carnota jest odwracalny i nie generuje strat w entropii.

Możemy wrócić do rysunku (4.1.1), który pokazuje wiecznie poruszający się mechanizm, przy braku oporów ruchu. W takim mechanizmie energia jest uwięziona. Jeżeli chcemy ją wyprowadzić na zewnątrz, to musimy konstrukcję zmodyfikować. Powiedzmy, że momencie ześlizgiwania się z równi bloczka, na płaskiej części odcinka pojawia się chropowata powierzchnia. Bloczek trąc o tą powierzchnię traci energię kinetyczną kosztem wydzielonego ciepła. Energia ta może być wykorzystana do zasilania silnika cieplnego, który obraca część toru, tak by raz strona gładka była skierowana do góry a raz strona szorstka i jeżeli coś z tej energii zostanie to może być dodatkowo spożytkowana na inne cele. Tą straconą na ciepło energię trzeba uzupełnić, na przykład mechanizmem naciągającym wstępnie sprężynę przed uderzeniem bloczka. Mechanizm do wstępnego naciągania sprężyny musiałby mieć dodatkowe źródło energii, która byłaby paliwem dla tego nieco dziwnego silnika. Podobnie silnik Carnota pobierając ciepło z grzejnika wykorzystuje je na wykonanie pracy. Ta część ciepła jest utracona i musi być uzupełniona, inaczej grzejnik stanie się chłodniejszy.

Zwracam kolejny raz uwagę na znaczenie stacjonarności układu. Wzór (5.1) możemy stosować wtedy, gdy cały układ ma tą samą temperaturę. Wróćmy do przykładu z gazem. Rysunek (5.3) pokazuje tłok z gazem o niezerowym rozkładzie temperatury



Rysunek 5.3. Tłok z gazem o zróżnicowanej temperaturze; a) różne stopnie szarości pokazują różne temperatury gazu. Temperatura kiedy poruszamy się do góry; b) w bardzo małych sześciątach możemy uznać, że temperatura jest stała. Ale między takimi myślowymi ścianami przepływa ciepło i w myśl wzoru (5.1) zmienia się entropia

Pytanie jaką temperaturę należy wstawić do wzoru (5.1) nie ma sensownej odpowiedzi. Nie możemy więc go stosować w odniesieniu do całego gazu zawartego w tłoku. Moglibyśmy podzielić wnętrze tłoka na bardzo małe sześciątany (rys. 5.3b), wewnątrz których temperaturę można uznać za stałą. W każdej takiej kostce możemy policzyć zmianę entropii stosując wzór (5.1). Wielkość ΔQ oznaczałaby wtedy przepływ ciepła między kostkami. Tą zmianę, dla każdego fragmentu, trzeba byłoby obliczyć w czasie, aż do momentu osiągnięcia równowagi w układzie. Następnie wszystkie te zmiany należałoby posumować co dałoby nam zmianę entropii układu od pewnego, nierównowagowego stanu początkowego do stanu równowagi.

Do tej pory obliczałem zmiany entropii. Aby obliczyć wartość entropii danego układu musimy znać tę wartość dla jednego charakterystycznego stanu. Kwestie te reguluje trzecia zasada termodynamiki

5.1. Trzecia zasada termodynamiki

Trzecia zasada termodynamiki w najprostszym sformułowaniu brzmi:

Określenie 5.1.1: Trzecia zasada termodynamiki (zasada Nernsta)

W temperaturze zera bezwzględnego entropia układu fizycznego jest równa zero.

W pierwotnym sformułowaniu zasada ta dotyczyła idealnego kryształu i ma swoje korzenie w statystycznej definicji entropii; to jeszcze przed nami. Jednak w części podręczników nie wspomina się o idealnych kryształach i kontekście statystycznym, tylko formułuje się trzecią zasadę jak wyżej. Na razie ja również do takiego jej wprowadzenia się ograniczę.

Trzecia zasada termodynamiki została sformułowana przez niemieckiego fizyka i chemika Walthera Nernsta (nagroda Nobla z chemii w 1920r). Nazywana jest też zasadą Nernsta. Inne jej sformułowanie mówi, że nie można w skończonej liczbie kroków uzyskać temperatury zera bezwzględnego. Widać to na prostym przykładzie pompy ciepłej, której sprawności wyraża się wzorem

$$\eta = \frac{Q_{od}}{W} = \frac{T_{Ch}}{T_G - T_{Ch}} \quad 5.1.1$$

Powiedzmy, że chcemy schłodzić układ, za pomocą pompy ciepłej do temperatury $T_{Ch}=0K$, odbierając przy tym skończone ciepło Q_{od} . Ze wzoru (5.1.1) widać że w takim przypadku $Q_{od}/W \rightarrow 0$, co oznacza, że $W \rightarrow \infty$. Im bliżej zera tym mniejsze są to porcje odebranego ciepła przy danej pracy włożonej W . W efekcie potrzebujemy nieskończenie wiele kroków na osiągnięcie temperatury zera bezwzględnego. Wróć jeszcze do obliczania entropii, przyjmując za trzecią zasadą termodynamiki, że dla temperatury zera bezwzględnego entropia układu jest równa zero.

5.2. Funkcje procesu

Równanie stanu gazu doskonałego zawiera funkcje stanu (def. 3.1), czyli takie wielkości, które zależą tylko od stanu układu. Nie ma znaczenia ciąg zdarzeń, który doprowadził układ do danego stanu. Inaczej mówiąc nie ma znaczenia historia układu. Zwalnia nas to od śledzenia drogi po której układ doszedł ze stanu początkowego do stanu końcowego (rys. 3.2). Obok tego mamy wielkości, które zależą od historii, mówimy o nich jako o funkcjach procesu.

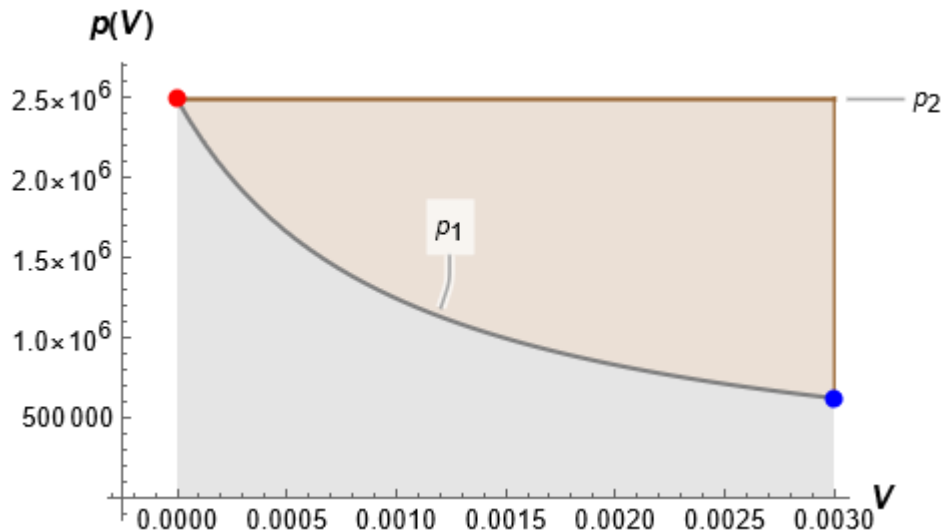
Definicja 5.2.1: Funkcja procesu

funkcja termodynamiczna zależna od historii układu (procesu termodynamicznego)

Przykładem funkcji procesu są praca i ciepło. I tak praca przy zmianie objętości gazu jest wyrażona wzorem

$$W = \int_{V_p}^{V_k} p(V) dV \quad 5.2.1$$

Wartość pracy zależy od trajektorii (postaci funkcji $P(V)$), po której przeszliśmy do objętości V_p do objętości V_k (rys. 5.2.1).



Rysunek 5.2.1. Dwa procesy na diagramie p - V przeprowadzające gaz doskonały (w ilości jednego mola) od punktu czerwonego do punktu niebieskiego idą po innych ścieżkach. Proces zaznaczony kolorem szarym jest procesem iztermicznym przy temperaturze $t=300\text{K}$. Proces zaznaczony kolorem brązowym składa się z dwóch kolejnych procesów: izobarycznego rozprężania oraz izochorycznego obniżenia ciśnienia. Praca wykonana jest równa wartości pola pod odpowiednimi krzywymi. Jak widać wartość pracy jest zależna od historii procesu. Praca jest zatem funkcją procesu.

Oznacza to, że praca nie jest różniczką zupełną z ciśnienia po objętości układu

$$\delta W = p dV \quad 5.2.2$$

Od tego momentu różniczki wielkości będące funkcjami procesu będą oznaczał przez symbol δ a nie d . Przy okazji możemy zdefiniować pojęcie różniczki niezupełnej.

Definicja 5.2.2: Różniczka niezupełna

Różniczką niezupełną wielkości u jest różniczką, dla której wartość całki obliczonej po drodze łączącej dwa różne punkty jest zależna od drogi

$$\int_{s_1} \delta u \neq \int_{s_2} \delta u \quad 5.2.3$$

Wiemy, że ciepło w przemianach gazu doskonałego możemy wyrazić całką

$$\Delta Q = \int_{S_p}^{S_k} T(S) dS \quad 5.2.4$$

Ponownie, to jak zmieniało się ciepło zależy od historii zmian temperatury jako funkcji entropii układu. Oznacza to, że

$$\delta Q = TdS \quad 5.2.5$$

5.3. Druga zasada termodynamiki - dyskusja

Druga zasada termodynamiki ma istotne znaczenie dla podstawowych rozważań dotyczących Wszechświata i czasu. Rozważania dotyczące losów Wszechświata jak i natury czasu mają charakter spekulatywny. Nie wiemy jak odkryta lokalnie, czyli tu na Ziemi, druga zasada termodynamiki ma się do tak wielkiego układu jak Wszechświat. Z drugiej strony trudno byśmy unikali wyciągania wniosków kosmologicznych czy dotyczących natury czasu, jeżeli druga zasada termodynamiki sama nam je podsuwa. Takie rozważania zawsze stawiają nas na granicy między fizyką i filozofią. W samym staniu na granicy czy jej przekraczaniu nie ma nic zdrożonego. Takie wycieczki miały mocno inspirujący wpływ na rozwój nauki. Problemy mogą się zacząć wtedy, gdy granice przekraczamy nie zdając sobie z tego sprawy. Zatem w poniższych rozważaniach będziemy ocierać się o dwie ważne granice. Pierwsza dotyczy radykalnej ekstrapolacji bardzo lokalnie stwierdzonej zależności na cały ogromny Wszechświat. Druga dotyczy pytań o naturę rzeczy i losy świata. Mając to w pamięci możemy bezpiecznie oddać się spekulacjom.

5.3.1. Problemy kosmologiczne

Z drugą zasadą wiążą się problemy kosmologiczne. Skoro entropia w układach izolowanych rośnie, to przyjdzie czas, że Wszechświat osiągnie maksimum entropii – znajdzie się w równowadze termodynamicznej. Problem ten zaczął rozważać William Thomson (Lord Kelvin) około 1852 roku. Wszechświat w równowadze termodynamicznej będzie miejscem skrajnie nudnym. Ponieważ entropia samorzutnie nie może rosnać nie dojdzie w nim do żadnego ciekawego procesu fizycznego. Niedługo potem myśl tą podchwycili William Rankine i Hermann von Helmholtz. Ten ostatni ukuł obrazowy termin „śmierć cieplna Wszechświata”. Śmierć cieplna Wszechświata, jeżeli nastąpi, jest procesem niewyobrażalnie długim - minimum 10^{100} lat według obecnych szacunków. Mamy to jednak w sobie, że podobnie jak starożytnym Grekom, nicość w każdej swej formie nie jest nam w smak. Dlatego ta pesymistyczna prognoza nas martwi, choć obejmuje okres czasu nie mieszczący się w żadnej ludzkiej perspektywie.

Hipoteza śmierci cieplnej Wszechświata jest konsekwencją drugiej zasady termodynamiki i tak ją należy potraktować. Druga zasada termodynamiki jest tworem ludzkiego umysłu i jako taka nie stanowi dla Wszechświata żadnej świętej

normy. Z jednej strony nie możemy twierdzić, że hipoteza śmierci Wszechświata, jest głupia bo jest uprawnionym wnioskiem z dobrze potwierdzonej drugiej zasady, z drugiej strony musimy pamiętać, że to tylko uprawomocniona autorytetem drugiej zasady hipoteza, a sama druga zasada jest wynikiem syntezy grupy obserwacji poczynionej przez nasz umysł. Za arogancję należy uznać postawę mają pretensję do wyrokowania o przyszłości Wszechświata jako całości. Zdarzało się już nieraz w historii, że przekraczanie skal wielkości zmieniało całkowicie nasze rozumienie fizyki. Dobrze spisujące się transformacje Galileusza (§TVII 1.2), za których poprawność wielu uczonych połowy XIX wieku dałoby głowę, przestały się dobrze spisywać przy prędkościach porównywalnych z prędkością światła. Widać, że to co było dobre dla małych prędkości niekoniecznie było równie dobre dla znacznie większych prędkości od normalnych (czyli takich z jakimi mamy do czynienia na co dzień). Wycieczka w małe rozmiary całkowicie postawiła na głowie klasyczną fizykę prowadząc do fizyki kwantowej. Złożone układy okazały się bardziej skomplikowane i ciekawe niż układy zawierające niewielką liczbę części (fizyka chaosu). Gdy mówimy o losach całego Wszechświata zmieniamy skalę z naszej, w której narodziła się druga zasada na maksymalną możliwą w fizyce. To dramatyczny skok. Nie wiemy jakie są granice Wszechświata, nie wiemy czy Wszechświat jako całość można traktować jak „normalny” układ zamknięty, nie wiemy bardzo wielu rzeczy dotyczących fizyki granic (czasu, przestrzeni, mikroskopijności, złożoności) nie możemy zatem nic więcej powiedzieć na temat hipotezy śmierci cieplnej Wszechświata nadto, że jest to hipoteza wynikająca z drugiej zasady termodynamiki.

Pamiętając o tym statucie hipotezy śmierci cieplnej Wszechświata możemy zanurzyć się w zawilości związane z rozważaniem jej prawdziwości. Nie ważne czy bardziej skłaniamy się do prawdziwości tej hipotezy czy ją analizujemy na potrzeby krytyki. Ważne abyśmy byli w swych rozważaniach uczciwi. Wtedy może się to okazać całkiem pożyteczne zajęcie. Nie wiem czy uda się rozstrzygnąć kwestii prawdziwości tej hipotezy, ale takie podstawowe rozważania mogą doprowadzić nas (nas jako ludzi) do głębszego zrozumienia samej entropii i do spostrzeżeń o dużym potencjale dla nauki i techniki. Pamiętajasz sferyczny model Wszechświata (rys. TVI 1.3.1). Choć daleko mu do naszych obecnych modeli Układu Słonecznego, to stał się zarzewiem studiów, które prowadziły do wielu pytań (również kwestionujących wartość tego modelu), które przyczyniły się do rozwoju astronomii. Podobnie rzecz się miała z teorią flogistonu (§1.3.1) i cieplika (§1.3).

Chciałem przy okazji hipotezy śmierci cieplnej wskazać na ważną sprawę. Oto ktoś mówi, że z dobrze ugruntowanej nauki wypływa dziwny wniosek dotyczących spraw odległych. Na przykład - z dobrze ugruntowanej, w ziemskiej skali, drugiej zasady termodynamiki, wynika dziwny wniosek dotyczący końca historii całego Wszechświata. Zainteresowani przedmiotem podzielą się na dwa duże obozy. Tych co będą za i przeciw. Przynależność do tego czy innego obozu

nie będzie wynikała ze stopnia znajomości fizyki czy głębi umysłu, a przede wszystkim z przekonań danej osoby, jej temperamentu i światopoglądu. Zacznie się debata, w której niestety, części uczestników będzie uważała przedstawicieli przeciwnego obozu za idiotów. Jednak w takiej dyskusji, na początku wszyscy są w błędzie, tylko jedni, szczęśliwym trafem stanęli po stronie wygranych a drudzy nieszczęśliwym trafem po stronie przegranych. Kto po jakiej stronie stoi okaże się dopiero po latach, dziesięcioleciach, stuleciach dyskusji, lub nigdy. A do końcowego wyniku przyczyniają się i zwolennicy i oponenti danej koncepcji. Z perspektywy dnia dzisiejszego możemy chwalić przenikliwość XVIII wiecznych oponentów teorii ciepłika. Ale wcale nie oznacza to, że dana osoba, przeciwna cieplikowi, była rzeczywiście mądrzejsza od każdego przedstawiciela z grupy zwolenników teorii ciepłika. Co więcej znamienici zwolennicy teorii ciepłika wnieśli bardzo poważny wkład w rozwój termodynamiki (za przykład może tu posłużyć Lavoisier i Carnot). Dobrym przykładem istotnego wpływu wysokiej klasy oponentów uznanych później ideii jest Tycho Brache, który będąc oponentem teorii heliocentrycznej (a miał ku temu dobre powody), swoją pracą badawczą znacząco przyczynił się do ostatecznego tryumfu heliocentryzmu. Historia nauki pełna jest wielkich błędzących, a każdemu z nich towarzyszy znaczny tłum nikomu nie znanych zwolenników zwycięskich idei.

Wróćmy jednak do Wszechświata. Gdy zmienimy kierunek marszu wzdłuż osi czasu, to zaczniemy cofać się ku wczesnej historii Wszechświata. Im dalej w przeszłość tym mniejsza powinna być entropia Wszechświata. Zatem gdzieś w okolicach Wielkiego Wybuchu powinna ona mieć wartość minimalną. Wyciągamy stąd wniosek, że Wszechświat urodził się z niską entropią czyli mocno złamaną symetrią, albo jeszcze inaczej ujmując z wysokim porządkiem. Dlaczego jednak Wszechświat miałby wyróżniać jakiś wysoce określony porządek? Na to pytanie nie ma dobrej odpowiedzi, więc jest całe mnóstwo spekulacji. Jest to również miejsce, które chętnie wykorzystują teologowie, postulując, że za pierwotny wysoki porządek wpisany w rodzący się Wszechświat odpowiada inteligentny Bóg. Nawiasem mówiąc, powiązanie inteligencji (a ściślej biorąc związanej z nią informacji) z entropią nie jest głupim pomysłem, o czym przekonamy się w temacie (TXX). Oczywiście spekulowanie o istnieniu Boga na bazie drugiej zasady termodynamiki obwarowane jest tymi samymi zastrzeżeniami co spekulowanie na temat hipotezy śmierci cieplnej Wszechświata. Wszystko jest OK dopóki pamiętamy, że to spekulacja.

5.3.2. Strzałka czasu

Czas z uporem godnym lepszej sprawy płynie w jedną stronę od przeszłości do przyszłości. W 1927 roku brytyjski astrofizyk Arthura Eddingtona sformułował pojęcie strzałki czasu, którą spopularyzował w wydanej rok później książce „The Nature of the Physical World”. Czasem zaproponowanie jednego celnego pojęcia przysparza człowiekowi więcej sławy niż odkrycia okupione długimi żmudnymi doświadczeniami lub obliczeniami. Strzałka czasu to nic innego tylko

geometrycznej stwierdzenie, że czas płynie w jedną stronę. Od czasu pracy Eddingtona pojęcie strzałki czasu stało się jednym z punktów debaty o sprawie tak podstawowej jak czas. W ujęciu Eddingtona za strzałkę czasu miała odpowiadać druga zasada termodynamiki. Powiedzmy, że mamy izolowany układ fizyczny. Mierzmy jego entropię dwukrotnie. Stan o większej entropii jest stanem późniejszym od stanu o mniejszej entropii. W ten sposób pomiar entropii układu pozwala nam jednoznacznie ustalić porządek czasowy między dwoma aktami pomiaru. Wielka mi sprawa, powiesz. I bez pomiaru entropii każdy z nas wie, które zdarzenie w danym układzie jest wcześniejsze, a które późniejsze (jeżeli tylko je uważnie obserwujemy). Masz rację, poczucie uporządkowania zdarzeń w czasie jest nam powszechnie dane. Ale nie chodzi tu o nasze subiektywne poczucie czasu, tylko o ustalenie kolejności w czasie przez odwołanie się do pomiaru dobrze określonej wielkości fizycznych. Taką wielkością jest entropia. Jej zaletą jest to, że w układzie izolowanym nigdy nie maleje. Może pozostać stała, ale w realnych, makroskopowych, układach fizycznych to się praktycznie nie zdarza. Zmiana entropii może być za mała abyśmy ją uchwycili, ale jest to problem techniczny związany z dokładnością przyrządu pomiarowego. Jeżeli teraz uznamy, że Wszechświat jest układem izolowanym i w jego skali spełniona jest druga zasada termodynamiki, to mierząc stan entropii Wszechświata, możemy ustalić, który pomiar był wcześniejszy, a który późniejszy. W ten sposób czas staje się uporządkowany w skali całego Wszechświata. To stwierdzenie generuje jednak całą gamę problemów, których nie będę tu dyskutował, ale do których jeszcze będę nawiązywał w przyszłości. Wspomnę tylko, że jednym z tych problemów jest uznanie Wszechświata jako całości za odpowiednik układu izolowanego. Nie wszyscy się z takim stwierdzeniem zgodzą.

Jak już może zauważyliście, moja opinia w tej sprawie jest prosta. Tego typu spekulacje są niewątpliwie pouczające i pociągające, więc nie ma co ich unikać, przynajmniej tak długo jak długo pamiętamy, że są to tylko spekulacje. Nadto, dopóki czas nie dojrzeje do rozstrzygnięć, to nikt nie jest dostatecznie mądry by mu to zapewniło wybór prawidłowej drogi.