

Publikacja ze zbiorów Biblioteki Głównej AGH w Krakowie



**Biblioteka Główna
AGH w Krakowie**



**Digitalizacja dorobku naukowo-badawczego Profesorów AG w Krakowie
w latach 1919-1945. Część 2**

projekt dofinansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach
Programu Społeczna Odpowiedzialność Nauki II - moduł: Wsparcie dla bibliotek naukowych

01.12.2024-31.07.2026

BIBL/SP/0003/2024/02



**Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego**

5112000

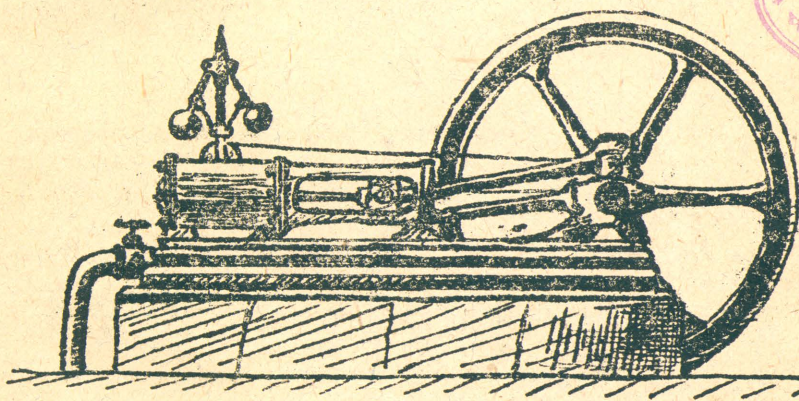
230227



C-63

Akademja Górnicza w Krakowie.

Termodynamika.
według wykładów prof. Dra J. Stocka
w roku szkolnym 1921/22.



B 4493

a d
e

II 1794

II 1770



BIBLIOTEKA GŁÓWNA AGH



1000309423

N2B 1554

Termodynamika.

Łatwo opisać zjawiska cieplne można tłumaczyć przez przyjęcie hipotezy, że istnieje pewna nieważka materia, (nazwaną ją flogistonem, po polsku ciepłikiem) która przenosi się z jednego ciała na drugie i wywołuje odpowiednie zmiany temperatury, objętości itd., I tak drugi proces w naturze postępowano. Cegrowanie jednego ciała przez drugie tłumaczono przeniesieniem się ciepłika, topienie się lodu - tłumaczono potażeniem ciepłika z lodem itd.

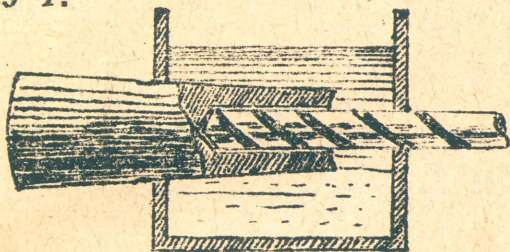
Bliższe jednak rozpatrzenie zjawisk cieplnych wykazuje, że ciepło powstaje także tam, gdzie ciepłika nie było, a mianowicie przy pokonywaniu oporu tarcia. Sprawa ta stała się niezmierznie aktualną wtedy, kiedy po ulepszeniu maszyny parowej starano się w sposób naukowy użyć zasady przemiany ciepła na pracę.

Pierwsze dowody przeciw hipotezie flogistonu dał prawie równocześnie w r. 1798-99 Anglik Davy i H. Rumford w Monachium.

Wstawiamy do siebie dwa kawałki lodu w próżni w otoczeniu ciał zimniejszych - i oto lód topi się szybciej kosztem pracy wykonanej.

Rumford wiercił otwory armat i doprowadzał wodę otaczającą armatę, ku zdumieniu wiadroń, do wrzenia. (Rys 1.)

Rys 1.



Te fakty doprowadziły do wniosków, że ciepło może powstawać jako wynik pracy i odwrotnie praca może powstawać kosztem ciepła, jak się to dzieje w silnikach parowych. Stawem ciepło jest formą energii, jak prąd elektryczny, jak energia kinetyczna, potencjonalna itd. Ciepło jako forma energii jest przedmiotem obszernej nauki termodynamiki, której nieco miejsca tutaj poświęcimy.

Energja i jej formy.

W fizyce i technice używamy używamy krótko słowem energja ciał w znaczeniu zdolności do wykonania

prawy tworzącej niejako w ciałach. Sprężyna uciągnięta, woda zgromadzona w pewnej wysokości nad poziomem, ściśnięty gaz, para wodna, kapać (stwierdzenie do robienia śniegu) w ruchu - oto kilka prostych przykładów energii. Widać stąd, że energia może się przedstawiać w najróżniejszych formach, które jednak po bliższemu rozpatrzeniu dadzą się sprowadzić do kilku.

Naciągnięta sprężyna, ściśnięty gaz, woda zgromadzona w pewnej wysokości nad poziomem, mają zdolność do wykonania pracy dzięki bezwzględniej potencji ciałek względem siebie (sprężyna, gaz) lub względem innych ciał (woda na pewnej wysokości) stąd ten rodzaj energii nazywamy energią położenia lub potencjalną. Kapać, śnieg, wiatr w ruchu są zdolne do wykonania pracy dzięki ruchowi, stąd nazywa tej formy energii - kinetyczną.

Ogrzana do wysokiej temperatury woda, gaz lub para wodna, mają zdolność do wykonania pracy, która nazywamy energią cieplną.

Nie brakuje nam energii chemicznej, tworzącej

w prostych strzelniczym, w ogniwach elektrycznych. Poowszechnie znana jest także energia elektro-
magnetyczna przenoszona równomiernie szybko
z miejsca na miejsce drutami elektrycznymi lub
nawet bez drutów jako fale elektromagnetyczne
w radiotelegrafii.

Przemiany energii.

I samą zdolność do wykonania pracy nie nam
w technice; tylko praca z pożytkiem bezpośrednio
lub pośrednio wykonana jest dla techniki, cenna.
A ponieważ pracę mierzy się ilością z siły i des-
gi przeto jasną jest rzecz, że każdą formę energii
trzeba zamienić najpierw w energję ruchu, aby ją
móde użytkować. Energję sprężyny zegarowej za-
mieniamy w energję kinetyczną wahadła, kółek,
a w końcu wskazówek, energję gazu ściśnięte-
go zamieniamy w energję ruchu części motorów,
energję wody w zbiorniku zamieniamy w energję
ruchu tej wody, następnie ruchu kół młynskich,
turbín wodnych i. t. d., energję magnetoelektry-
czną przesyłamy do miejsc oddległych aby ją za-

miennie' w energję kinetyczną motorów, a następnie maszyn mechanicznych, w energję bion w telefonach, energję ciepłą, zamienianą w energję ruchu kół porządowych i. t. d. W wyjątkowych tylko razach energja ciepła „konsumowana” jest bezpośrednio przez nasz organizm w ogrzewanych pokojach, energja chemiczna służy do wytwarzania nowych związków chemicznych.

Jak z powyższego widać przemiana jednej formy energii w inną jest podstawą życia technicznego; zjawisko fizyczne jest niezem innem jak kolejną przemianą różnych form energii. Trzeba więc jest razą zastanowić się nad tem, jakie elementy przy każdej takiej przemianie odgrywają rolę, i jaki stosunek zasłodzi między jedną formą energii, która zniknęła, a drugą, która się pojawiła. Kwestja ta nie jest stosunkowo bardzo starą, bo dopiero w połowie XIX stulecia została należycie wyjaśniona głównie dzięki badaniom J. P. Joule'a, J. R. Mayera i Helmholtza nad formą energii, która nas teraz najwię-

cej interesuje tzn., nad energją cieplną.

Mierzenie energji.

Pojęcia występują w ścisłych naukach prawie obywatelstwa wloty, gdy jako wielkości mogą być mierzone. Trzeba więc umieć mierzyć takie energje w jej różnych przejawach. Mechanika uczy, że energja kinetyczna ciała o masie „m” granic poruszającego się z prędkością v cm/sec równa się $\frac{m \cdot v^2}{2}$ ergów, tzn. że to ciało wykona pracę $\frac{m \cdot v^2}{2}$ ergów, gdy wśród wykonywania tej pracy prędkość jego spadnie do zera.

Tak samo uczy mechanika, że energja potencjalna ciała o masie „m” znajdującego się na wysokości „h” względem poziomu wynosi $m \cdot g \cdot h$ ergów, a energja sprężyny wydłużonej siłą „P” o stałą siłę sprężystości Δl równa się $\frac{1}{2} P \Delta l$ ergów itd. Łatwiej energja mechaniczna mierzy się w ergach lub kgm.

Energja cieplna, która pobieramy z kotła parowego, lub która wywołuje prąd elektryczny, reakcja chemiczna itd. mierzymy, jak poprzednio o tem była mowa w kaloryjach przy pomocy kalorymetru; w innych jednostkach możemy

mierzona jest jak zobaczony energia elektryczna. Jakkolwiek różnie są formy energii to jednak muszą między nimi zachodzić pewne związki, jeśli one są tylko różnymi przejawami tej samej wólkości energii i nauka odniosła wielki triumf znaleziony te związki.

Stale stosunki między formami energii. W mechanice wykazuje się, że gdy która energia mechaniczna w jednej formie a zjawia się w drugiej, zawsze między oboma formami zachodzi stały stosunek. Stąd wynika, że jak długo energia mechaniczna nie zamienia się w inną formę np. ciepłą, elektryczną, - tak długo suma energii kinetycznej i potencjalnej jest wielkością stałą ($E_{kinet} + E_{potenc.} = const.$) Jest stąd zasada zachowania energii w mechanice. Podobnie stałe stosunki zostały znalezione i między innymi formami energii. Ponieważ wszystkie formy energii najłatwiej daje się zamienić w energię ciepłą, przeto na pierwszy plan wybija się problem znalezienia stosunku między energią ciepłą a mechaniczną i problem ten został eksperymentalnie rozwiązany przez angielskiego inżyniera James'a Joule'a, który wykonał swoje prace ogłaszał od r. 1843 do 1848. -

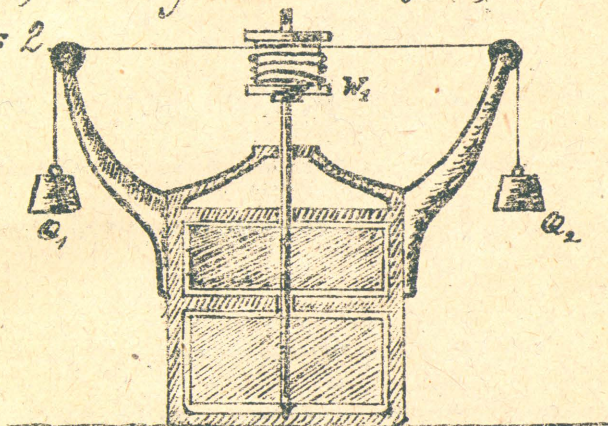
Dynamiczny równoważnik ciepła i I^{sta} zasada termodynamiki.

Główne doświadczenie nad przemianą pracy w cie-

po tak się w zarysie przedstawia:

Ciężary Q_1 , Q_2 spadają bardzo powoli z pewnej wysokości h i wykonują pracę $Q_1 h + Q_2 h$, która za pośrednictwem walca W i łopatek obracających się w wodzie zamienia się w ciepło ogrzewające wodę kalorymetru. (Rys. 2.)

Rys 2



Z masy wody i zmiany jej temperatury można obliczyć ciepło wanie dostarczone; z drugiej strony dana jest praca mechaniczna to ciepło wytwarzająca, a stąd łatwo znaleźć stosunek między pracą a równoważną energią cieplną Q .

Z wielkiej ilości pomiarów otrzymano J. Joule wynik, że 425 kgm pracy jest równoważnych 1 kalorii kg ciepła, a zatem Q kalorii kg., jest równoważne $L = J \cdot Q$ kgm pracy.

Po Joule'ie zajmował się tą sprawą zasadniczą całą szereg najwybitniejszych fizyków. Wytworano energję ciepłą kosztem pracy mechanicznej, tarcia w ciekach, tarcia ciała stałego o stałe, zde-
pranie się pnia (Hirn) rozszerzenia gazów, przepływ prądów elektrycznych i znajdowano liczbę:

$$J = 426.8 \text{ kgm}$$

Okrągło $J = 427 \text{ kgm} = 427 \cdot 1000 \cdot 981 \cdot 100 \cdot 4 \cdot 19 \cdot 10^6 \text{ Ergio}$.
Wielkość J nazywa się dynamicznym równoważni-
kiem ciepła zaś $A = \frac{1}{J}$ termicznym równoważ-
nikiem pracy.

Pomiary Joule'a wyjaśniają dopiero jedną stronę zjawiska. Chodzi teraz o to aby wykazać że i odwrotnie przy przemianie ciepła na pracę - z każdej kalorii ciepła otrzymujemy równie 427 kg pracy. Ciepło na pracę zamieniamy przy pomocy silników np. maszyny parowej, której konstrukcja w ogólnych zarysach jest znana. Woda w kole o temperaturze wrzenia „t” musi być zamienio-
na w parę wodną przytem zużywa się na to m_1 kalorii ciepła, jeśli „r” oznacza utajone cie-
pło parowania, to woda przechodzi przez cykl-

der, w którym wykonywa pracę, do chłodnicy i ogrzewa jej masę „m” przypuścimy o t° do temperatury t_c , a wskutek tego oddaje jej ilość ciepła mt .

Aby wszystko wrócić do pierwotnego stanu, trzeba „m” gr wody z powrotem ogrzać, od temperatury chłodnicy do temperatury wody w kole, t , a więc o $t - t_c$ stopni, czyli doprowadzić $m(t - t_c)$ kalorii. W rezultacie doprowadziliśmy:

$Q_1 = mr + m(t - t_c)$ kalorii ciepła, do chłodnicy przeszło $Q_2 = m_c t$ kalorii i została reszta ciepła $Q_1 - Q_2$ wykonana praca L , którą mierzy się przy pomocy indykatora.

Z równania $Q_1 - Q_2 = \frac{L}{J}$ czyli $mr + m(t - t_c) - m_c t = \frac{L}{J}$, w którym wszystkie wielkości prócz J są znane można obliczyć J . Otóż Kirm wykazał w szeregu pomiarów wykonanych na 100^{stej} konnej maszynie, że istotnie:

$$J = 427 \text{ kgm.}$$

Te dwa rodzaje doświadczeń wykazują, że między ciepłem a odpowiednią pracą zachodzi stały stosunek. Zasada zachowania energii dyna-

miernej możemy obciążenie rozszerzyć na przypadki, w których obok energii mechanicznej występuje także ciepło, a ciała pośredniczące w przemianach energii nie ulegają trwałej zmianie i powiadają:

Isza Zasada termodynamiki.

Elektryczna praca zostaje zużyta, a jako jedyny skutek zużytej pracy powstaje ciepło - ilość ciepła jest ~~ilość~~ ciepła jest ~~ilość~~ ciepła jest proporcjonalna do pracy i odwrotnie.

Analityczne sformułowanie Iszej zasady; perpetuum mobile Igo rodzaju.

Podkreślić musimy powyżej - że ciała przy przemianach termodynamicznych nie mogą ulegać trwałym zmianom, jeśli ma zachodzić równowartość ciepła i energii. Tylko w tym przypadku

$$JQ = -L$$

to znaczy energia cieplna ciała doprowadzona, oddana zostaje przez ciało w postaci energii mechanicznej. W przypadku ogólniejszym, gdy ciała przy dostarczaniu im pracy i ciepła ulegają trwałej

*) Znak + przed energią oznacza energię ciała doprowadzoną, znak - (minus) oznacza energię przez ciało oddaną.

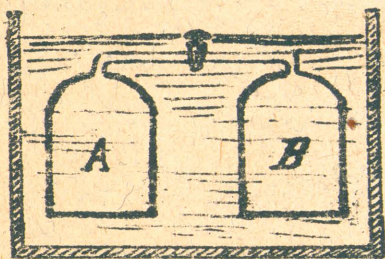
zmianie, praca doprowadzona i ciepło dostarczo-
ne ciału zmieniają energję wewnętrzną ciała U
tak, że zmiana tej energii $U_2 - U_1 = Q + \frac{1}{J} p$ przy-
ciem praca L mierzona jest w kgm; jeśli dopro-
wadzamy elementarne ilości pracy i ciepła wole-
dy $dU = dQ + \frac{1}{J} dL$. Równanie to jest anali-
tycznym wyrazem I szej zasady termodynamiki
początej ogłoszonej, którą można wystawić także
krótko w ten sposób:

Niemożliwem jest perpetuum mobile Igo rodzaju
t. z. niemożliwą jest maszyna, któraby ciągle pracowa-
ła nie pobierając znikąd równowartej ilości e-
nergji w formie mechanicznej lub cieplnej.

Energja wewnętrzna idealnego gazu.
Jak widać z powyższego przy przemianach ener-
gizujących odgrywa dużą rolę energja wewnętrzna
ciała a w szczególności gazów, które zwykle po-
średniczą w wykonywaniu pracy przy przemia-
nach energii. Zajmiemy się nią bliżej. Ten ga-
z jak wiadomo określony jest w zupełności dwi-
ema ze zmiennych (p, v, t) wskutek tego także

energia wewnętrzna U jest funkcją dwóch zmiennych. Jest rzeczą bardzo ważną znaleźć tę funkcję. Kosunkowo łatwo można ją znaleźć dla ciał o najprostszej budowie tzn. dla gazów; dla ciał stałych została ta funkcja znaleziona dopiero w ostatnich latach i ma kształt bardzo zawiły. Celem znalezienia U w zależności od objętości wykonai Joule następujące doświadczenie (Rys 3):

Rys. 3.



Napełnić kalorymetr wodą, następnie umieścić w wodzie dwa naczynia połączone ze sobą szeroką rurką z kurkiem. Jedno naczynie napełnić gazem ściśniętym do 22 at-

mosfer, drugie zaś było puste. Gdy kurek został otwarty gaz gwałtownie się rozszerzył, jego energia zamieniła się w energię kinetyczną gazu przepływającego przez rurę — wskutek tego obniżił gaz w naczyniu A swoją temperaturę.

Przebieg w naczyniu B energia kinetyczna gazu znówu zamieniana się w ciepło. W rezultacie przemieniona się energia z A do B, ale temperatura całego kalorymetru jak wykazały pomiary, pozostała niezmienną. Ze względu na dużą masę wody kalorymetru w stosunku do masy gazu pomiary te były mało dokładne. Dlatego została później te badania powtórzone w nieco odmienniejszej postaci, choć zasada pozostała ta sama, jak u Joule'a i Thomsona, którzy otrzymali następujące wyniki: Zmiany temperatury wskutek rozszerzenia się gazu przy różnicy prężności w obu naczyniach wynoszącej jedną atmosferę wynosiła około $-\frac{1}{40}^{\circ}\text{C}$ dla powietrza, $-\frac{3}{40}^{\circ}\text{C}$ dla bezwodnika węglowego, a dla wodoru około $\frac{1}{40}^{\circ}\text{C}$. Stąd widzimy, że im cieplej gaz, tym mniejszą zmianę temperatury przy rozszerzaniu się im bardziej oddalone są od temperatury krytycznej (wodoru). Przy wyższych temperaturach ten efekt maleje, a dla gazów idealnych bardzo oddległych od kry-

tychnej temperatury zaktądamy, że gaz rozszerzając się nie zmienia zupełnie swojej temperatury. To obniżanie się temperatury gazu rozprężającego z podwyższonego ciśnienia do powietrza zostało już widzieliśmy znakomicie wykorzystane przy budowie aparatu do skraplania gazów. Wodór, który przy rozszerzaniu się ogrzewa, trzeba najpierw ochłodzić do temperatury inwersji -80° , aby nastąpiło to samo zjawisko co u powietrza lub bezwodnika węglowego.

Taki należy wyciągnąć wniosek z tego faktu, że gazy idealne rozszerzając się nie zmieniają swojej temperatury? Gdyby energia wewnętrzna gazu zależała od objętości, gdyby więc np. gaz ściśnięty miał mniejszą energję aniżeli gaz o większej objętości natenczas gaz rozszerzając swoją objętość musiałby wykonać pracę przeciw siłom spójności podobnie jak wykonuje pracę ciekier, która paruje zwiększając objętość. I podobnie jak ciekier gdy się pobiera ciepło z otoczenia paruje kosztem własnego ciepła i ochładza się,

podobnie orzebie' by się musiały owe same prawa po-
sunięciach Joule'a po razie innym wykony-
wać. Ponieważ zmiany temperatury przy rozciąganiu
się gazu są zwykle małe i tem mniejsze im bar-
dziej odległy jest gaz od swojej temperatury krytycznej
(woda) przeto można przyjąć za granicę, że jeżeli ja-
ko zmienne niezależne określające stan gazu przy-
mamy objętość i temperaturę, energia wewnętrzna
gazu nie zależy przy stałej temperaturze od objęto-
ści. Analitycznie można to napisać $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$, przy-
czem, t"u dotyż znaczy, że temperatura jest stała.

Dwie więc równe masy gazu np. po 1 kg o
równych temperaturach, a różnych objętościach ma-
ją równą energję wewnętrzną. Dwie zaś równe
masy gazu o równych objętościach, a różnych tem-
peraturach mają różną energję. Ponieważ więc e-
nergja wewnętrzna zależy tylko od temperatury,
przeto upraszcza się kształt funkcji $U = f(t)$ i zna-
leźć ją możemy na podstawie Iszej zasady termody-
namiki.

$$dU = dQ + \frac{dL}{\gamma}$$

Objętości gazu nie potrzebujemy zmieniać bo energia

ogja wewnętrzna od objętości nie zależy, a tylko do-
prowadzimy idealnemu gazowi ciepła dQ przy stałej ob-
jętości. To ciepło doprowadzone zmienia temperaturę ga-
zu o dT , a wskutek tego $dQ = C_v dT$ jeśli C_v oznacza
ciepło właściwe przy stałej objętości. Ponieważ przy
stałej objętości $dL = 0$ (punkty rozważania się są nieruchome)
ponieważ $dU = C_v dT$ określa zmianę energii wewnę-
trzej ze zmianą temperatury. Wskazaliśmy energję wewnętrzną po-
dajemy, lecz tylko jej zmiany od stanu (1) do (2)

$U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1)$, co otrzymujemy przez całkowanie powyższego
równania. Ten idealny gaz ma przy C dwa punkty stałe i niezmienne
jego równanie charakterystyczne jest $pV = RT$, a równanie stanu jest
jest $dU = C_v dT$. Przypuśćmy to, że mamy gaz idealny o cię-
stych objętości i mniejszej przynosić posiada energję wewnętrzną taką samą, jak
gaz o mniejszej objętości, a większej przynosić. Transmutujemy to jeśli porobi-
my energję wewnętrzną na dwie części $U = U' + U''$; jedna część
 U' musi się zamienić w pracę mechaniczną, która nie ma
punktów charakterystycznych, druga nie ale sama zostaje ta
sama. Jeśli 1 kg gazu pod ciśnieniem 10 atmosfery w tem-
peraturze 10° ma taką samą energję wewnętrzną, co 1 kg
gazu tego o tej samej temperaturze ale pod ciśnieniem 1 atmo-

sferę. Późnica jest tylko ta, że energia U' pierwotnego gazu w atmosferze jest bardzo duża, drugiego zaś zera, suma jednak $U' + U''$ w obu wypadkach jest stała. Tutaj spotykamy się porażkę z pojęciem „jakości energii”, wprowadzonym z względu na potrzeby ludzkości.

Definicja i dajagram procesu termodynamicznego.

Każda przemiana energii cieplnej na mechaniczną lub odwrotnie jest zjawiskiem lub procesem termodynamicznym. Przykładem procesu termodynamicznego jest praca w maszynie parowej, motorze gazowym, parowania cieczy, krzepnięcie w maszynie lodu wytwarzającej, skraplanie gazów, promieniowanie itp.

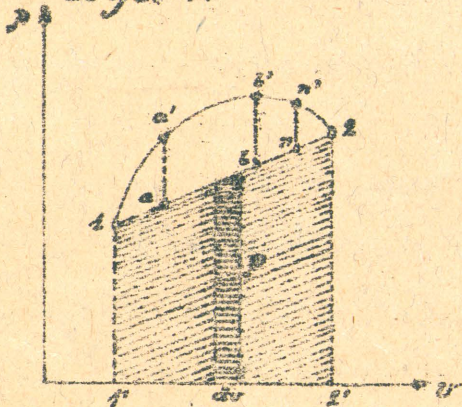
Polega więc każde zjawisko termodynamiczne na tym, że przez dostarczenie ciepła lub użyciu mu energii w postaci ciepła lub pracy przeprowadzamy je z pewnego stanu (1) do stanu (2). Stan (1) określony jest pewnymi elementami, które w gazach i parach redukuje się

do lierby dwuś p, v, albo p, t, albo v, t;
trzecia z nich da się zawsze znaleźć przy pomo-
cy równania charakterystycznego.

Przejście ze stanu (1) do (2) sta się przedsta-
wić, jak już było o tem mowa, graficznie po-
kładzie (p, v) albo (p, t) albo (v, t). Każdemu
punktowi płaszczyzny 1, a. b. ... odpowiada
sta danej masy gazu, w którą, od tej chwili
przyjmować będziemy 1 kg, pierwotny stan gazu,
przejście od (1) do (2) odbywa się przez szereg pun-
któw a, b, n. ... a więc przez szereg stanów.

Przy tem przejściu ze stanu (1) do (2) [Rys. 4.]

Rys. 4.

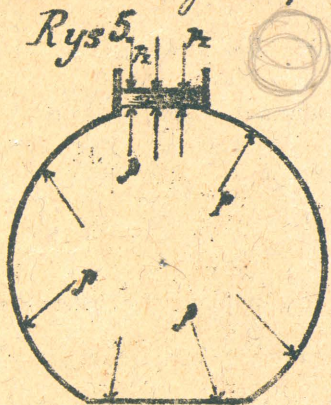


interakcyjny w piąto
 powolenie zasobów energii
 w postaci ciepła lub
 prądu i powrót do za-
 mierniarny jego ener-
 gji, rekonstrukcja U_1
 na U_2 o nadto pia-
 to może oddawać ener-
 gji, na rekonstrukcję i pro-

stać ciepła $(-Q)$ i pracy $(-L')$ tak, że według
Iszej zasady termodynamicznej $(Q - Q') + (L - L') = 0$
 $= U_2 - U_1$ lub w szczególnym przypadku gdy
zmiany są bardzo małe $dQ + \frac{dL}{\gamma} = dU$; ten
ostatni proces nazywamy elementarnym procesem
termodynamicznym.

Analityczne i graficzne przedstawienie
pracy.

W tym ostatnim równaniu znamy już dU dla
gazów idealnych, a mianowicie $dU = C_v dT$. Niektóre
także obliczyć pracę elementarną dL : Niech stan
gazu zamkniętego (1 kg) będzie p, v, T przy czym dla
gazów idealnych $p v = R \cdot T$ (Rys 5). Wyobraźmy sobie,



że nagle ^{na}tytu nacisnąć
o przekroju F wywarła stałe
ciśnienie $p_z > p$;
wskutek tego gaz zostanie
gwałtownie ściśnięty, siła
zewnętrzna $p_z \cdot F$ przewyży
z siłą przynosi $p \cdot F$ a

nadto udeśli gazowi pewnego przyspieszenia odpo-

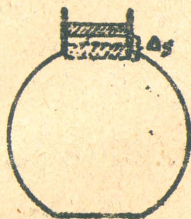
wierającego się $p_2 F - p F$.

Im mniej różni się p_2 od p , tem mniejsze jest przyspieszenie gazu, a w granicy zdąża ono do 0 gdy $p_2 \rightarrow p$. Oczywiście niema zjawisku gdy $p_2 = p$, bo wtedy żadne zmiany nie zachodzą; ten przypadek należy do statyki. Gdy jednak p_2 dowolnie mało różni się od p , czyli gdy $p_2 \rightarrow p$, mamy do czynienia ze zjawiskiem dowolnie powoli zachodzącym, dowolnie mało różniącym się od stanu statycznego i nazywamy to - wina w porównaniach teoretycznych - zjawisko, zjawiskiem lub procesem prawie-statycznym. Stwierdzenie "mówi" nam będzie, że dowolnie do stanu statycznego zbliżyć się możemy. Wtedy także przyspieszenie gazu pod wpływem siły $p_2 F - p F$ jest dowolnie małe, reszta tego $p_2 F$ dowolnie mało różni się od $p F$.

Jeżeli droga przebyta przez elastyczny pręt naprężenia (tłok) jest Δs (Rys C). natenczas praca wykonana przez zewnętrzne siły wynosi $dL = p_2 \cdot F \cdot \Delta s = p_2 \cdot \Delta v$ a w granicy gdy $p_2 \rightarrow p$ otrzymujemy dla zjawiska

pracy statycznego $dL = p \cdot dV$. Wynik tego rezultatu polega na

Rys. 6.

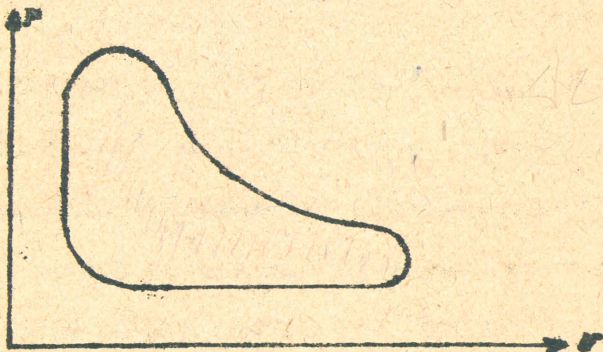


tem, że zamiast rzeczywistego ciśnienia p_r wprowadzić możemy p , które znane jest ze stanu gazu i związane z wielkościami v i T równaniem charakterystycznym $pv = RT$.

W diagramie (p, v) elementarna praca $dL = p \cdot dv$ przedstawiona jest przez wąski pasek równoległy do osi p , a całkowita praca $L = \int p \cdot dv$ przez powierzchnię zawartą między krzywą 122'.

W praktyce wałki pracy oddanej do maszyny lub z niej odczytanej podaje zestaw praca tak zwany indykator a formie powierzchni, (Rys 7) która przypomina się przy pomocy planimetru.

Rys. 7.



Ciepła dostarczonego nie można przedstawić w taki prosty sposób w diagramie (p, v) lecz w innym, o którym później będzie mowa. -

Ważniejsze procesy termodynamiczne.

Przejście od stanu (1) do stanu (2) może się odbywać w różne sposoby po różnych drogach (a, b, n), (a', b', n').

Rozważamy kilka z nich, w praktyce najważniejszych, stosując zawsze do nich I rzęd zasady termodynamiki:

$$dU = dQ + \frac{dA}{\gamma}$$

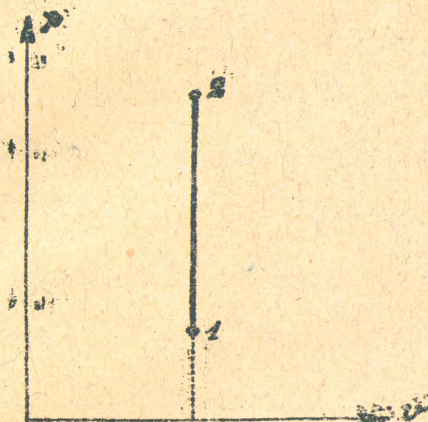
Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki, możemy mianowicie mając dany stan początkowy (1) a nadto ciepło i pracę dostarczoną ciału znaleźć stan (2) albo odwrotnie możemy obliczyć energję, którą ciało ze stanu (1) doprowadziła do stanu (2).

1) Proces izometryczny.

Przejście od stanu (1) do (2) może się odbywać przy $v = \text{const}$, proces nazywamy izometrycznym. W diagramie przedstawi się to zjawisko

termodynamiczne (Rys. 8.) jako linia równoległa do „p”, od (1) do (2) prorysem stan (1) i (2) są

Rys. 8.



określone parametrami

$v_1, p_1, t_1, v_2, p_2, t_2$, które

ze związku są ze sobą

równaniem:

$$p_1 v = RT_1$$

$$p_2 v = RT_2$$

Łącząc je ze sobą otrzymujemy:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{273 + t_2}{273 + t_1}$$

Pracy przy tych procesach widocznie nie wykonujemy bo $dv = 0$, wskutek tego $dU = dQ$ czyli

$dQ = c_v dT$ a całkując od 1) do 2) otrzymujemy:

$$Q_v = c_v (t_2 - t_1) \text{ kalorii kg.}$$

Aby więc przejść ze stanu (1) do (2) należy dostarczyć ciepła Q_v , które zwiększy jego energję wewnętrzą. Odwrotnie gdy dana jest ilość ciepła Q_v , obliczyć można z ostatniego równania t_2 , a z poprzedniego p_2 i w ten sposób stan (2) jest określony. —

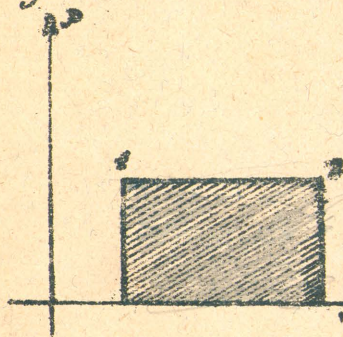
2). Proces izobaryczny.

Jeżeli $p = \text{const.}$, mamy proces izobaryczny. Podobnie jak poprzednio jest $\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{273 + t_2}{273 + t_1}$. Ten rozprężający się wykonuje pracę $L = \int p dv = p(v_2 - v_1)$ a równocześnie należy doprowadzić ciepło przy stałej ciśnieniu $Q_p = C_p(t_2 - t_1)$ przy czym energia wewnętrzna zmieni się o $\int dU = U_2 - U_1 = C_v(t_2 - t_1)$.

A zatem według I zasady termodynamicznej $U_2 - U_1 = Q - L$ $C_v(t_2 - t_1) = C_p(t_2 - t_1) - \frac{p(v_2 - v_1)}{\gamma}$, a ponieważ

z równania charakterystycznego idealnych gazów

Rys. 9.



$pv_1 = RT_1$, $pv_2 = RT_2$ wynika

$p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1) = R(t_2 - t_1)$ prze-

to ostatecznie równanie przyjmie

postać:

$$C_v(t_2 - t_1) = \frac{R(t_2 - t_1)}{\gamma} - C_p(t_2 - t_1)$$

skąd po podzieleniu przez $t_2 - t_1$

$$C_p - C_v = \frac{R}{\gamma}$$

Należy pamiętać R dla masy 1 kg da się łatwo obliczyć. Nianowicie $R = \frac{p_0 v_0}{273}$, a ponieważ $v_0 = 1$ kg gdzie v_0 oznacza gęstość, przeto $R = \frac{p_0}{273 \cdot \delta}$. Dla powietrza $\delta = 1.293$, dla wodoru $\delta = 0.0896$, dla benz.

wodnika węglowego $\rho = 1.985 \text{ kg/m}^3$, $\rho_0 = 1.033 \cdot 10000 \text{ kg/m}^3$
 powietrza dla powietrza $R = \frac{1.033 \cdot 16000}{1.293 \cdot 273} = 29.27$
 dla wodoru $R = \frac{1.033 \cdot 10000}{0.0896 \cdot 273} = 420.6$
 dla benz. w. w. w. $R = \frac{1.033 \cdot 10000}{1.985 \cdot 273} = 19.2$

a ponieważ $T = 427 \text{ kgm}$ powietrza:

$$c_p - c_v = \frac{29.27}{427} = 0.068 \text{ dla powietrza}$$

$$c_p - c_v = \frac{420.6}{427} = 0.983 \text{ dla wodoru}$$

$$c_p - c_v = \frac{19.2}{427} = 0.045$$

9. Procesy izotermiczne przedstawiają się jak już wiadomo w diagramie (p, v) hyperbolami

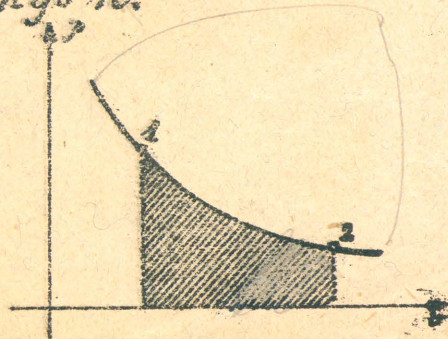
$p v = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T = RT$ przyczem wartości hyperboli jest $T = \text{const}$. Praca oddana przy przejściu ze stanu

(1) charakterystycznego przez (p_1, v_1, T_1) do stanu

(2) (p_2, v_2, T_2) przyczem $v_2 > v_1$ (Rys 10) wynosi

$$L = \int_1^2 p dv = \int_1^2 \frac{RT}{v} dv = RT \int_1^2 \frac{dv}{v} = RT \lg \frac{v_2}{v_1} \text{ i przedstawione jest zaokrąglonym$$

Rys 10.



trójkątem jest zaokrąglonym polem. Ponieważ w procesie izotermicznym $T = \text{const}$ zatem $dT = 0$, przeto $dQ = \frac{dT}{T} = 0$ czyli po zaostrzeniu wartości izoter =

my od stanu (1) do (2) $Q = \frac{RT}{J} \lg \frac{v_2}{v_1}$. Ciężko dostarczone gazowi warunki się całkowicie w pracę $RT \lg \frac{v_2}{v_1}$ i odwrotnie. Gdy więc w procesie izotermicznym dany jest stan początkowy v, p, T , i ciężko doprowadzone Q , możemy obliczyć pracę wykonaną L i stan końcowy v_2 z równania:

$$Q = \frac{RT}{J} \lg \frac{v_2}{v_1}, \text{ a ciśnienie } p_2 \text{ z równania } p_1 v_1 = p_2 v_2$$

Bardzo sprawnym procesem izotermicznym jest przerwania cienia przy stałej temperaturze:

4) Procesami adiabatycznymi nazywamy takie przemiany przy których ciało od otoczenia jest tak izolowane, że nie może nastąpić wymiana ciepła między nim a otoczeniem czyli $dQ = 0$. Takiej idealnej izolacji nie ma, ale zjawisko może odbywać się tak szybko, że nie ma czasu na wymianę ciepła między ciałem a otoczeniem i możemy dowolnie zbliżyć się do idealnego zjawiska adiabatycznego. Odgrywają te zjawiska dużą rolę w technice. Adiabatycznie poruszają się fale głośności w powietrzu.

$$\text{Jest } dQ = C_v dT + \frac{dL}{J} = C_v dT + \frac{p dv}{J} = 0$$

Całkujemy to równanie od stanu (1) do (2); po-
niemai wzdłuż drogi całkowania wszystkie sta-
ny położone są równaniem charakterystycznym
 $p v = R T$ przeto wstawiając $p = \frac{R T}{v}$ otrzymamy:

$$c_p \times dT + \frac{R T dv}{v} = 0 ; \text{ z poprzedniego wiadomo, że } c_p - c_v = \frac{R}{T} \text{ przeto } c_v \frac{dT}{T} + (c_p - c_v) \frac{dv}{v} = 0. \text{ Rozumiejąc}$$

$$\frac{c_p}{c_v} \text{ oznaczamy literą } k \text{ a zatem:}$$

$$\int_1^2 \frac{dT}{T} + (k - 1) \int_1^2 \frac{dv}{v} = 0 \text{ czyli}$$

$$\lg T \Big|_1^2 + (k - 1) \lg v \Big|_1^2 = 0 \text{ co można także}$$

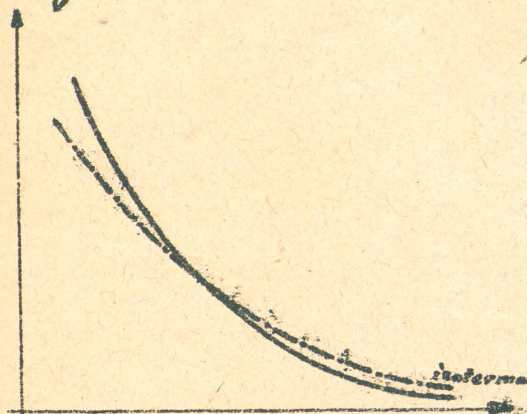
napisać: $T v^{k-1} \Big|_1^2 = 0$, czyli $T_2 v_2^{k-1} = T_1 v_1^{k-1}$
Łatwo proces adiabatyczny gaz rozprężając się
wykonuje pracę L ; ponieważ jednak gaz od-
cięty jest od źródła ciepła, przeto wymaga wsta-
ną energii wewnętrznej i przebiega się. Tempera-
turę końcową można obliczyć z powyższego równa-
nia jeśli dane jest p_1, v_1, v_2 . Równanie to
może być przekształcone, gdy w nim zamiast
 T wyrażenie v wprowadzimy z równania cha-
rakterystycznego $p v = R T$ wielkość p wtedy otrzy-
mujemy $\frac{p_2 v_2}{R} v_2^{k-1} = \frac{p_1 v_1}{R} v_1^{k-1}$ czyli $\underline{p_2 v_2^k = p_1 v_1^k}$ i

podobnie $T_2 \left(\frac{RT_2}{p_2} \right)^{k-1} = T_1 \left(\frac{RT_1}{p_1} \right)^{k-1}$ czyli:

$$\frac{T_2^k}{p_2^{k-1}} = \frac{T_1^k}{p_1^{k-1}}$$

W układzie (p, v) równanie $pv^k = \text{const}$ przedstawia pewną krzywą, którą nazywamy adjabatą. Jest ona podobna do izotermy, (Rys. II).

Rys II.



tylko spada bardziej stromo niż izoterma.

Proces adyabatyczny, który opisaliśmy równaniem $pv^k = \text{const}$ uważaliśmy za proces prawi statyczny i dla tego posłuży nam było za p_2 pod-

stać wartość z równania charakterystycznego.

Przy adyabatycznym rozprężaniu gaz wykonuje pracę, którą obliczymy. Jest $L = \int p dv$, przy-
czem p i v związane są równaniem $pv^k = p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$
tak że $L = \int_{v_1}^{v_2} p_1 v_1^k \cdot \frac{dv}{v^k} = p_1 v_1^k \cdot \frac{v^{-k+1}}{-k+1} \Big|_{v_1}^{v_2}$
 $= p_1 v_1^k \cdot \frac{v_2^{-k+1} - v_1^{-k+1}}{-k+1}$. Ze względu na to, że $p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$
stojemy: $L = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{k-1}$

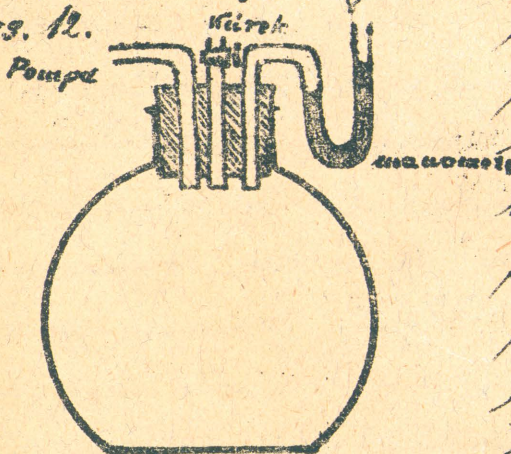
Wyznaczenie współczynnika „k” meto- dą Clement - Desormes'a.

Jak już wspominaliśmy - wielkość C_p nie da się bezpośrednio zmierzyć, bo masa gazu jest zbyt ma-
łą aby zmiany jej temperatury mogła w kalo-
rymetrze wywołać widoczną zmianę. Mierzy się
wtedy tylko C_p przepuszczając dużą masę gazu
pod stałym ciśnieniem przez rurę zanurzoną
w kalorymetrze, C_v zaś tylko pośrednio przez
pomiar wielkości „k”. A ponieważ ten cza-
s nie występuje w zjawiskach adiabatycznych
prosto - poddaje się gaz adiabatycznemu rozprę-
żeniu i ze zmiany stanu gazu, które się obserw-
uje oblicza się „k”. Tak się postępuje przy wy-
znaczeniu „k” metodą Clement-Desormes'a

W drugim naczyniu o pojemności kilku-
nastu litrów (Rys. 12) zanurzoną jest rurką
zgaszczoną przy pomocy pompki gaz. Nieu-
czną uderzytkę przynosi „k” zanurzonego gazu
nad ciśnieniem atmosferycznym odczytujemy na

manometra. Po otwarciu kurka przemięć gazu zamkniętego i powietrza szybko się wyrównują, i gdy manometr wskazuje, że to wyrównanie nastąpiło, zamykamy kurek. Gaz rozprężony się

Rys. 12.



adjiabatycznie obniżyć swoją temperaturę - która obecnie po zamknięciu kurka wyrówna się z otoczeniem, ale równowagę spowoduje podniesienie się przemięci zamkniętego

gazu o p_2 ponad ciśnienie atmosferyczne. W ten sposób przechodzi gaz między ciśnieniami kolejno trzy stany określone następującymi wielkościami: (C jest ciśnieniem atmosferycznym odzyskanym na barometrze)

- I. v, b, k, T (Proces I, II) jest adjiabatyczny
- II. v', b, T_2 Proces III (I II) izotermiczny
- III. v, b, k_2, T

Ustawimy odpowiednie równania i opiszemy.

jęz wielkości małe $\left(\frac{h_1}{b}\right)^2, \left(\frac{h_2}{b}\right)^2$ i niedo wyśzych
wobec $\frac{h}{b}$ otrzymujemy na „k” wyrażenie: $k = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$

Tętnosi on n.p dla powietrza 1.405 0.168

wodora 1.41 2.42

prz. wodnej 1.28 0.377

bezwodnika wżgl. 1.296 0.152

Ogólny przykład na proces adjabaty-
czny.

Dla przykładu rozpatrzmy jeszcze proces ad-
jabatyczny w którym gaz przy rozszerzaniu się
otrzymuje skończoną, prędkość i porównujemy re-
zultat rozszerzenia się, w tym przypadku i
w przypadku rozszerzenia się prawie statycznego.

1 kg powietrza o gęstości $\rho_1 = 5 \text{ at mosfer} =$
 $= 5 \text{ kg/cm}^2 = 50000 \text{ kg/m}^2$ i w temperaturze $T_1 =$
 $= 300^\circ = 273^\circ + 27^\circ$ much się rozszerza adjabatycznie
pokonywując ciśnienie zewnętrzne $\rho_2 = 1 \text{ kg cm}^2$ aż
do chwili w której zrówna się ciśnienie zew-
ntrzne z wewnętrznem. Objętość v_1 obliczy się
z równania $p_1 v_1 = RT_1$ w którym $R = 29.27$ a
wielkości mierzone są w metrach i kg. -

$$v_1 = \frac{29 \cdot 27 \cdot 300}{50000} = 0.176 \text{ m}^3$$

Gdyby się gaz poruszał adiabatycznie, tak żeby w każdej chwili zewnętrzne ciśnienie równało się jego przynosił natenczas punkty krzywej znajdowałyby się na adiabacie $p v^k = p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$ a więc

$$v_2 \text{ znajdziemy z równania } v_2^k = \frac{p_1 v_1^k}{p_2} = \frac{5 \cdot 0.176^{1.41}}{1}$$

$v_2 = \sqrt[1.41]{5 \cdot 0.176}$. Praca wykonana wzdłuż adiabaty

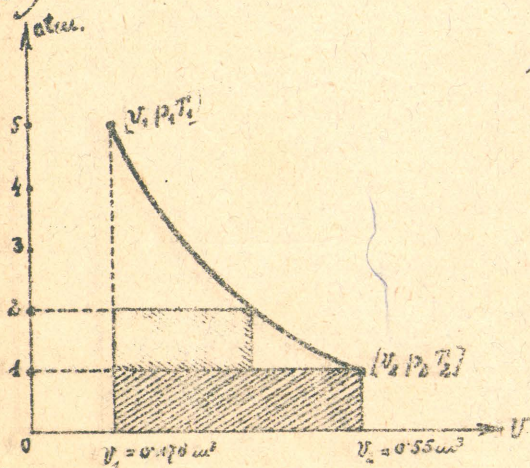
$$L = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{1}{0.41} (50000 \cdot 0.176 - 10000 \cdot 0.55) =$$

$$= \frac{1}{0.41} (8800 - 5500) = \frac{1}{0.41} \cdot 3300 = 8050 \text{ kgm. Praca rzeczywista wykonana przy pokonaniu 1 atmosfery wynosi}$$

$$P_{12} = 10000 (0.55 - 0.176) = 10000 \cdot 0.374 = 3740 \text{ kgm.}$$

A zatem straciliśmy wskutek gwałtownego rozprężenia $8050 - 3740 = 4310 \text{ kgm}$, wydajność pracy wynosi

Rys. 13.



$$\text{tylko } \eta = \frac{3740}{8050} \cdot 100 = 46.5\%$$

reszta pracy zamieniła się w energię kinetyczną gazu a ta

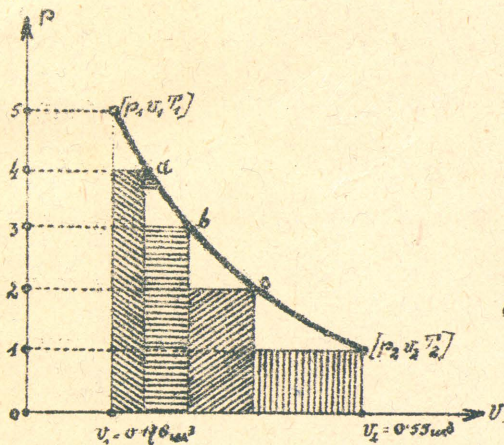
w niewykorzystana dla nas

ciężko. Końcowa temperatura $T_2 = \frac{p_2 v_2}{R} = \frac{5500}{29 \cdot 27} =$

$$= 188^\circ = 273^\circ - 85^\circ$$

Jeżeliśmy kanałi gazowi adjabatycznie rocznie-
myć się stopniowo najpierw przeciw 3 atmosferom
a potem przeciw 2 atmosferom i wreszcie prze-
ciw 1 atmosferze, to rachunek podobny do poprzed-
niego wykazałoby, że praca rzeczywicie wykonana
byłaby większą, tem większą im więcej byłoby stopni.
Widać to zresztą z rys. 14., na którym praca rze-
wystwie wykonana jest zakreskowana. Największą

Rys. 14.



pracę wykona gaz gdy
proces adjabatyczny bę-
dzie prawie statyczny,
toteż bowiem wydaj-
ność pracy będzie $\eta = 100\%$
Jak widać z powyższego
przykładu jest wielka
różnica między różni-
mi zjawiskami adja-

batycznymi, o ile chodzi o wykorzystanie ich ener-
gji wewnętrznej dla celów technicznych. Tem mniej-
tej energii zamienia się w pracę użyteczną, tem
mniejsza będzie wydajność, im bardziej proces odda-

la się od procesu prawie - statycznego. Wzrostu
wielkości jest możliwie ekonomicznie wyko-
zystać wszelkie źródła energii, możliwie zwiększyć
wydajność pracy i dla tego należy nam się bli-
żej zastanowić nad warunkami zwiększenia
wydajności pracy, którą ogólnie zdefiniujemy ja-
ko stosunek pracy wyprodukowanej do pracy możliwej
do uzyskania

$$\eta = \frac{L'}{L} \cdot 100$$

(mnożymy przez 100, aby uniknąć ułamków, bo $L' < L$
i wyrażenie η w procentach).

Odwracalne procesy fizyczne.

Procesy prawie - statyczne należą do rzędu
procesów zwanych w fizyce odwracalnymi.

Proces fizyczny między stanem (1) a (2) nazywa-
my odwracalnym, gdy możemy sprawić, że się
odbył w odwróconym kierunku od (2) do począt-
kowego stanu (1) przywrócić i w obrotach nie
porozumieć żadnej stałej zmiany; proces jest od-
wracalny gdy tego nie możemy zrobić ani bezpo-
średnio ani też przy pomocy dowolnych urządzeń.

maszyn itd.

Procesy czyste mechaniczne, w których tarcie jest wyeliminowane są procesami odwracalnymi. Pódealowi sprężysty balon spadający z pewnej wysokości (1) na sprężystą podstawę (2) odbije się do pierwotnej wysokości (1). Właściwie wraca zawsze po pewnym czasie do pierwotnego położenia itd. przy-
czem o ile nie uwzględniamy tarcia, oporu powietrza
etc, w odczekaniu nie porostają żadne zmiany np.
temperatury.

Tworzy się też rzecz z procesem mechanicznym, w którym i tarcie występuje. Pomysłowy sobie np. cia-
ło spadające w cieczy od jej powierzchni na dno. Praca siły ciężkości zamienia się wskutek tarcia
na ciepło, które rozchodzi się w cieczy. Myślicy sobie
pomysłem idealny gaz otaczający ciecz, który cie-
pło wytworzone w cieczy od niej przyjmie - a
rozprzeczając się ciętermicznie posunie trochę i
rozchodzące się na nowo ciało do pierwotnej wy-
sokości. Wprawdzie ciało wróciło ze stanu (2) do
(1) ale w odczekaniu porostata zmiana, a mian-
owicie gaz posiada obecnie większą objętość

zjawisk pierwotnie. Spadanie ciała na ziemię jest procesem nieodwracalnym.

Podobnie nieodwracalnym zjawiskiem jest adiabatykum rozprężanie się gazów przeciw ciśnieniu mniejszemu od przyniosci gazów, a więc także zjawisko rozprężania się gazu w badaniach Joule'a nad energią wewnętrznej.

Do rzędu najwzajemniejszych procesów odwracalnych należą wszystkie procesy prawie-statyczne, bo dowolnie drobne zmiany pewnych czynników regulujących bieg zjawiska np., ciśnienia, temperatury pozwalają przebiegać procesowi w jednym lub drugim kierunku, przez stany dowolnie zbliżone do statycznych; jakkolwiek procesy prawie-statyczne, w praktyce w istocie nie zachodzące, są tylko fikcją, to jednak w rozważaniach teoretycznych zajmują wybitne miejsce.

Znaczenie tych procesów odwracalnych dla dla porównań teoretycznych w nauce jest podobne jak znaczenie pojęcia punktu materialnego, ciała sztywnego, cięczy doskonałej itd. Procesów

ścisłe odwzorowań nie ma, to jest tylko fikcja, ideał, do którego procesy w przyrodzie się odbywające mniej lub więcej się zbliżają. W fizyce odtwarzamy sobie często taką fikcję, taki pierwsowzór możliwie jak najciężiej skomplikowany i urozmaicony ten pierwsowzór przedmiotem naszych ścisłych rozważań teoretycznych wyprawadzamy z nich odpowiednie wnioski, które byłyby zgodne z doświadczeniem, gdyby zjawiska w przyrodzie zachodzące odbywały się dokładnie wedle przyjętego pierwsowzoru.

Chociaż tak nie jest, to jednak z wprowadzenia takich ideałów odpowiednich fikcji korzyść jest ogromna. Po pierwsze bowiem przez wprowadzenie stworzonych uproszczeń pewnego pojęcia lub zjawiska - staje się ono dostępnem teoretycznym badaniom. Np. ciała stałe takie jakie w przyrodzie występują są na razie niedostępne ścisłym badaniom teoretycznym, ale są niemi ciała absolutnie silycone, lub ciała idealnie sprężyste. To samo odnosi się do cięży doskonałych i przyspiesze-

stych, gazów idealnych i rzeczywistych itd. Po które postawiliśmy sobie w technice przed oczyma (otrzymany z teoretycznych dociekań) wzór umożliwi najlepsze eksplorowanie źródeł energii przyrody widząc jak w ulepszeniach najdalej dojść możemy i konsekwentnie szukamy dróg do tego ideału prowadzących. Mp. zobaczmy, że wydajność idealnej maszyny parowej zależy tylko od temperatury źródła (T_1) i chłodnicy (T_2) i, równa się $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot 100\%$; dla temperatur $T_1 = 273^\circ + 180^\circ$, $T_2 = 273^\circ + 30^\circ$ nie mogłaby przekroczyć $\eta = \frac{150^\circ}{453^\circ} \cdot 100^\circ = 33\%$, bezcelową więc byłoby prężyć kusić się o zwiększenie w tych warunkach wydajności ponad 33%.

II^{za} Zasada termodynamiki.

Sformułowanie II^{ej} zasady.

Opis: Proces termodynamiczny na podstawie II^{ej} zasady termodynamiki nie jest zupełny. Wprawdzie przy jej pomocy możemy obliczyć, ile ciepła lub pracy dostarczyć należy siatku, aby je przeprowadzić ze stanu (1) do (2) albo odwrotnie możemy, gdy da-

ny jest jeden ze stanów i doprowadzone ciepło znaleźć stan drugi - ale kierunek w którym proces się odbywa jest jeszcze dla nas nieokreślony. A to właśnie nie jest. Na przykładach to rozumiemy.

Gaz ściśnięty w naczyniu będzie zawsze wypływał przez otwarty przewód do drugiego naczynia, w którym próżność jest większa, a ^{zgodny} ~~zgodny~~ jak-żona, wielki-trwające doświadczenia w odwróconym kierunku. Kierunek więc procesu jest tutaj określony; jako stan początkowy należy przyjąć gaz ściśnięty w jednym naczyniu, jako stan końcowy zaś gaz równomiernie rozmieszony w obu naczyniach.

Kamień wolno przeszerony w piecy z wysokości h spada w cień na dno, przyczem po drodze i w chwili uderzenia o podstawę energia kinetyczna kamienia się w ciepło w ilości równoważnej energii mechanicznej jak uvery I na zasadzie. Według tej zasady możliwy jest także odwrócony bieg zjawiska mianowicie taki, że kamień czerpie z otoczenia ciepło,

ono zamienia się w odpowiednią energję mechaniczną, a ta podnosi kamień do wysokości h . Wskazuje do-
świadczenia jednak teraz, że taki przebieg zjawiska
nie zachodzi. Wskazuje znowu między stanem (1)
a (2) jest zasadnicza różnica, jeden z nich na-
leży swować za stan początkowy (kamień na wysoko-
ści h), drugi za końcowy.

Te i inne przykłady mogą nas, że gdy dane są
dwa stany (1) i (2), to jest dany jest w przyrodzie
kierunek, w którym zjawisko między stanem (1) a (2)
przebiegać będzie; temsamem więc danej musi być
jakas' cecha, jakas' własność charakteryzująca stan
(1) i (2), która odróżni prowadzi nam odróżnić jeden
stan od drugiego i z obu stanów swować jeden
za początkowy, drugi za końcowy. Powinny tu-
taj odróżni, że ta własność nazywa się entropją;
nam dalsze rozważania będą miały na celu po-
znanie tej własności w związku ze zjawiskami ter-
modynamiki.

Przykłady foregoing, które możemy' możemy, do-
prowadzić fityków do postawienia na ciele nauki
o zjawiskach termodynamicznych. ferynej ogólnej

zasady, którą nazywamy drugą zasadą termodynamiki. Jest ona uogólnieniem faktów doświadczalnych takich jak powyższe, podobnie jak pierwsza zasada jest uogólnieniem takich zjawisk jak doświadczenie Joule'a i Hirn'a; prawdziwość ich udowodnić nie można, podobnie jak nie można udowodnić prawdziwości trzech zasad mechaniki Newton'a. Należy więc uważać do tych zasad ma swe źródło w tem, że nie znamy zjawisk które byłyby sprzeczne z wnioskami wyprowadzonymi z tych zasad i w miarę wykrywania nowych zgodnych z tą zasadą zjawisk termodynamicznych w różnych przedmiotach wiardzy umacnia się nasza wiara w te zasady.

Wystawiając drugą zasadę w różny sposób, wszystkie jednak sposoby prowadzą do tego samego rezultatu:

Iga zasada termodynamiki:

a). Nie możliwą jest przekazać ciepła w procesie przetrz ciągłym tylko przeobrażeniu tego ciała w otoczenie, które ma już najniższą temperaturę.

(W. Thomson)

Maszyna, któraby ciągle pracowała w ten sposób, że pobierałaby ciepło od najzimniejszego ciała w otoczeniu i zamieniała je w pracę narzucając robotąby perpetuum mobile drugiego rodzaju. Maszyna taka nie byłaby sprzeczna z I^{szą} zasadą termodynamiki, bo ciepło zamieniałaby w równoważną pracę, ale doświadczenie wieków uczy, że taka maszyna jest niemożliwą. Gdyby się udało ją skonstruować wystarczyłoby wykorzystać olbrzymie zapasy ciepła zawarte w ziemi, w atmosferze lub oceanach i zamieniać je przy pomocy takiej maszyny w pracę mechaniczną, aby uwolnić ludzkość w zupełności od troski o źródła energii takie jak węgiel, ropa, drewno itd.

Otoż wyśłowić można także drugą zasadę krótko:

b) niemożliwem jest perpetuum mobile drugiego rodzaju.

Proces zamknięty Carnot'a.

Aby drugą zasadę wyrazić w ścisłej matematycznej formie musimy rozpatrzyć ściśle pewien rodzaj procesów zwanych zamkniętymi lub kołowymi. Procesy te temu się odznaczają, że stan (1) i (2) nakładają się, że więc ciało po przebyciu procesu,

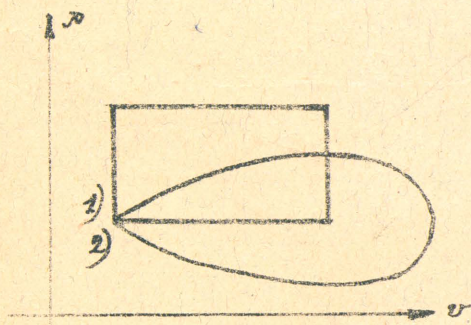
po przejściu przez szereg stanów, wraca do stanu początkowego. Zmiana energii wewnętrznej ciała w tych procesach jest zerem $dU=0$, bo $U_1 = U_2$, a wskutek tego według pierwszej zasady:

$$dQ + \frac{dL}{J} = 0 \text{ czyli } dQ = - \frac{dL}{J}$$

ciepło doprowadzone ciału zamieniło się całkowicie w mechaniczną pracę lub odwrotnie. Znajomość energii wewnętrznej jest tutaj zbędna, to jest wielkość zależąca tych procesów, i dla tego możliwą jest ścisła analiza tych procesów bez znajomości funkcji U .

Procesów zamkniętych może być nieskończenie wiele, jak to wynika z diagramu Rys. 15., (p, v) , mogą one przechodzić przez różne stany, co od-

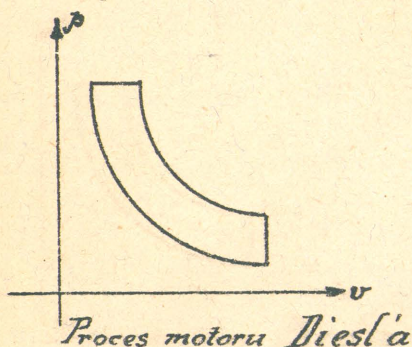
Rys. 15.,



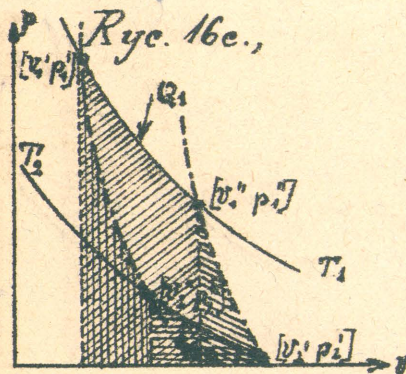
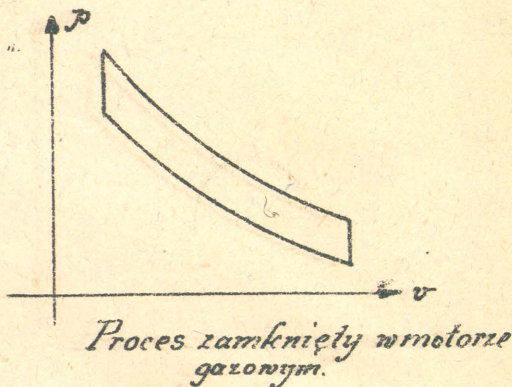
powiada różnym krzywym zamkniętym w układzie (p, v) mogą być nadto odwracalne lub nieodwracalne. Chwilowo tylko pierwsze t.j. odwracalne uogólnimy przedmiotem rozważań;

procesy zamknięte które więc będą z powyższych procesów prawni - statycznych. (Ryc., 16. a, b, c).

Ryc. 16a,



Ryc. 16b,



Na rysunkach powyższych mamy diagramy kilku takich procesów zamkniętych odwracalnych. Zajmiemy się najpierw z nich dla nas najważniejszym tzw. procesem Carnot'a jako pierwszym

Proces Carnot'a.

W r. 1824 opisany przez

światłego 28-letniego inżyniera francuskiego Sadi Carnot'a (1796 - 1832). W tym procesie źródło ciepła C_1 o temperaturze T_1 oddaje ciepło - nie bezpośrednio chłodnicy C_2 o temperaturze $T_2 < T_1$ lecz pośrednio

tu pośredniczącemu, którem jest gaz, para wodna, benzyna itd. Gdyby bowiem z C_1 ciepło bezpośrednio przechodziło do źródła C_2 - nie mogłoby się ono zamieniać w pracę mechaniczną. Ciepło pośredniczące nazywamy czynnikami pracującym. Przyjmijmy więc, że w procesie Carnot'a czynnikami pracującym jest jakiś dowolny gaz, którego równanie charakterystyczne, bliżej nam nieznane, jest $F(v, p, t) = 0$

Proces Carnot'a odbywa się w ten sposób:

Gaz o temperaturze T_1 a objętości v_1 i ciśnieniu p_1 pobiera najpierw izotermicznie ciepło Q_1 ze źródła C_1 ; wskutek tego rozszerza się wzdłuż izotermny do stanu (v_1'', p_1'', T_1) wykonując kosztem pobranego ciepła Q_1 pracę L' przedstawioną na rysunku 166, zakreśloną powierzchnią (///). Od chwili osiągnięcia stanu (v_1'', p_1'') styczność ze źródłem C_1 zostaje przez nas zerwaną, gaz jednak rozszerza się dalej wzdłuż adiabaty wykonując pracę (///) aż do miejsca (v_2', p_2', T_2) . Teraz następuje proces w przeciwnym kierunku. Zostawmy gaz izotermicznie wzdłuż izotermny T_2 aż do miejsca (v_2'', p_2'', T_2) przytem gaz oddaje ciepło Q_2 źródłu o tempe-

raturze T_2 , pobierając pracę $(\square)$ równoważącą ciepło Q_2 ; wreszcie przez dalsze ściśnięcie według drugiej adiabaty podwyższamy jego temperaturę z T_2 na T_1 i doprowadzamy go do pierwotnego stanu (v_1, p_1, T_1) .
 W rezultacie więc maszyna, w której gaz jako czynnik pracujący odbył proces odwracalny zamknięty, pobiera ciepło Q_1 przy temperaturze T_1 , oddała zaś Q_2 przy temperaturze T_2 , a nadto oddała na wykonanie pracy L , której wielkość w odpowiednich jednostkach określona jest przez powierzchnię cyklu (v_1, v_2, v_2', v_1') i wynosi według pierwszej zasady $II. - Q_1 - Q_2$ (pamiętać należy o tem, że wszystkie procesy są prawie - statyczne, że więc temperatury źródła ciepła i chłodziwy z jednej strony a gazu pracującego z drugiej, w ciągu procesów izotermicznych różnią się dowolnie mało od siebie - zawsze jednak jedna musi być nieco wyższą od drugiej, inaczey ciepło nie przechodziłoby z jednego ciała na drugie). Taki proces Carnot'a wykonuje w przybliżeniu maszyna parowa; Możemy w procesie Carnot'a iść także w kierunku wstecznym. Mianowicie w tym przypadku gaz wyszedłszy ze stanu (v_1, p_1, T_1) rozszerza

$$\frac{J(Q_1 - Q_2)}{Q_1} = \eta_{max}$$

się najpierw adjabatycznie wzdłuż $(v_1' v_2')$ a wykonując odpowiednią pracę przegrzewa się od temperatury T_1 do T_2 . Dalej izotermicznie rozprężając się dalej wzdłuż izotermy T_2 od v_2'' do v_2' oddaje nam pewną pracę (|||||) kosztem ciepła Q_2 pobranego z źródła C_2 itd. W rezultacie więc gaz po powrocie do początkowego stanu pobiera ciepło Q_2 , z źródła oddał zaś $Q_1 > Q_2$ a nadto pokonał jeszcze równowartą według I-szej zasady ilość pracy $TL = (Q_1 - Q_2)$; ten proces możemy wykonać w cieple lub w powietrzu w przeciwnym kierunku do poprzedniego dodatkowego. W procesie wstępnym możemy czerpać ciepło z ciała o niższej temperaturze ale tylko kosztem pracy mechanicznej. Typem takiej maszyny jest maszyna wytwarzająca lód.

Gdybyśmy znali równanie charakterystyczne pośredniczącego gazu moglibyśmy obliczyć pracę i porównać z sobą co do wydajności maszyny, które pracują z różnymi cyklicznymi pośredniczącymi przy tych samych temperaturach źródła. Wydajność bowiem maszyny ma dla techniki

pierwszorzędne znaczenie. Definiujemy ją jako stosunek energii oddanej w formie pracy mechanicznej do energii pobranej w formie ciepła a zatem $\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1}$; wydajność η zależy w ogólnym przypadku od parametrów pracującego G i od temperatury źródła i chłodziwy, $\eta = F(G, T_1, T_2)$

Nie znamy jednak równania charakterystycznego dla dowolnego gazu; dlatego ograniczymy się, że nie potrafimy porównać maszyn ze ich wydajności.

Temuż temu wróćmy tutaj II-ga zasada termodynamiki; przez jej pomocy udowodnimy, że:

1). Wydajność procesu Carnot'a jest niezależna od parametrów pracującego

2) Wydajność w procesie Carnot'a odbywającym się między temperaturami T_1 i T_2 jest zawsze większą niżli wydajność jakiegokolwiek innego procesu odwracalnego dla którego temperatury T_1 i T_2 są krainicznymi.

3). Wydajność procesu Carnot'a złożonego z samych odwracalnych (przebiegających statycznych) procesów jest większą niżli wydajność procesu trwałego złożonego

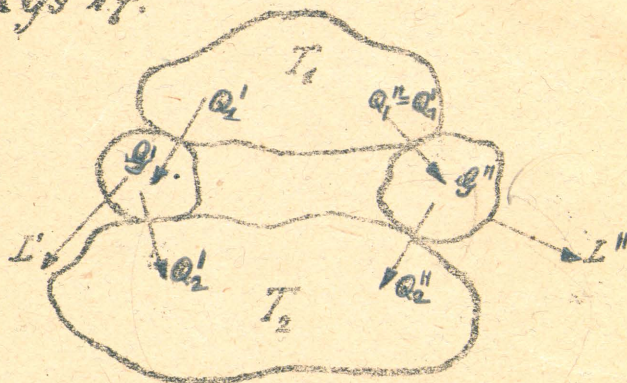
z procesów niedorzecznych.

Idź 1). Przyjmijmy, że przy tych samych tempera-
turach źródła T_1 , T_2 jeden ^{motor} motor M' z cyklicznym
przepływem G' (para) ma większą wydajność η' aniżeli
drugi M'' z cyklicznym przepływem G'' (benzyna),
a więc $\eta' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} > \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} = \eta''$

Zużycy to, że gdybyśmy przy pomocy jednego i dru-
giego motoru zaadaptowali ze źródła o temperaturze
pro T_1 równe ilości ciepła $Q_1' = Q_1''$, wówczas
pierwszy motor większą ilość z pobranego ciepła
zamieniłby w pracę aniżeli drugi, pierwszy więc
motor mniej oddałby ciepła chłodnicy aniżeli dru-
gi motor tak, że z założenia wynikałoby $Q_1' < Q_2''$
(według I zasady musi być $I_1' = Q_1' - Q_2'$,
 $I_1'' = Q_1'' - Q_2''$). Poglądowo można to przedstawić
na rysunku 17, w której cyklicznie przepływające sty-
kają się ze źródłem ciepła i z chłodnicą na znak,
że ich temperatury różnią się od siebie dowolnie
mało. Maszyna M'' pobiera ze źródła ciepło $Q_1'' = Q_1'$
zamienia część w pracę $I_1'' < I_1'$ a resztę Q_2'' odda-
je chłodnicy. Gdybyśmy maszynę G'' chcieli prze-
obrazić wstecz, natomiast uruchomilibyśmy wstecz

w niej, przez I'' , a solidy masywa pobieramy ciepło Q_2'' z chłodnicy oddającej Q_2' źródła ciepła o wyższej temperaturze - chłodnicą temperaturze. Spręż-
gujemy obie masywy tak aby wtajemnić drugą, seba
wstęca, masywa ciepła (bo jest $I' > I''$) pra-
cy wykonywaj z pierwszej masywy masywa przed-
wstęca drugą masywą. Określiłbyśmy w ten
sposób z tej kombinacji masywy pierwszy masywy,
przez $I' - I''$ kontent ciepła (I zasada)

Rys 17.



Ponieważ ilość ciepła Q_1' pobrana przez pier-
wszą masywą, od źródła została nam przez dru-
gą masywą M'' zwrócona, $Q_2'' - Q_2'$, stąd ponieważ
że ciepło komunikowane w przez $I' - I''$ mogłoby
pochodzić tylko z chłodnicy, która skupiałaby
 Q_2' od masywy m' , oddałaby zaś Q_2'' masywie

mi² tak, że byłoby po kanidzie zamkniętych proce-
sie $J(Q_2 - Q_1) = (I' - I'')$. Wynikłat byłby ten, że
z ciała najchłodniejszego moglibyśmy przy po-
mocy tak sprężonych maszyn pobierać dowol-
ne ilości ciepła i zamieniać je w pracę, a to
jest sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki.

Nie może również z tego powodu być $\eta' < \eta''$,
a zatem pozostaje tylko $\eta' = \eta''$, co było do wyka-
zania.

Jeżeli więc wydamy sobie proces Carnot'a $\eta = F(\xi, T_1, T_2)$
nie zależny od rodzaju cywilizacji pracującego (a więc
ani od jego objętości ani przyspieszenia) natenczas
 η może być funkcją tylko temperatury źródeł $\eta = f(T_1, T_2)$
Aby tę ważną funkcję obliczyć, możemy wziąć ja-
ko cywilizację pracującą dowolnego gazu, którego
równanie charakterystyczne jest znane, a takim
cywilizacjom jest gaz idealny, którego równanie
charakterystyczne opiewa $p v = RT$.

Mamy dla takiego gazu w ciągu obu pro-
cesów izotermicznych: ciepło pobrane przez gaz
 Q_1 jest równoważne pracy: $Q_1 = \frac{RT_1}{J} \log \frac{v_1''}{v_1'}$, cie-
pło zaś oddane $Q_2 = \frac{RT_2}{J} \log \frac{v_2''}{v_2'}$.

Stany gazu wzdłuż adiabaty są zależne od siebie, a mianowicie $T_1(v_1'')^{k-1} = T_2(v_2')^{k-1}$ i $T_1(v_2')^{k-1} = T_2(v_2'')^{k-1}$; dzieląc więc te ostatnie równania przez siebie otrzymamy $(\frac{v_1''}{v_1'})^{k-1} = (\frac{v_2'}{v_2''})^{k-1}$ czyli $\frac{v_1''}{v_1'} = \frac{v_2'}{v_2''}$ a zatem:

$$Q_1 = \frac{RT_1}{J} \lg \frac{v_2'}{v_2''} \quad \text{przekształćmy}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{RT_1}{J} \lg \frac{v_2'}{v_2''} - \frac{RT_2}{J} \lg \frac{v_2'}{v_2''}}{\frac{RT_1}{J} \lg \frac{v_2'}{v_2''}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = f(T_1, T_2)$$

z równości $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ wynika także $1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ czyli $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ stąd $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ albo $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Jak widnie wynika z drugiej zasady termodynamiki, która była naszą poprzednią, w wypro-
wadzeniu tych związków bardzo ważny rezultat,
a mianowicie: gdy źródło ciepła C_1 o tempera-
turze T_1 oddieramy ciepło Q_1 , nie możemy
przy pomocy najlepszej nawet pod względem te-
chnicznym wykonanej maszyny - wykonującej
odwracalny proces Carnot'a - cały ilość
 Q_1 zamienić w mechaniczną pracę. Lecz to
w samej naturze zjawisk termodynamicznych,

że część ciepła, a mianowicie Q_2 musi być jak-
ko charakteru mechanicznego przyrodnie oddaną chłodnicy
[a zatem muszą przy każdym zamkniętym proce-
sie istnieć - obok czynnika pracującego - dwa cia-
ła i to od którego czynnik pracujący odbiera
ciepło (źródło ciepła) i to któremu oddaje ciepło
(chłodnica)] przyjem $Q_2 = \frac{Q_1}{T_1} \cdot T_2$; reszta dopiero
 $Q_1 - Q_2$ może być całkowicie według I zasady
zamieniona w pracę $II = Q_1 - Q_2 = \eta \cdot Q_1$.

Ponieważ zaś jak już zaznaczyliśmy wykaże-
my, że wydajność odwracalnego procesu Carnot'a
jest większą niżeli nieodwracalnego, że między
końcowemi temperaturami T_1 i T_2 wydajność
odwracalnego procesu Carnot'a jest większą a
niżeli wydajność każdego innego odwracalnego
procesu przeto konajmniej musi zostać oddana
chłodnicy powyższa ilość ciepła $Q_2 = \frac{Q_1}{T_1} \cdot T_2$.
W rzeczywistości ilość ta jest większą.

Czynnik pracujący pobrany w procesie odwra-
calnym przy stałej temperaturze T_1 ciepło Q_1 od-
dał zaś Q_2 przy stałej temperaturze T_2 ; powia-
dany, że czynnik pracujący zyskał entropję $\frac{Q_1}{T_1}$

Stracił zaś $\frac{Q_2}{T_2}$, zmiana ładunku entropji jak wynika z powyższego przy odwracalnym procesie Carnotta jest zatem $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Zmiana entropji czynnika pracującego w dowolnym odwracalnym procesie.

Ale nie tylko w tym szczególnym przypadku zmian entropji jest zerem; Wykazujemy że w każdym innym odwracalnym procesie zamkniętym $\sum \frac{dQ}{T} = 0$, przyczem dQ należy brać ze znakiem + lub - zależnie od tego czy czynnik pracujący ciepło uzyskuje czy też traci.

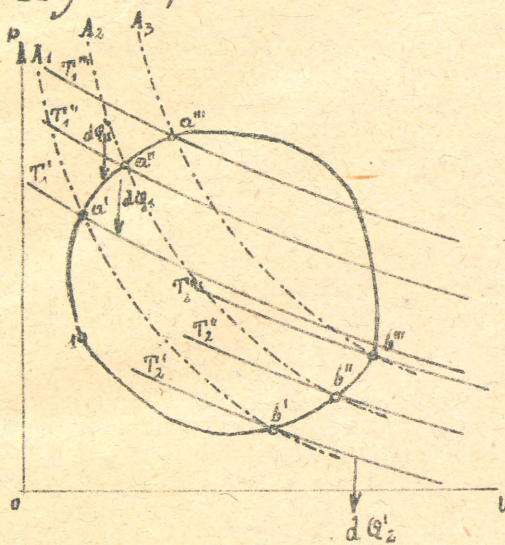
Aby to udowodnić przyjmijmy, że ciało wykonuje dowolny proces odwracalny, który w układzie (p, v) przedstawiony jest jako zamknięta krzywa.

(Rys 18.) Załazmy to, że czynnik pracujący wycofany ze stanu (1) przebiegł szereg różnych stanów prężności-temperatury drogą odwracalną i wrócił do stanu (1) przyczem pobrał po drodze ciepło od źródeł cieplejszych, część oddał zimniejszym, reszta zaś $Q_1 - Q_2$ zamieniła się w pracę L , która co do wielkości jest proporcjonalną do powierzchni zamkniętej pętli krzywa. Temperatury źródeł (ciepłych)

chodząc) różnią się w całym procesie dowolnie mało od temperatur czynnika pracującego.

Aby wykazać, że $\sum \frac{dQ}{T} = 0$ poprowadzimy szereg

Ryc 18.



krzywych adiabatycznych $A_1, A_2, \dots$ dowolnie blisko siebie, które przecinają nasz diagram w punktach $a' a'' \dots b' b'' \dots$

Przez te punkty wykreślimy izotermy $a'a'', b'b'' \dots$ a otrzymamy szereg elementarnych procesów Carnot'a ($a'a'' b'b'' \dots$)

które po kolei przebiega czynnik pracujący, próbując w ciągu nich względnie oddając dowolnie małe (zależnie od tego jak blisko poprowadziliśmy adiabaty) ilości ciepła dQ_1, dQ_2 wzdłuż izoterm $a'a'', b'b'' \dots$. Do każdego elementarnego procesu

Carnot'a odnoszą się powyżej wyprowadzone związki $\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \dots$ a zatem przez dodanie takich związków otrzymujemy także dla całego zamkniętego procesu $\sum_{a'a''} \frac{dQ_1}{T_1} - \sum_{b'b''} \frac{dQ_2}{T_2} = 0$

Ciepło dQ' pobrane zostało wzdłuż izoterm $a'c'$...
a zatem wzdłuż cyklicznej drogi $a'c'a'$

Trzeba więc jeszcze wykazać, że można wyrazić $\frac{dQ'}{T'}$ zastąpić przez analogiczne wyrażenie ale
wzięte wzdłuż rzeczywistej drogi odwrotnej $a'a'$...

Oto dowód: Proces $a'c'$ $a'a'$ można uważać za
proces zamknięty odwrotny (ale nie Carnot'a)
który rozbić można na składowe procesy wzdłuż
izoterm $a'c'$, adjabaty $c'a'$ i wzdłuż rzeczywistej
drogi $a'a'$ tak, że $\sum \frac{dQ}{T}$ wzdłuż takiej
krywej zamkniętej można rozłożyć na trzy części
a mianowicie: $0 = \sum \frac{dQ}{T} = \sum_{a'c'} \frac{dQ'}{T'} + \sum_{c'a'} \frac{dQ}{T} + \sum_{a'a'} \frac{dQ}{T}$
przyjemnie się spodziewać wypaść odpadek bo wzdłuż
adjabaty $c'a'$ ciepła nie pobiera ani nie
oddaje. Zamiast temperatury zmiennej wzdłuż
 $a'a'$ podstawimy średnią T_s i wyjdzie nam
prosto tak samo jak poprzednio $0 = \sum_{a'c'} \frac{dQ'}{T'} + \sum_{c'a'} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_s} \sum dQ$
jeśli przez $\sum dQ$ oznaczymy całkowitą ilość ciepła
pobraną w tym zamkniętym procesie. Ale według
I zasady w procesie zamkniętym ciepło całkowite
zamienia się w pracę mechaniczną prosto
to $\sum dQ = - \frac{1}{J} \sum dL = - \frac{1}{J} \sum_{a'c'a'} \Delta$ dlatego praca

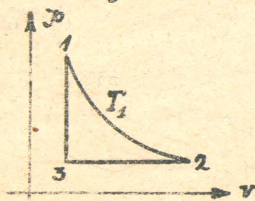
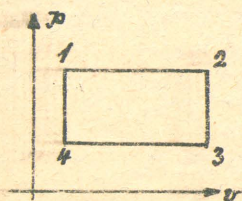
równa się powierzchni (trójkąta $a'l'a''$) otoczonej krzywą. Gdy odstęp adyabatycznych krzywych dąży do 0, wtedy suma małych trójkątów $a'l'a''$ jako mała część drugiego wykreślnika, czworoboku $a'l'b'b''$ dąży do 0, zatem $C = \sum_{a'l''} \frac{dQ_1}{T_1} + \sum_{a''l'} \frac{dQ_1}{T_1} = 0$ a stąd wynika $\sum_{a'l''} \frac{dQ_1}{T_1} = - \sum_{a''l'} \frac{dQ_1}{T_1} = + \sum_{l'a''} \frac{dQ_1}{T_1}$;

Przekształcając więc wyrażenie $\frac{dQ_1}{T_1}$ względem izoterm $l'l''$, można zastąpić przez $\frac{dQ_1}{T_1}$ względem krzywej $a'a''$ - czyli ostatecznie:

$$\sum_{a'a''} \frac{dQ_1}{T_1} - \sum_{b'b''} \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$
 co można także napisać krócej, jeśli będziemy pamiętać o znakach ciepła pobranego i oddanego $\sum \frac{dQ}{T} = 0$ lub w granicy, gdy krzywa przechodzi w zmienną się będzie w sposób ciągły $\int \frac{dQ}{T} = 0$

Nie trudno na liczących przykładach przekonać się, że równanie to sprawdza się.

Rzeczy 19a, 19b, 19c, dają tematy do przekonań.

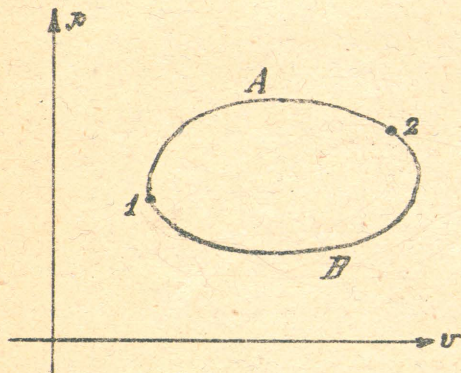


namia się, że zawsze jest dla odwracalnych procesów $\int \frac{dQ}{T} = 0$

Definicja entropji.

Poumyślmy sobie proces odwracalny zamknięty przedstawiony krzywą (1 A 2 B 1) [Ryc 20]. Dla niego

Ryc 20.



$\int \frac{dQ}{T} = 0$ co możemy także zapisać:

$$\int_{1A}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2B}^1 \frac{dQ}{T} = 0 \text{ czyli}$$

$$\int_{1A}^2 \frac{dQ}{T} = - \int_{2B}^1 \frac{dQ}{T} = + \int_{1B}^2 \frac{dQ}{T}$$

Gdy ciało podczas odwracalnego procesu termodynamicznego

zyskuje ciepło dQ przy stałej temperaturze T powiadaemy kiółko, że ciało zyskało entropję $dS = \frac{dQ}{T}$, przeciwnie ciało straciło entropję $dS = \frac{dQ}{T}$ gdy oddało ciepło dQ przy stałej temperaturze.

Z powyższego równania $\int \frac{dQ}{T} = 0$ wynika 1). że przy dowolnym odwracalnym, zamkniętym procesie zmiana entropji jest zerem, zysk na entropji równa się jej stracie, 2). że zmiana entropji od stanu (1)

do (2) jest zupełnie niezależną od drogi, po której przebiega proces, bo $\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

A jeśli tak jest, jeśli pośrednie stany nie wpływają na zmianę entropji, to ona w stanie (2) od tych pośrednich stanów nie może być różnista, lecz tylko od samego stanu (1). Entropja jest więc funkcją stanu ciała, jest własnością ciała w pewnym stanie, tak jak własnością stanu ciała jest energia wewnętrzna, temperatura.

Mozemy teraz zdefiniować entropję w ten sposób sformułować: Każdemu stanowi ciała przypisujemy pewną własność S (funkcję) którą nazywamy entropją. Jeśli wielkość jej w stanie (1) nazywamy przez S_1 , matematycznie obliczymy entropję w stanie (2) $S_2 = S_1 + \int_A^B \frac{dQ}{T}$ przyjemny proces termodynamiczny między stanami (1) a (2) zachodzący musi być odwracalny.

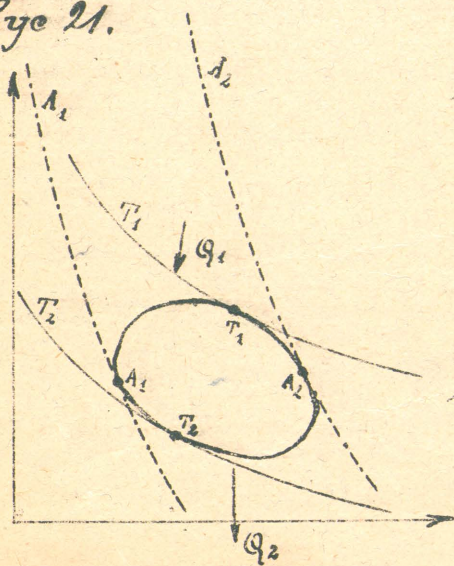
Gdy tylko elementarne ilości ciepła wchodzi, to grz, wtedy to pojęcie przybiera kształt $dS = \frac{dQ}{T}$, i jest jakościowym wyrażeniem II zasady podobnie jak $dU = dQ + \frac{dL}{T}$ jest jakościowym wyrażeniem I zasady.

Oba te sformułowania postawione na przebiegu termodynamiki pozwalają poszczególnym zjawiskom termodynamicznym opisać.

Teraz przystąpimy do szczegółowego omówienia tej nowej własności ciała, mianowicie entropji. Podowodnimy jeszcze, że wydajność η odwracalnego procesu Carnot'a między temperaturami T_1 i T_2 jest większą, aniżeli wydajność η' każdego innego odwracalnego zamkniętego procesu między temi krańcowymi temperaturami, aniżeli wydajność η'' każdego nieodwracalnego procesu między T_1 i T_2 .

Dowolny proces odwracalny może się odbywać według krzywej zamkniętej w układzie (p, v) [Ryc. 21]

Ryc. 21.



przyjemnym najniższą i najwyższą temperaturą w tym procesie odpowiada funkcjom T_1 i T_2 .

Poprowadzimy przez nie izotermę, a przez tego dwie adiabaty A_1 i A_2 styknie do tej krzywej zamkniętej a otrzymamy

diagram procesu Carnot'a odbywającego się między temperaturami T_1 i T_2 . Wydajność procesu Carnot'a jest $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Dla procesu dowolnego jest jak widzieliśmy $\int \frac{dQ}{T} = 0$. Cykli rozbijając to sumowanie na dwie części $\int_{A_1, T_1, A_2} \frac{dQ}{T} + \int_{A_2, T_2, A_1} \frac{dQ}{T} = 0$ lub $\int_{A_1, T_1, A_2} \frac{dQ}{T} = - \int_{A_2, T_2, A_1} \frac{dQ}{T}$; pamiętając o tem, że ciepło pobrane

wzdłuż A_2, T_2, A_1 opatrzyć należy znakiem -, możemy napisać dla bezwzględnej wartości ciepła pobranego i oddanego $\int_{A_1, T_1, A_2} \frac{dQ}{T} = \int_{A_2, T_2, A_1} \frac{dQ}{T}$. Wstawmy po lewej stronie w każdym składniku za T wartość naj-
większą, T_1 , po prawej zaś wartość najmniejszą, T_2 i wyjdziemy przed całą wielkość T_1 i T_2 a otrzymamy nierówność

$$\frac{1}{T_1} \int_{A_1, T_1, A_2} dQ < \frac{1}{T_2} \int_{A_2, T_2, A_1} dQ \quad \text{a ponieważ}$$

$\int_{A_1, T_1, A_2} dQ = Q_1'$ jest ciepłem pobranem w procesie odwracalnym wzdłuż drogi A_1, T_1, A_2 zaś $\int_{A_2, T_2, A_1} dQ = Q_2'$ jest ciepłem oddanem po drodze A_2, T_2, A_1 , przeto:

$$\frac{Q_1'}{T_1} < \frac{Q_2'}{T_2} \quad \text{czyli} \quad \frac{T_2}{T_1} < \frac{Q_2'}{Q_1'} \quad \text{albo}$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} \quad \text{a dalej} \quad \frac{T_1 - T_2}{T_1} > \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}$$

przeto ostatecznie $\eta > \eta'$

6). Odwracalny proces Carnot'a przemieni się w nie-
odwracalny (taki w rzeczywistości w przyrodzie odbywa
się) jeśli tylko jeden z procesów pośrednich będzie
nieodwracalny. Nastąpi to wtedy, gdy temperatury ciep-
nika pracującego T_1' , T_2' różnić się będą o skończo-
ną wielkość od temperatur źródeł T_1 i T_2 . Jeśli mi-
ędzy źródło T_1 i chłodziwą T_2 pomysłimy sobie wsta-
wione źródło $T_1' < T_1$ i chłodziwą $T_2' > T_2$ i dalej
pomysłimy sobie, że ciało wykonuje odwracalny pro-
ces zamknięty między temperaturami T_1' , T_2' to wyde-
janie jest $\eta' = \frac{T_1' - T_2'}{T_1'}$. A ponieważ $T_1' < T_1$ zaś
 $T_2' > T_2$ przeto dzieląc stronami te nierówności przy-
mamy: $\frac{T_2'}{T_1'} > \frac{T_2}{T_1}$ czyli $1 - \frac{T_2'}{T_1'} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$ a więc
ostatecznie $\eta' < \eta$.

Obliczenie entropji.

a) idealnego gazu.

Znamy równanie charakterystyczne idealnego gazu,
potrafimy więc obliczyć łatwo entropję S tego gazu odpo-
wiedającego stanowi (v , p , T) jeśli entropję dla p_0 tahu-
 $T = 273^\circ$ przyjmujemy $S_0 = 0$. Jest $dS = \frac{dQ}{T}$ a ponieważ
według Iszej zasady $dQ = dU - \frac{dL}{J} = C_v dT + \frac{p dv}{J}$ (także

dać, że dostarczone ciepło idzie na zwiększenie wewnętrznej energii, a części na wykonanie pracy) przeto $dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p dv}{T}$, z równania $p v = RT$ obliczymy $p = \frac{RT}{v}$ i otrzymujemy $dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{T} \frac{dv}{v}$; całkując to równanie od stanu początkowego $(p_0, v_0, T = 273^\circ)$ do końcowego (p, v, T) otrzymamy: $S = C_v \int \frac{dT}{T} + \frac{R}{T} \int \frac{dv}{v} = C_v \lg \frac{T}{273} + \frac{R}{T} \lg \frac{v}{v_0}$. Gdy tutaj wstawimy odpowiednie wartości np. dla wodoru zbliżonego do gazu idealnego $C_v = 2.48$, $\frac{R}{T} = 4.206$, $v_0 = 0.0896$, otrzymamy z tą samą wartością entropji w porównaniu z entropją $S_0 = 0$ 1 kg w temperaturze 0° przy ciśnieniu 1 atmosfery.

b). Pary wodnej.

Powinno być bardzo pożytecznym wynikiem poprzedzającym w technice jest para wodna, dla tego obliczymy także jej entropję. Jako stan początkowy przyjmujemy stan wody przy temperaturze $T = 273^\circ$ i w tej temperaturze jej entropja wiek będzie równa 0; entropja wody temperaturze wrzenia T jest $S_w = \int_{273}^T \frac{dc}{T} = \int_{273}^T \frac{c dT}{T}$ gdzie c jest ciepłem właściwym wody i może być uważane za stałe $c = 1$ (Temperatura parowania wody jest tak mała, że do 0

a zatem i praca $dI = 0$).

Jest więc $S_w = \lg \frac{T}{273}$

Jeszcze łatwiej obliczyć zmiany entropji, gdy ciecz paruje przy stałej presji, dlatego bo temperatura parowania pozostaje niezmienną. Jeśli ciepło parowania, które zależy od temperatury, oznaczymy na-
my przez r to ono da się, jak wykazały pomiary, przedstawić wzorem empirycznym $r = 796.2 - 0.695 T$
(Np. dla $T = 273^\circ$ jest $r = 796.2 - 0.695 \cdot 273 = 796.2 - 190.2 = 606$,
dla $T = 373^\circ = 273^\circ + 100^\circ$, $r = 537$ itd).

Entropja 1 kg pary o temperaturze T względem wody o tej samej temperaturze jest więc $S_p = \frac{r}{T} =$
 $= \frac{796.2}{T} - 0.695$. Obliczenie więc entropja 1 kg pary nasyconej o temperaturze T względem wody o tem-
peraturze $T_0 = 273$ jest $S_{pw} = S_w + S_p = \lg \frac{T}{273} + \frac{796.2}{T} - 0.695$
(zasada, $\lg$ jest linb.)

Podstawiając wartości na T otrzymamy tablicę, A.) W ten sposób oblicza się bardzo prosto w każdej tablicy termodynamicznej w których obok entropji podaje się takie inne własności pa-
ry jak presja, objętość, temperaturę, ciepło paro-
wania odpowiadające poszczególnym stopniom. D.

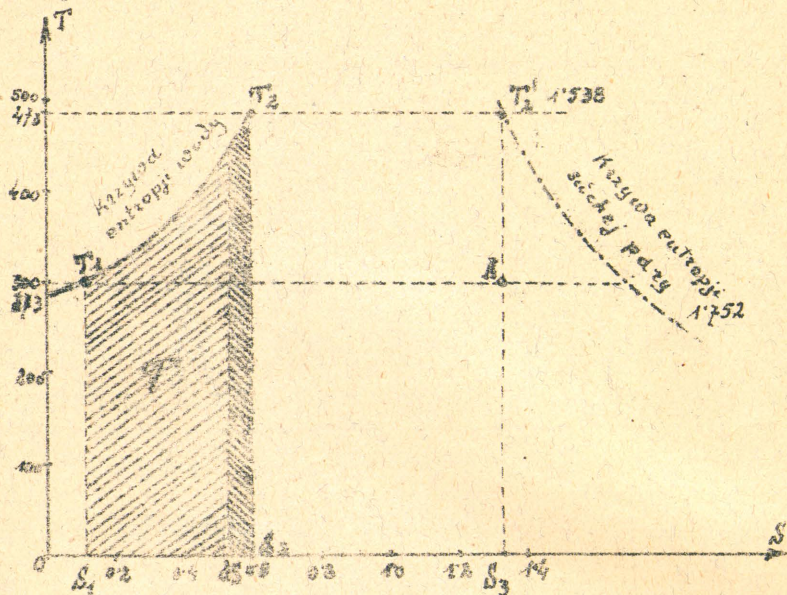
Tabliczka A)

T	$\frac{T}{273}$	$S_m \cdot \lg \frac{T}{273}$	r	$S_p = \frac{r}{T}$	$S_{pm} = S_m + S_p$
100°	$\frac{373}{273} = 1.367$	0.312	537	$\frac{537}{273} = 1.940$	1.752
120°	$\frac{393}{273} = 1.436$	0.364	523	$\frac{523}{273} = 1.911$	1.695
140°	$\frac{413}{273} = 1.510$	0.414	509	$\frac{509}{273} = 1.863$	1.647
160°	$\frac{433}{273} = 1.586$	0.461	481	$\frac{481}{273} = 1.761$	1.659
180°	$\frac{453}{273} = 1.660$	0.506	495	$\frac{495}{273} = 1.811$	1.605
200°	$\frac{473}{273} = 1.730$	0.550	468	$\frac{468}{273} = 1.713$	1.538

Graficzne przedstawienie entropji.

Entropję przedstawia się zwykle, dla lepszego przeglądu graficznego w odpowiednich tablicach. Jakości układu współrzędnych przyjmujemy najwyżej entropję S i temperaturę T a wtedy poszczególne stany (S, T) odpowiadają określone punkty, których ciąg daje linię krzywą $S = f(T)$. Diagram na stronie 22., daje krzywą entropji wody i pary suchej (to znaczy pary, która w nieobciążeniu wody jest nasycona). Ten układ (S, T) ma dlatego wielkie znaczenie praktyczne, bo w nim ciepło Q dostarczone ciału da się przedstawić przez powiększenie.

Ryc. 22.



Ponieważ bowiem $dS = \frac{dQ}{T}$ przeto ciepło $dQ = TdS$ daje się przez całkowanie element powiększenia, a $Q = \int TdS$ przez powiększenia zawartą między dwiema entropjami, osią odciętych i daniecia przedyskutować w punktach (1) i (2). Diagram procesu termodynamicznego w układzie $S-T$ nazywamy się diagramem ciepła, w przeciwieństwie do diagramu pracy w układzie $p-v$, w którym odpowiednie powiększenia przedstawia pracę.

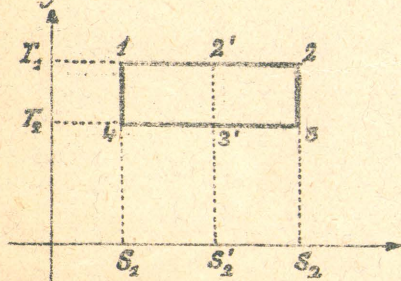
W powyższym diagramie bardzo wyrażenie i zrozumiale przedstawia się rozdziałanie mieszaniny parow-

wój. Woda ogrzana od pewnej temperatury T_1 np. $27^\circ + 273^\circ = 300^\circ$ zwiększa ze wzrostem temperatury swojej entropję aż do odpowiedniej temperatury wrzenia T_2 . Ciepło dostarczone wodzie mierzy się polem $S_1 T_1 T_2 S_2$. Od tej chwili nastaje wzrost temperatury, ale entropja posługuje wzrostem ciepła dostarczonego, (diagramem jego jest prostokąt $S_2 T_2 T_2' S_3$ aż do punktu T_2' , gdy cała ilość wody zamieni się w parę nasyconą.) Teraz można różnie postąpić: albo dostarczając dalej ciepła parze przegrzać ją, albo też karać jej się rozszerzać wodniar krzywej entropji przechodzącej przez T_2' albo np. karać jej się rozszerzać adjabatycznie tzn. wodniar prostej $T_2' S_3$ równoległej do osi T , bo przy adjabatycznym rozszerzaniu się ciepło $dQ = 0$, a zatem entropja pozostaje stałą. Przytem adjabatycznym rozprężaniem się para wykonuje pracę i obniża swoją temperaturę, przesuwamy się więc w dół po prostej $T_2' S_3$. Aby wrzenie może wrócić do stanu początkowego T_1 musi para izotermicznie wodniar linii AT_1 - dawać ciepło $Q_2 = S_3 AT_1 S_1 = T_1 (S_3 - S_1)$ w rezultacie więc tylko ciepło zużyte na podgrzanie,

$T_1 T_2 T_2' A$ zmienia się w mechaniczną pracę. Wydajność maszyny mierzy się stosunkiem tej powierzchni do tej całkowitej $\eta = \frac{T_1 T_2 T_2' A}{S_1 T_1 T_2 T_2' S_2}$ i jest ona tem większą, im większą jest różnica temperatur $T_2 - T_1$. Przemianem więc jest dążyć do podnoszenia temperatury wrotem (T_2) w maszynach parowych, aby zwiększyć powierzchnię $T_1 T_2 T_2' A$, a tem samem wydajność.

W układzie (ST) niektóre procesy termodynamiczne przedstawiają się znacznie prostiej niżeli w układzie (p, v). N.p. obracanie procesu izotermicznego jest linią prostą równoległą do osi S , adyabatycznego zaś prosta równoległa do osi T . (Rys 23). Wskutek tego obracanie procesu Carnot'a w tym układzie jest prostokąt (1234), którego powierzchnia jest miarą ciepła zamienionego

Rys 23.



w pracę. Wydajność $\eta = \frac{(1234)}{(12S_2S_1)} = \frac{(1'2'3'4)}{(1'2'S_2'S_1)}$ jest jak widac, niezależna od ciepła pobranego, między stałymi temperaturami źródła.

Zmiana entropji systemu ciał.

Poprzednie rozważania odnosiły się do entropji jednego ciała, a mianowicie cywilizacji pracującego. Ale proces termodynamiczny nie może odbywać się w próżni, źródła i chłodnica i one tworzą system termodynamiczny, w którym następuje zmiana entropji. Jak zmienia się entropja w takim systemie?

a). Zmiana entropji systemu ciał w odwracalnym procesie.

Bardzo łatwo obliczyć tę zmianę w odwracalnym procesie. Różnica temperatur między źródłem i chłodnicą, a cywilizacją pracującą jest dość małą, a z drugiej strony ciepło, które wykupuje lub traci cywilizacja pracująca, traci źródło, porównując wykupuje chłodnicę. A ponieważ dla cywilizacji pracującej jest $\int \frac{dQ}{T} = 0$, przeto jeśli za dQ i T odwołujemy się do cywilizacji pracującej podstawimy odpowiednio wielkości odwołujące się do źródła i chłodnicy, otrzymujemy również $\int \frac{dQ'}{T'} = 0$ przy czym jednak T' , dQ' odwołują się obecnie do źródła i chłodnicy. W takim systemie po ukonieczonym procesie cywilizacja wróci do początkowego stanu, źródła

straciły ciepło, chłodziwe odryskały część pracy wewnątrz temperaturze, ale: $\int_0^{\infty} \frac{dQ}{T} = 0$ czyli:

zmiana całkowitej entropji systemu ciał w zamkniętym odwracalnym procesie jest zerem.

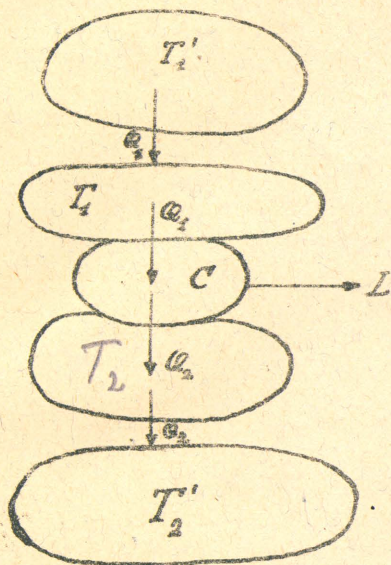
b) Zmiana entropji systemu ciał w zamkniętym nieodwracalnym procesie.

Tworzy się tu proces w zamkniętym nieodwracalnym procesie. Proces taki może występować, gdy temperatura zewnętrzna pracującego będzie o skończoną wielkość większą od temperatury źródła, a większą od temperatury chłodziwa.

Proces, który zajdzie możemy sobie w ten sposób wyobrazić: (Ryc. 23) Ze źródła T_1 przejdzie do źródła T_2 ciepło Q_1 . Między T_1 i T_2 odbywa się praca. Ciepło Q_2 oddane zostanie chłodziwu T_2 której temperatura jest o T_2 o skończoną wielkość większą. Ciepło, które stworzy praca pracujący od źródła, a więc ciepło stracone przez źródło ma być proporcjonalne do

ciepła oddane przez cyfryk pracujący, a zatem
pobrane przez chłodnicę, ma znak — .

Ryc 23.a.



Zdajemy sobie najcięższą sprawę,
z tego jaki znak ma wyra-
żenie $A = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$; Treba

wziąć pod uwagę, mityłko to,
że $T_1' > T_2'$ ale snadto po-
wysięż wzorek $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Odejmujemy oba równania,
a otrzymamy $A = \frac{Q_1}{T_1'} - \frac{Q_1}{T_1} +$
 $+\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_2}{T_2'} = Q_1 \left[\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_1} \right] + Q_2 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2'} \right]$

Ponieważ $T_1' > T_1$, $T_2 > T_2'$
sprawo poprawienie $A = \frac{Q_1}{T_1'} - \frac{Q_2}{T_2'} \leq 0$

jest zawsze mniejsze od zera, a co najgorszy równo zero
gdy $T_1' = T_1$, $T_2' = T_2$.

Ala ponieważ poprzednio udowodniliśmy, że
dla dowolnego zamkniętego odwracalnego procesu
jest $\int \frac{dQ}{T} = 0$, sprawo możemy powypisze twierdze-
nie "uogólnić" dla dowolnego zamkniętego procesu
nieodwracalnego i powiadzić:

Gdy w zamkniętym procesie termodynamii-
cznym przez $+dQ_1$ odczytujemy elementarne cie-

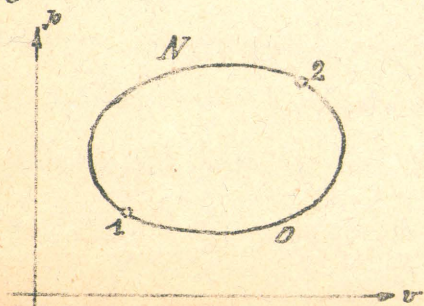
pło oddane czynnikowi pracującemu przez źródło
 ciepła o temperaturze T_1' a przez dQ_2' elementar-
 ne ciepło pobrane od czynnika pracującego
 przez chłodnicę o temperaturze T_2' przytem
 proces jest nieodwracalny następnie wyrażenie

$$A = \int \frac{dQ_1'}{T_1'} - \int \frac{dQ_2'}{T_2'} \leq 0$$
 albo krócej, gdy dQ_2'
 odpowiadamy stosownie do umowy znakiem ujem-
 nym: $A = \int \frac{dQ_1'}{T_1'} \leq 0$

Pamiętaj o tem, że $\frac{dQ_1'}{T_1'}$ jest zmianą
 entropji, bo proces jest nieodwracalny.

Po tych przygotowaniach możemy ostatecznie
 zdefiniować funkcję, która odrazu pozwoli nam od-
 różnić stan początkowy (1) od końcowego (2), czy-
 li przepowiedzieć kierunek zjawiska termodyna-
 micznego między stanami (1) i (2). Pomysł ten
 sobie między (1) i (2) jakikolwiek proces (Ryc 24).

Ryc 24.,



odwracalny na drodze
 (1 0 2) i nieodwracalny
 na drodze (1 N 2), które
 razem dadzą proces zam-
 knięty nieodwracalny

(1N201). Dla takiego procesu jest według dopiero-
co wypowiedzianego twierdzenia

$$\int_{1,N}^2 \frac{dQ'}{T'} + \int_{2,0}^1 \frac{dQ}{T} \leq 0 \text{ a ponieważ}$$

$\int_{2,0}^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$ jest zmianą entropji na
drodze $2,0$ odwracalnej 201 jeżeli powyższą nie-
równość możemy napisać

$$\int_{1,N}^2 \frac{dQ'}{T'} + S_1 - S_2 \leq 0 \text{ albo } S_2 - S_1 \geq \int_{1,N}^2 \frac{dQ'}{T'}$$

Specjalny bardzo ważny przypadek zachodzi
wtedy, gdy $dQ' = 0$, tzn. gdy mamy wymianę
ciepła między systemem a otoczeniem. Gdy sy-
stem jest termicznie izolowany wtedy $S_2 - S_1 \geq 0$
czyli $S_2 \geq S_1$, co wystawimy tak:

W systemie ciał termicznie izolowanym od
otoczenia entropja przy wszelkich zjawiskach
między ciałami zachodziących rośnie.

Aby więc rozstrzygnąć, który z dwóch stanów
systemu ciał należy uważać za początkowy, a
który za końcowy musimy obliczyć entropję
 $S_1 = \int_0^1 \frac{dQ}{T}$ i $S_2 = \int_0^2 \frac{dQ}{T}$ przytem proces od

dowolnego stanu (0) do (1) i od (0) do (2) musi być odwracalny. Jeśli okazać się, że $S_2 > S_1$ to proces odbywać się będzie od (1) do (2) jeśli $S_2 < S_1$ to proces ma kierunek przeciwny. Entropja S jest więc tą funkcją, która konstuuje o kierunku w przebiegu zjawiska termodynamicznego. Np. przy spadaniu ciała z pewnej wysokości na podstawę napewno nastąpi wzrost entropji, bo kosztem energii kinetycznej system uzyskuje ciepło Q a więc entropja rośnie, odwrócić przy podniesieniu się ciała w górę kosztem ciepła z otoczenia napewno entropja malełaby, bo systemowi ubyłoby ciepło. A powiem tylko pierwszy przypadek według powyższego prawa jest uogólniony, prosto określony jest temsamym kierunek zjawiska.

Gaz idealny ma przy większej objętości, większą entropję, jak to wynika ze wzoru $S = \frac{R}{T} \lg \frac{v}{v_0}$ gdy $v > v_0$ a $dT = 0$; wskutek tego gaz ma tendencję rozszerzania się.

Każda wogóle forma energii ma tendencję do przechodzenia w energję cieplną. Zjawia-

niem się bieżącym ciepła w izolowanym systemie
ciał wzrasta entropja, w myśl II giej zasady ter-
modynamiki wyrażonej w powyższem twierdze-
niu o wzroście entropji.

Kładę układ termodynamiczny można u-
wazać za układ termiczny izolowany, bo zawsze
można pobrać, które z układem wymienia
energję ciepłą, włączając do układu. Dlatego
Clausius, jeden z twórców termodynamiki,
wystawia powyższe twierdzenie o wzroście entro-
pji, takie krótko:

Entropja świata dąży do maximum.

Zestawmy jeszcze raz krótko wszystkie po-
najważniejsze w termodynamice.

Termodynamika zajmuje się badaniem pro-
cesów lub przemian termodynamicznych, które się
w ciałach odbywają. W ciągu procesu termody-
namicznego następuje wymiana energii cieplnej
lub mechanicznej między ciałami, wskutek czego
przechodzą one ze stanu początkowego (1) do koń-

owego (2) przez cały szereg pośrednich stanów. Jeśli pośredni stany przez które ciała przechodzą dowolnie mało różnią się od stanu stałego, wtedy nazywamy procesy prawie statycznymi. Należą one do grupy procesów odwracalnych, dlatego bo dowolnie małe zmiany w warunkach regulujących proces termodynamiczny np. temperatura lub ciśnienie sprawia, że proces odbywa się może to w jednym to w drugim kierunku przechodząc przez te same stany, przytem w obojem nie porostają żadne trwałe zmiany. Procesy odwracalne w termodynamice zachodzą wtedy gdy różnica temperatur dwóch ciał i przyskości dowolnie mało różnią się od siebie.

Gdy różnica temperatur lub przyskości jest skończoną wtedy między ciałami zachodzą procesy nieodwracalne.

Stan ciała jest określony przez pewne wielkości $p, v, T, U, S, \dots$. Jedne z nich dowolnie możemy obrać, a wtedy inne będą dane.

Pierwsze narzucający warunkiemu nie odwracalności, drugie są zależne. Najmniejszą ilością możliwych nieodwracalnych bo tylko jedna jest określony stan gazu. Noga, być niemni którekolwiek dwie z powyżej wymienionych. Na podstawie trzech równań między wymienionymi 5ma zmienieniu zachodzących, a wiadomości:

- 1). równania charakterystycznego $pV = RT$ (tylko dla idealnych gazów)
- 2). I szej zasady $dU = dQ + \frac{dI}{J}$ i
- 3). II szej zasady $dS = \frac{dQ}{T}$ można dostać trzy zależności

Jaako zmieniać nie odwracalność przynajmniej się wyrażają (p, v) układ pracy i (T, S) układ ciepły.

Różne formy energii dostarczone lub ujęte ciałem w procesie termodynamicznym są w stałym stosunku do siebie. Ta zależność między formą ciepłą a mechaniczną eksperymentalnie stwierdzona przez Joule'a znajduje swój wyraz w I szej zasadzie termodynamiki $dU = dQ + \frac{dI}{J}$. U mierzona się energia wewnętrzna ciała i zależy tylko od danego stanu ciała, a nie od procesu, które do tego stanu doprowadziły. Wskutek tego energia wewnętrzna jest własnością charakteryzującą ciało, której

znajomość jest konieczną w badaniach termodynamicznych. Absolutnej wartości energii U podać nie można, bo nie pomiaru, lecz tylko zmianę jej wartości przy przejściu ze stanu (1) do (2). Dla idealnego gazu $dU = C_v dT$. Gdy znamy wartość energii wewnętrznej potrafimy na podstawie I szej zasady i pomiaru charakterystycznego z trzech wielkości, a mianowicie: po pierwsze ze stanu (1), po wtóre ze stanu (2) i po trzeciej z doprowadzonej energii obliczyć jedną, gdy drugie dwie są dane.

Kierunek procesu termodynamicznego określa druga zasada, której wyrazem analitycznym $S_2 \geq S_1$ przyjem $dS = \frac{dQ}{T}$, a znak równości odnosi się do procesów odwracalnych, nierówności zaś do procesów nieodwracalnych.

Z drugiej zasady wynika dla zamkniętych procesów, że odwracalny proces Carnot'a między temperaturami T_1 i T_2 ma największą możliwą wydajność η , która zależy tylko i jedynie od temperatury źródła i chłodziwy $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.



