

Ludwik Pieńkowski

# Termodynamika od podstaw do syntezy amoniaku



WYDAWNICTWA AGH  
KRAKÓW 2023

Ludwik Pieńkowski

# Termodynamika od podstaw do syntezy amoniaku



WYDAWNICTWA AGH  
KRAKÓW 2023

Wydawnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

© Wydawnictwa AGH, Kraków 2023

ISBN 978-83-67427-38-8

e-ISBN 978-83-67427-23-4

Dyrektor Wydawnictw AGH: *Jan Sas*

Komitet Naukowy Wydawnictw AGH:

*Marek Gorgoń* (przewodniczący)

*Barbara Gąciarz*

*Elżbieta Pamuła*

*Bogdan Sapiński*

*Stanisław Stryczek*

*Tadeusz Telejko*

Afiliacja autora:

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Wydział Energetyki i Paliw AGH

al. Adama Mickiewicza 30

30-059 Kraków

Recenzenci:

*prof. dr hab. inż. Zbigniew Kąkol*

*prof. dr hab. inż. Jan Składzień*

Redakcja: *Kamila Zimnicka*

Skład komputerowy: *Munda Maciej Torz*

Projekt okładki i strony tytułowej: *Alicja Pronobis*

---

Wydawnictwa AGH

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. 12 617 32 28, 12 636 40 38

e-mail: [redakcja@wydawnictwoagh.pl](mailto:redakcja@wydawnictwoagh.pl)

[www.wydawnictwo.agh.edu.pl](http://www.wydawnictwo.agh.edu.pl)

---

*Mojej żonie Alicji*



# Spis treści

<b>I.</b>	<b>Wprowadzenie</b> .....	7
I.1.	Wymagania wstępne .....	7
I.2.	Prosty silnik tłokowy podnoszący żwir .....	7
I.2.1.	Wykonanie obliczeń dla prostego silnika tłokowego podnoszącego żwir .....	10
I.2.2.	Obliczenie sprawności silnika podnoszącego żwir .....	12
<b>II.</b>	<b>Entropia</b> .....	14
II.1.	$S$ – nowa wielkość charakteryzująca stan układu .....	14
II.2.	Zmiana entropii dla odwracalnego, równowagowego procesu izotermicznego .....	16
II.3.	Zmiana entropii gazu doskonałego dla dowolnego odwracalnego, równowagowego procesu .....	16
II.4.	Obraz cyklu w przestrzeni temperatura-entropia, $T$ - $S$ .....	19
<b>III.</b>	<b>Idealny silnik cieplny, czyli jaki?</b> .....	22
III.1.	Mikrosilnik Carnota pomiędzy dwoma zbiornikami ciepła .....	22
III.1.1.	Temperatura równowagi .....	23
III.1.2.	Analiza entropii .....	25
III.2.	Silnik Carnota – jedyny idealny silnik .....	27
<b>IV.</b>	<b>Idealne, odwracalne maszyny przepływowe</b> .....	28
IV.1.	Idealna turbina i sprężarka .....	28
IV.2.	Idealny kocioł i idealna chłodnica .....	31
IV.3.	Cykl Braytona: kocioł, turbina, chłodnica i sprężarka .....	33
IV.4.	Entalpia w nieodwracalnym procesie Joule’a–Thomsona (JT) .....	34
IV.5.	Gaz doskonały i gazy rzeczywiste w doświadczeniu JT .....	36
IV.6.	Paradoks w schładzaniu się gazu doskonałego .....	36
IV.7.	Rozwiązanie paradoksu w schładzaniu się gazu doskonałego .....	37
<b>V.</b>	<b>Termodynamika ogniwa paliwowego</b> .....	39
V.1.	Spalanie wodoru w tlenie w przepływowej komorze spalania .....	39
V.2.	Odwracalna reakcja wodoru z tlenem w przepływowej komorze reakcji	41
V.3.	Ogniwo paliwowe .....	42
<b>VI.</b>	<b>Warunek spontanicznego przebiegu reakcji chemicznej</b> .....	44
<b>VII.</b>	<b>Synteza amoniaku</b> .....	45
<b>VIII.</b>	<b>Zakończenie</b> .....	51



# I. Wprowadzenie

Praktyka dydaktyczna na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej pokazała, że warto, aby studenci na początku studiów pogłębili zrozumienie drugiej zasady termodynamiki, nauczyli efektywnie posługiwać się takimi pojęciami, jak entropia, entalpia i entalpia swobodna. Niniejsza publikacja poszerza zakres materiału z przedmiotu fizyka II wykładanego na pierwszym roku studiów na uczelniach technicznych, daje wprowadzenie do termodynamiki maszyn przepływowych, takich jak turbina i kocioł, oraz termodynamiki chemicznej na przykładzie termodynamicznego opisu ogniwa paliwowego i syntezy cząsteczki amoniaku.

## I.1. Wymagania wstępne

Przydatna jest znajomość podstaw termodynamiki, pierwszej zasady termodynamiki i własności gazu doskonałego w zakresie wymaganym na maturze z fizyki. Zagadnienia te są wyłożone w akademickich podręcznikach dla studentów pierwszego roku do przedmiotu fizyka II, w tym podręczniku *Fizyka dla szkół wyższych. Tom 2*<sup>1</sup> (cz. 1: *Termodynamika*).

Najważniejsze jest opanowanie materiału z trzech pierwszych rozdziałów, w których przedstawione są zagadnienia wstępne, własności gazu doskonałego i pierwsza zasada termodynamiki zapisana w konwencji  $\Delta U = Q - W$ , gdzie  $W$  jest pracą wykonaną przez układ. Do właściwego zrozumienia prezentowanych zagadnień ważne jest również opanowanie chemii na poziomie podstawowym.

## I.2. Prosty silnik tłokowy podnoszący żwir

Po opanowaniu podstaw można przystąpić do opisu prostego silnika tłokowego, w którym gaz doskonały jest zamknięty w cylindrze z ruchomym, nieważkim tłokiem, poruszającym się bez oporów. Cylinder i tłok mają zerową masę, zerową pojemność cieplną, nie podlegają odkształceniom, a gaz w cylindrze jest idealnie izolowany termicznie od otoczenia. Konstrukcja silnika pozwala zarówno podgrzewać, jak i chłodzić zawarty w nim gaz. Ustawiając silnik pionowo, można go wykorzystać do podniesienia użytecznej masy na zadaną wysokość. Wybrano żwir ze względu na to, aby załadunek i rozładunek użytecznej masy

---

<sup>1</sup> *Fizyka dla szkół wyższych. Tom 2*, Katalyst Education, OpenStax. Pobierz za darmo ze strony <https://openstax.org/details/books/fizyka-dla-szkół-wyższych-tom-2-polska> [dostęp: 15.11.2022]

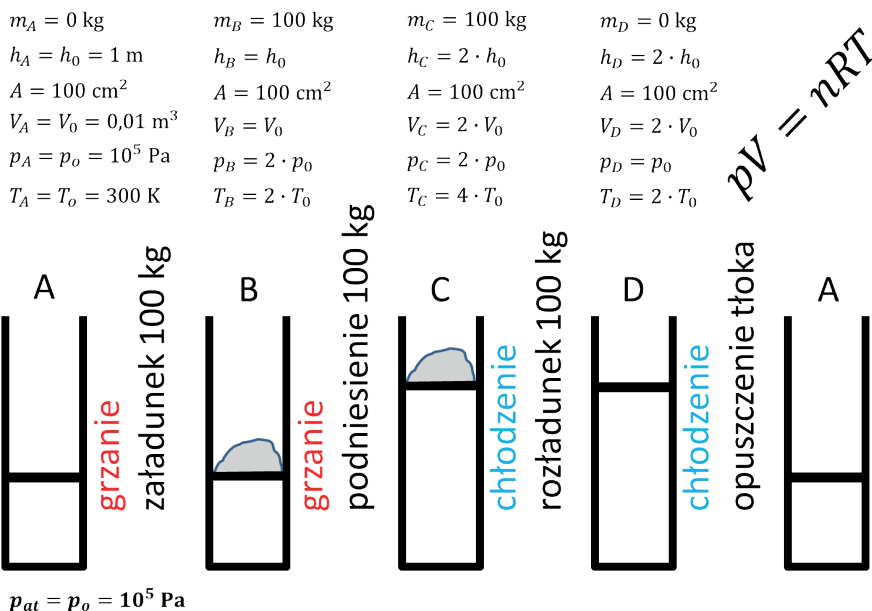


odbywał się kamyczek po kamyczku, by w każdej chwili panowały warunki zbliżone do stanu równowagi.

W skrócie opisany silnik to idealny cylinder z ruchomym tłokiem, w którym zamknięto pewną ilość jednoatomowego gazu doskonałego i wiadomo, że w początkowym położeniu tłoka, w punkcie A pokazanym z lewej strony na rysunku I.1 parametry gazu są następujące:

$$p_A = p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, \quad V_A = 10 \text{ dm}^3 = 0,01 \text{ m}^3, \quad T_A = 300 \text{ K}.$$

W kolejnych charakterystycznych punktach pracy silnika, B, C, D, parametry gazu, położenie tłoka i jego obciążenie żwirem są takie, jak pokazano na rysunku I.1.



Rysunek I.1. Prosty silnik tłokowy podnoszący żwir

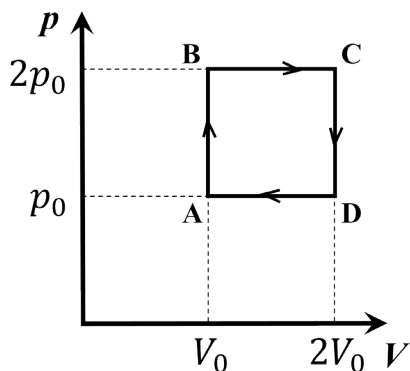
Pomiędzy kolejnymi położeniami tłoka zachodzą procesy zaczynające się od grzania gazu i załadunku żwiru z zachowaniem stałej objętości (izochoryczny proces AB). W kolejnych procesach kontynuowane jest ogrzewanie gazu w celu podniesienia obciążonego tłoka na zadaną wysokość (izobaryczny proces BC), rozładowanie żwiru na zadanej wysokości przy równoczesnym chłodzeniu gazu (izochoryczny proces CD) i dalsze chłodzenie gazu prowadzące do *wepchnięcia* tłoka przez ciśnienie atmosferyczne na początkową wysokość (izobaryczny proces DA). Zakłada się, że w każdym punkcie cyklu, czyli zarówno w punktach A, B, C, D, jak i w każdym punkcie pośrednim, spełniony jest warunek równowagi termodynamicznej, czyli w szczególności gaz w cylindrze zawsze ma dobrze określoną temperaturę, której wartość jest taka sama w całej objętości. Dalej zakłada się, że wszystkie procesy zachodzą w sposób równowagowy<sup>2</sup>, czyli w każdej chwili wypadkowa siła działająca na tłok wynosi

<sup>2</sup> W cytowanym podręczniku proces taki nazywany jest kwazistatycznym.

zero. Taki statyczny, równowagowy obraz stoi w sprzeczności z intuicyjnie postrzeganą dynamiczną pracą silnika. Z całą pewnością trudno odrzucić takie intuicyjne wyobrażenie pracy silnika, ale jest to konieczne dla opanowania dalszego materiału. Można w tym celu wyobrazić sobie, że tłok w silniku porusza się bardzo powoli i że załadunek i rozładunek żwiru też przebiegają bardzo wolno. Warto jednak dodać, że obraz powolnej pracy silnika będzie pomocny jedynie na obecnym, czyli początkowym etapie zgłębiania wiedzy o termodynamice.

Zakłada się również, że przedstawiony silnik może pracować w obu kierunkach – jest maszyną odwracalną. Na początku przyjmijmy robocze, intuicyjne założenie, że odwracalność oznacza, że jeśli zostanie nakręcony film obrazujący cykl z podnoszeniem żwiru, to odtworzony od końca będzie opisywał silnik wykorzystany do opuszczenia żwiru. Jest to wyidealizowana sytuacja, gdyż zakłada zerowe opory ruchu tłoka oraz to, że warstwa usypanego na tłoku żwiru ma zerową wysokość. Niemniej wydaje się, że możliwe jest skonstruowanie rzeczywistego silnika, który będzie zbliżony do ideału, a film przedstawiający jego pracę puszczony od końca nie będzie raził ani śmieszył. Inaczej dzieje się w odniesieniu do procesów, które są w tak dużym stopniu nieodwracalne, że widać to gołym okiem. Na przykład, gdy samochód hamuje, to wiadomo, że rozgrzewają się jego tarcze hamulcowe. Film puszczony od tyłu pokaże rozpędzający się samochód i chłodzące się tarcze hamulcowe, co każdy uzna za coś śmiesznego i niemożliwego. Przykład ten dobrze ilustruje intuicyjne rozróżnienie procesów odwracalnych i nieodwracalnych, a w kolejnych rozdziałach niniejszej publikacji zostanie pokazane, w jaki sposób termodynamika pozwala na ilościowe ich rozróżnienie.

Procesy zachodzące w opisanym idealnym, odwracalnym silniku można nakreślić na wykresie w przestrzeni ciśnienie-objętość,  $p$ - $V$  (rys. I.2).



- AB – izochoryczne podgrzanie gazu do ciśnienia  $2p_0$
- BC – izobaryczne rozprężenie do objętości  $2V_0$
- CD – izochoryczne ochłodzenie do ciśnienia  $p_0$
- DA – izobaryczne sprężenie do objętości  $V_0$

**Rysunek I.2.** Cykl w przestrzeni  $p$ - $V$  prostego silnika tłokowego podnoszącego żwir

Kolejne kroki w opisie działania silnika polegają na wykonaniu obliczeń dla tego cyklu, umieszczeniu wyników w tabelach oraz obliczeniu sprawności silnika (cyklu).

### I.2.1. Wykonanie obliczeń dla prostego silnika tłokowego podnoszącego żwir

Opisując silnik, podano ciśnienie, temperaturę i objętość gazu w punkcie A. Znając równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)  $pV = nRT$ , można obliczyć liczbę moli gazu zgromadzonego w cylindrze. Dla wygody rachunkowej warto obliczyć iloczyn liczby moli i stałej gazowej:

$$nR = \frac{p_A V_A}{T_A} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^2} = \frac{10}{3} \text{ J/K} \quad (I.1)$$

Podstawiając dane liczbowe, należy pamiętać o odpowiednim przeliczeniu jednostek, gdyż w zadaniach często ciśnienie jest wyrażane w barach ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), objętości w decymetrach sześciennych ( $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ ), a temperatura w stopniach Celsjusza, a nie w kelwinach,  $T_K = T_C + 273,15$ .

Czynnikiem roboczym w silniku jest jednoatomowy gaz doskonały, którego molowe ciepło właściwe przy stałej objętości wynosi  $C_V = (3/2)R$ , a przy stałym ciśnieniu  $C_p = (5/2)R$ . Wartości liczbowe  $nC_V$  i  $nC_p$  odpowiednio wynoszą:

$$nC_V = nR \cdot \frac{3}{2} = 5 \text{ J/K} \quad nC_p = nR \cdot \frac{5}{2} = \frac{25}{3} \text{ J/K} \quad (I.2)$$

Ciśnienie w punktach B i C oraz w trakcie procesu BC jest sumą ciśnienia atmosferycznego i ciśnienia wynikającego z obciążenia tłoka o polu powierzchni  $A = 100 \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ m}^2$  żwirem o masie  $m = 100 \text{ kg}$ . Przyjmując wartość przyspieszenia ziemskiego  $g = 10 \text{ m/s}^2$ , dostaje się:

$$p_B = p_A + \frac{mg}{A} = 10^5 + \frac{10^2 \cdot 10}{10^{-2}} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (I.3)$$

Korzystając z podanych wartości i równania stanu gazu doskonałego (równania Clapeyrona), można sprawdzić poprawność danych zawartych w tabeli I.1 parametrów gazu w punktach A, B, C, D.

**Tabela I.1.**

Parametry pracy silnika podnoszącego żwir w punktach A, B, C, D

Punkt	$p$ [Pa]	$V$ [m <sup>3</sup> ]	$T$ [K]
A	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^2$
B	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^2$
C	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-2}$	$12 \cdot 10^2$
D	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^2$

W izochorycznym procesie AB ( $V = \text{const}$ ) gaz nie wykonał pracy, czyli pierwsza zasada termodynamiki o ogólnej postaci  $\Delta U = Q - W$  przybiera postać:  $\Delta U = Q_V = nC_V \Delta T$ . Po podstawieniu wartości liczbowych dostaje się:

$$\Delta U_{AB} = Q_V = nC_V \Delta T_{AB} = 5 \cdot 300 = 1500 \text{ J} = 1,5 \text{ kJ} \quad (I.4)$$

Czynnikiem roboczym silnika jest gaz doskonały, czyli zmiana energii wewnętrznej dla wszystkich procesów jest równa iloczynowi liczby moli, molowego ciepła właściwego przy stałej objętości i różnicy temperatur:

$$\Delta U_{BC} = nC_V \Delta T_{BC} = 5 \cdot 600 = 3000 \text{ J} = 3,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.5})$$

$$\Delta U_{CD} = nC_V \Delta T_{CD} = 5 \cdot (-600) = -3000 \text{ J} = -3,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.6})$$

$$\Delta U_{DA} = nC_V \Delta T_{DA} = 5 \cdot (-300) = -1500 \text{ J} = -1,5 \text{ kJ} \quad (\text{I.7})$$

W izobarycznym procesie BC ( $p = \text{const}$ ) ilość dostarczonego ciepła jest równa:

$$Q_{BC} = nC_p \Delta T_{BC} = (25/3) \cdot 600 = 5000 \text{ J} = 5,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.8})$$

Teraz pracę wykonaną przez gaz można obliczyć, korzystając z pierwszej zasady termodynamiki:

$$W_{BC} = Q_{BC} - \Delta U_{BC} = 5,0 - 3,0 = 2,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.9})$$

lub z ogólnej zależności opisującej pracę wykonaną przez gaz zamknięty w cylindrze z ruchomym tłokiem:

$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p \cdot dV = p_B \cdot \Delta V_{BC} = 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} = 2000 \text{ J} = 2,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.10})$$

albo wykorzystując równanie Clapeyrona, z którego wynika, że dla procesu izobarycznego:

$$p \cdot \Delta V = nR \cdot \Delta T \quad (\text{I.11})$$

czyli podstawiając:

$$W_{BC} = p_B \cdot \Delta V_{BC} = nR \cdot \Delta T_{BC} = (10/3) \cdot 600 = 2000 \text{ J} = 2,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.12})$$

Izochoryczny proces CD przebiega analogicznie jak proces AB, ale zmiana energii wewnętrznej jest ujemna i ilość dostarczonego ciepła też jest ujemna. Podobnie izobaryczny proces DA przebiega jak proces BC, ale zmiana energii wewnętrznej jest ujemna, ponadto ujemną wartość ma ciepło dostarczone do gazu i gaz wykonuje ujemną pracę. Po wykonaniu niezbędnych prostych obliczeń dostaje się wartości zmian energii wewnętrznej  $\Delta U$ , dostarczonego ciepła  $Q$  i wykonanej pracy  $W$  dla każdego z procesów AB, BC, CD i DA. Wyniki zapisano w tabeli I.2, aby ułatwić sprawdzenie ich poprawności i dalszą analizę.

**Tabela I.2.**

Zmiana energii wewnętrznej  $\Delta U$ , dostarczonego ciepła  $Q$  i wykonanej pracy  $W$  w procesach AB, BC, CD i DA dla silnika podnoszącego żwir

Symbol procesu	$\Delta U$ [kJ]	$Q$ [kJ]	$W$ [kJ]
AB	1,5	1,5	0,0
BC	3,0	5,0	2,0
CD	-3,0	-3,0	0,0
DA	-1,5	-2,5	-1,0
Suma	0,0	1,0	1,0
Interpretacja sumy	suma musi być równa zero	$= Q_{\text{netto}}$ $= W_{\text{netto}}$	$= W_{\text{netto}}$ $= Q_{\text{netto}}$

Sumaryczna zmiana energii wewnętrznej po powrocie do punktu A musi być zerowa, gdyż podobnie jak wszystkie parametry stanu (temperatura, objętość, ciśnienie) również funkcja stanu, jaką jest energia wewnętrzna po wykonaniu pełnego cyklu, musi powrócić do wartości początkowych. Widać też, że praca netto musi być równa ciepłu netto, co wynika z pierwszej zasady termodynamiki, która przedstawia bilans energii.

## I.2.2. Obliczenie sprawności silnika podnoszącego żwir

Z tabeli I.2 widać, że:

$$Q_{dostarczone} = Q_{Hot} = |Q_{AB}| + |Q_{BC}| = 6,5 \text{ kJ} \quad (\text{I.13})$$

$$Q_{oddane} = Q_{Cold} = |Q_{CD}| + |Q_{DA}| = 5,5 \text{ kJ} \quad (\text{I.14})$$

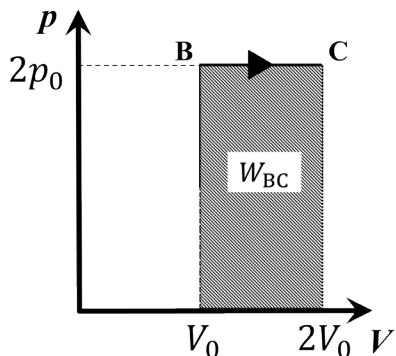
$$Q_{netto} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = 1,5 + 5,0 - 3,0 - 2,5 = 1,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.15})$$

$$W_{netto} = Q_{netto} = Q_{dostarczone} - Q_{oddane} = 1,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.16})$$

$$W_{netto} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = 0,0 + 2,0 + 0,0 - 1,0 = 1,0 \text{ kJ} \quad (\text{I.17})$$

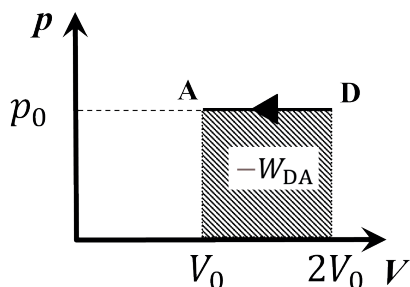
$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W_{netto}}{Q_{dostarczone}} = \frac{Q_{dostarczone} - Q_{oddane}}{Q_{dostarczone}} = 1 - \frac{Q_{oddane}}{Q_{dostarczone}} \approx 0,154 \quad (\text{I.18})$$

Warto dokładniej przeanalizować bilans pracy wykonanej przez gaz. W procesach AB i CD objętość gazu w cylindrze jest stała i gaz wykonuje zerową pracę. W procesie BC gaz wykonał dodatnią pracę:  $W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p \cdot dV = p_B \cdot \Delta V_{BC} = 2 \text{ kJ}$ . Graficznie w przestrzeni  $p$ - $V$  powyższą całkę można *pokazać* jako pole powierzchni pod odcinkiem BC, tak jak na rysunku I.3.



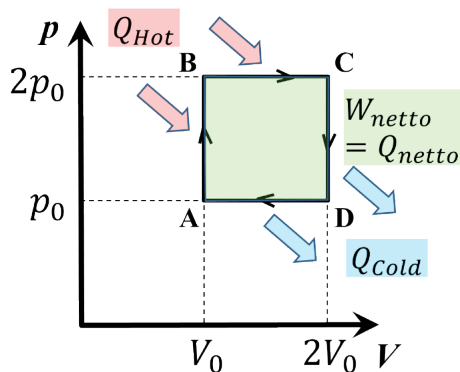
Rysunek I.3. Proces BC podnoszenia tłoka ze żwirem w przestrzeni  $p$ - $V$

Analogicznie w procesie DA gaz wykonał ujemną pracę, czyli zmniejszył swoją objętość:  $W_{DA} = \int_{V_D}^{V_A} p \cdot dV = p_A \cdot \Delta V_{DA} = p_C \cdot \Delta V_{BC} = -1 \text{ kJ}$ , co reprezentuje ujemne pole pod odcinkiem DA na rysunku I.4.



**Rysunek I.4.** Proces DA opuszczania pustego tłoka w przestrzeni  $p$ - $V$

Podsumowując, jak pokazano w równaniu (I.17), praca netto wykonana w jednym cyklu wynosi:  $W_{netto} = 1 \text{ kJ}$  i jest równa polu prostokąta ABCD w przestrzeni  $p$ - $V$ , co ilustruje rysunek I.5.



**Rysunek I.5.** Praca netto cyklu ABCD w przestrzeni  $p$ - $V$  jest równa polu powierzchni prostokąta ABCD, którego boki ilustrują przebieg kolejnych procesów cyklu

Analizując dowolny cykl w przestrzeni  $p$ - $V$ , można zauważyć, że praca netto zawsze jest równa polu powierzchni figury zamkniętej i nakreślonej przez kolejne procesy cyklu. Jeśli kierunek kolejnych procesów cyklu *obraca się* w prawo, czyli zgodnie ze wskazówkami zegara, to praca netto jest dodatnia (w tym silniku, gdy podnosi on żwir).

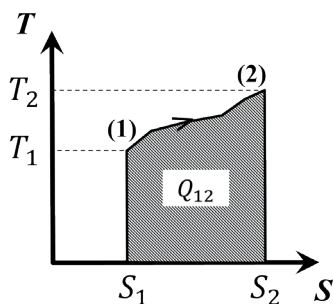
Na rysunku I.5 usiłowano również przedstawić przepływy ciepła dostarczonego  $Q_{Hot}$  i odebranego  $Q_{Cold}$ , jednak niemożliwe jest zwłaszcza dokonanie wizualnego oszacowania ilości dostarczonego i odebranego ciepła, a tym samym wizualnego ocenienia sprawności tego cyklu, która – jak wynika z przeprowadzonych powyżej rachunków – jest mała, bo wynosi niewiele ponad 15%.

## II. Entropia

### II.1. $S$ – nowa wielkość charakteryzująca stan układu

Bez wątpienia do oceny sprawności silników cieplnych przyda się wykres, na którym wprost będzie widać ilość ciepła dostarczonego do układu i odebranego z układu. W analizowanym przypadku układem jest gaz zamknięty w idealnym cylindrze.

Aby taki rysunek przygotować, należy zauważyć, że ilość ciepła będzie zależała od temperatury układu, czyli w tym przypadku temperatury gazu w cylindrze. Dalsze rozważania prowadzą do wniosku, że należy wprowadzić nowy parametr opisujący własność gazu, który zostanie oznaczony literą  $S$ . Pole powierzchni pod funkcją  $T(S)$  od początkowej wartości  $S_1$  do końcowej, większej wartości  $S_2$ , dla dowolnego odwracalnego i równowagowego procesu będzie równe ilości ciepła dostarczonego do układu, co pokazano na rysunku II.1.



Rysunek II.1. Ciepło jako pole pod krzywą w układzie współrzędnych  $T$ - $S$

Tym samym dostarczone do układu ciepło zostanie opisane całką:

$$Q_{12} = \int_{S_1}^{S_2} T \cdot dS \quad (\text{II.1})$$

która *pokazuje* definicję wielkości  $S$  dla procesów równowagowych i odwracalnych:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.2})$$

Wielkość  $S$ , nazywana entropią, jest funkcją stanu, gdyż charakteryzuje każdy równowagowy stan układu niezależnie od sposobu, w jaki został on osiągnięty. Identyczną własność mają

parametry stanu, czyli temperatura, ciśnienie i objętość, oraz poznana już energia wewnętrzna układu, która jest funkcją stanu. Różnica pomiędzy parametrem stanu i funkcją stanu dla przedstawionych tu rozważań jest mało istotna i jest bardzo intuicyjna. W pewnym uproszczeniu parametrami stanu są wielkości bezpośrednio mierzone, takie jak temperatura, ciśnienie i objętość. Natomiast funkcjami stanu są wielkości obliczane na podstawie pomiarów, takie jak poznana wcześniej energia wewnętrzna i teraz wprowadzana entropia. Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy od temperatury  $T$ , liczby moli gazu  $n$  oraz molowego ciepła właściwego  $C_v$  i wyraża się prostym i dobrze już znanym wzorem:  $U = nC_vT$ . Co więcej, energia wewnętrzna ma też bardzo dobrą, intuicyjnie zrozumiałą interpretację nie tylko dla gazu doskonałego. Natomiast zasadnicza trudność w zrozumieniu, czym jest entropia, wynika z dwóch faktów:

1. Brakuje jakiegokolwiek naturalnej intuicji mówiącej, czym jest entropia. Pozostaje jedynie oprzeć się na użyteczności tego pojęcia, na obrazie w przestrzeni  $T$ - $S$ , na którym widać dla procesów równowagowych i odwracalnych ilość dostarczonego ciepła do układu jako pole pod krzywą opisującą przebieg odwracalnego, równowagowego procesu.
2. Brakuje narzędzi do intuicyjnego szacowania entropii, takich jak termometr do pomiaru temperatury, która bardzo dużo mówi o energii wewnętrznej. Brakuje również uniwersalnego aparatu matematycznego do obliczenia wartości entropii.

Pokonanie pierwszej trudności, czyli intuicyjnego *zrozumienia*, czym jest entropia, warto odłożyć na później – na okres po dobrym opanowaniu termodynamiki. Druga trudność w standardowych wykładach z termodynamiki zostaje pokonana przez wprowadzenie spójnego, ale dość trudnego aparatu matematycznego opartego na analizie funkcji wielu zmiennych i cząstkowych równaniach różniczkowych<sup>3</sup>. Okazuje się jednak, że dla procesów izotermicznych ( $T = const$ ) oraz dla gazu doskonałego o ustalonej liczbie moli można już teraz pokazać sposób obliczania zmian entropii.

**Dygresja:** Należy rozważyć też drugą opcję, w której ciepło będzie równe polu powierzchni pod funkcją  $S(T)$  w granicach od początkowej wartości temperatury  $T_1$  do końcowej, większej wartości  $T_2$ , czyli ciepło  $Q_{12}$  w równowagowym, odwracalnym procesie byłoby równe całce  $Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} S \cdot dT$ . Przy takim założeniu widać jednak, że niemożliwe jest przekazanie ciepła w procesie izotermicznym. Tymczasem procesy izotermiczne są podstawą termodynamiki, bez nich nie można wprowadzić cyklu Carnota, co tym samym wyklucza możliwość przyjęcia tej drugiej opcji. Warto w tym miejscu dodać, że proces izotermiczny jest jedynie wyidealizowaną koncepcją sprzeczną z obserwacją, że przepływ ciepła pomiędzy dwoma ciałami jest możliwy jedynie wtedy, gdy mają one różne temperatury. Aby pogodzić ze sobą te dwa wzajemnie wykluczające się obrazy, można przyjąć, że proces izotermiczny to taki proces przepływu ciepła, w którym różnica temperatur jednak występuje, ale jest ona zaniedbywalnie mała. Widać jednak, że taki proces przewodzenia ciepła będzie nieskończenie powolny, co w jakimś sensie tłumaczy, dlaczego niemożliwe jest zbudowanie użytecznego silnika Carnota. **Koniec dygresji.**

<sup>3</sup> Warte polecenia są na przykład wykłady wideo i bardzo obszerne materiały pomocnicze bezpłatnie udostępnione przez Massachusetts Institute of Technology (MIT): <https://ocw.mit.edu/courses/5-60-thermodynamics-kinetics-spring-2008/>, a także MIT OpenCourseWare: <https://ocw.mit.edu/>.



## II.2. Zmiana entropii dla odwracalnego, równowagowego procesu izotermicznego

Korzystając z definicji  $dS \stackrel{\text{def}}{=} \delta Q / T$ , można zauważyć, że dla odwracalnych, równowagowych procesów izotermicznych, czyli przebiegających przy stałej temperaturze  $T_{\text{const}}$ , otrzymuje się:

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{12} = \frac{Q_{12}}{T_{\text{const}}} \quad (\text{II.3})$$

Na przykład<sup>4</sup> ilość ciepła potrzebna do stopienia kostki lodu o masie  $m$  w temperaturze  $0^\circ$  Celsjusza,  $T_{0C}$ , wyniesie  $Q = m \cdot c_{\text{topnienia}}$ , gdzie,  $c_{\text{topnienia}}$  jest ciepłem topnienia lodu. Widać zatem, że entropia układu (początkowo kostki lodu, a na końcu wody o temperaturze  $T_{0C}$ ) zwiększy się o:

$$\Delta S_{12} = \frac{m \cdot c_{\text{topnienia}}}{T_{0C}} \quad (\text{II.4})$$

Widać, że nawet w tak prostym zadaniu można obliczyć jedynie zmianę entropii układu, a nie bezwzględne jej wartości dla kostki lodu i wody. Okaże się, że zawsze obliczenie bezwzględnej wartości entropii będzie albo bardzo trudne, albo wręcz niewykonalne. Na szczęście w zastosowaniach technicznych i chemicznych potrzebna będzie jedynie umiejętność obliczenia różnicy entropii pomiędzy dwoma stanami.

## II.3. Zmiana entropii gazu doskonałego dla dowolnego odwracalnego i równowagowego procesu

Pierwszą zasadę termodynamiki w ogólnym sformułowaniu  $\Delta U = Q - W$  dla dwóch nieodległych stanów można zapisać jako:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (\text{II.5})$$

Zastosowano tu konwencję zapisu, gdzie łacińska litera  $d$  oznacza różniczkę, grecka litera delta ( $\delta$ ) oznacza jedynie bardzo niewielką zmianę jakiejś wielkości. Na przykład jeśli w analizowanym procesie energia wewnętrzna układu zmieniła się o  $\Delta U = 1000$  J, to można przyjąć, że zmieniła się ona w milionie kroków, a każdy krok miał wartość  $\delta U = 0,001$  J. Natomiast symbol  $dU$  oznacza różniczkę, nieskończenie małą zmianę energii wewnętrznej, ale o dobrze określonych własnościach matematycznych, których omówienie wykracza poza ramy niniejszej publikacji. Należy jednak już teraz dodać, że dla takich wielkości jak ciepło i praca nie istnieją różniczki tych wielkości. Wprowadzona tu konwencja zapisu odzwierciedla fakt, że energia wewnętrzna jest funkcją stanu, natomiast ciepło i praca odnoszą się do procesów pomiędzy stanami i wielkości te zależą od metody dostarczenia ciepła i sposobu,

<sup>4</sup> Patrz też przykład 4.4 w rozdziale 4.6: *Entropia*, w: *Fizyka dla szkół wyższych. Tom 2*, dz. cyt.

w jaki układ wykonuje pracę. Na szczęście dobre, matematyczne zrozumienie wprowadzonej konwencji nie będzie potrzebne w dalszej części niniejszej publikacji. Warto jednak już teraz stosować zaproponowaną konwencję, gdyż na dalszych etapach poznawania termodynamiki będzie to miało istotne znaczenie.

W przypadku gazu zamkniętego w cylindrze z ruchomym tłokiem wiadomo, że dla stanów połączonych procesem odwracalnym i równowagowym:  $\delta W = p \cdot dV$ . Wprowadzając pojęcie entropii, dla równowagowych i odwracalnych procesów otrzymano:  $\delta Q = T \cdot dS$ . Zatem dla takich procesów pierwszą zasadę termodynamiki opisuje równanie:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (\text{II.6})$$

lub – gdy celem jest znalezienie entropii, czyli po podzieleniu równania (II.6) stronami przez  $T$  i po prostych przekształceniach – wzór:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} \cdot dV \quad (\text{II.7})$$

Jeżeli znane jest równanie stanu gazu, czyli zależność łącząca jego temperaturę, ciśnienie i objętość, to ze wzoru (II.7) można wyznaczyć funkcję opisującą zmiany entropii  $S$ . Najczęściej jest to zadanie trudne, gdyż już dla gazu van der Waalsa równanie stanu ma na tyle uwikłaną postać, że niezbędne jest wprowadzenie skomplikowanego aparatu matematycznego, co wykracza poza ramy niniejszej publikacji. Jeszcze większym wyzwaniem będzie znalezienie zmian entropii dla gazów rzeczywistych, w tym dla pary wodnej, co jest istotą termodynamiki technicznej. Jedynie dla gazu doskonałego równanie stanu, inaczej zwane równaniem Clapeyrona, ma na tyle prostą postać,  $pV = nRT$ , gdzie  $n$  oznacza liczbę moli gazu,  $R$  – stałą gazową, że możliwe jest już teraz wyznaczenie funkcji opisującej zmiany entropii. Po pierwsze, z równania Clapeyrona widać, że zawsze spełniona jest relacja:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \quad (\text{II.8})$$

Wiadomo też, że dla gazu doskonałego  $\Delta U = nC_v \cdot \Delta T$ , czyli  $dU = nC_v \cdot dT$ . Podstawiając te dwie zależności do równania (II.7), dostaje się:

$$dS = nC_v \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} \quad (\text{II.9})$$

Jeśli liczba moli jest stała, to każdy człon tego równania zależy tylko od jednej funkcji stanu lub jednego parametru stanu. Po lewej stronie równania jest entropia, po prawej w pierwszym członie jedynie temperatura, a w drugim członie tylko objętość. Zatem całkowanie równania (II.9) od stanu początkowego  $p$  do stanu końcowego  $k$  można zapisać jako:

$$\int_{S_p}^{S_k} dS = nC_v \int_{T_p}^{T_k} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} \quad (\text{II.10})$$

gdzie w stanie początkowym temperatura, objętość i entropia wynoszą:  $T_p, V_p, S_p$ , a w stanie końcowym odpowiednio:  $T_k, V_k, S_k$ .

Wiedząc, że  $\int_{x_p}^{x_k} dx/x = \ln(x_k/x_p)$  oraz że niezerowa ilość gazu doskonałego zawsze ma niezerową wartość temperatury, ciśnienia i objętości, można otrzymać:

$$S_k - S_p = \Delta S_{pk} = nC_v \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right) \quad (\text{II.11})$$

Powyższe równanie to recepta na obliczenie różnicy entropii pomiędzy dowolnymi dwoma stanami gazu doskonałego dla ustalonej liczby moli. Aby wykonać obliczenia, wystarczy znać parametry stanu, czyli liczbę moli, temperaturę, ciśnienie i objętość gazu. Korzystając z równania stanu  $pV = nRT$ , można zauważyć, że dla stałej liczby moli (np. dla gazu zamkniętego w cylindrze), dla dowolnych dwóch stanów zachodzi równość:

$$\frac{p_k V_k}{p_p V_p} = \frac{T_k}{T_p} \quad (\text{II.12})$$

Wykorzystując zależność (II.12), znając własności logarytmów i wiedząc, że  $C_p = C_v + R$ , można zapisać formułę (II.11) również w postaci:

$$S_k - S_p = \Delta S_{pk} = nC_v \cdot \ln\left(\frac{p_k}{p_p}\right) + nC_p \cdot \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right) \quad (\text{II.13})$$

oraz:

$$S_k - S_p = \Delta S_{pk} = nC_p \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right) - nR \cdot \ln\left(\frac{p_k}{p_p}\right) \quad (\text{II.14})$$

W tym momencie warto przypomnieć adiabatyczny równowagowy proces odwracalny, w którym wymiana ciepła  $Q$  jest zerowa, czyli pierwsza zasada termodynamiki  $\Delta U = Q - W$  ma postać:  $\Delta U = -W$ . Korzystając z wprowadzonego powyżej pojęcia entropii, można pokazać, że dla takiego procesu zmiana entropii pomiędzy dowolnymi dwoma punktami będzie zerowa  $\Delta S_{pk} = 0$ .

Powyższe wynika z definicji entropii dla odwracalnych, równowagowych procesów,  $dS = \delta Q / T$ , oraz z faktu, że gdy każdy elementarny przepływ ciepła  $\delta Q$  na drodze od punktu początkowego  $p$  do punktu końcowego  $k$  jest zerowy, to w konsekwencji po zsumowaniu zmiana entropii pomiędzy stanami  $p$  i  $k$  też musi być zerowa  $\Delta S_{pk} = 0$ . Korzystając z tej własności odwracalnej adiabaty, można teraz wyprowadzić znane, szkolne równanie adiabaty:  $pV^\kappa = \text{const}$ . Skoro  $\Delta S_{pk} = 0$ , to z równania (II.13) wynika, że

$$nC_v \cdot \ln\left(\frac{p_k}{p_p}\right) + nC_p \cdot \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Po podzieleniu równania przez  $nC_v$  i wprowadzeniu wykładnika adiabaty  $\kappa = C_p / C_v$ :

$$\ln\left(\frac{p_k}{p_p}\right) + \kappa \cdot \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right) = 0 \quad (\text{II.16})$$

$$\ln\left(\frac{p_k V_k^\kappa}{p_p V_p^\kappa}\right) = 0$$

$$p_k V_k^\kappa = p_p V_p^\kappa$$

czyli dla wszystkich punktów odwracalnej adiabaty zachodzi równość:

$$pV^\kappa = \text{const} \quad (\text{II.17})$$

Można mieć nadzieję, że pokazana tu prostota wyprowadzenia równania adiabaty<sup>5</sup> choć częściowo rekompensuje trudy zapoznania się z entropią.

## II.4. Obraz cyklu w przestrzeni temperatura-entropia, $T$ - $S$

Można teraz obliczyć różnicę entropii pomiędzy dwoma dowolnymi stanami dla idealnego, odwracalnego silnika podnoszącego żwir na zadaną wysokość. W tym celu należy skorzystać z parametrów pracy rozważanego silnika podnoszącego żwir (tab. I.1) i obliczyć zmianę entropii względem dowolnie wybranego punktu, na przykład względem punktu A.

$$\Delta S_{AB} = nC_V \cdot \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \approx 3,5 \text{ J/K} \quad (\text{II.18})$$

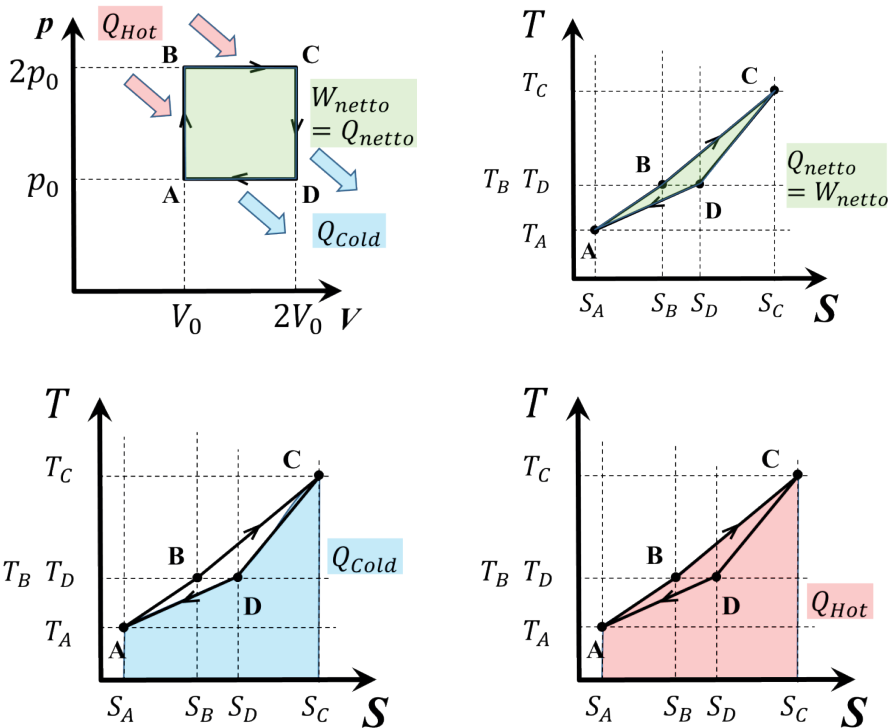
$$\Delta S_{AC} = nC_V \cdot \ln\left(\frac{T_C}{T_A}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 9,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{AD} = nC_V \cdot \ln\left(\frac{T_D}{T_A}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_A}\right) \approx 5,8 \text{ J/K}$$

Aby dokładnie narysować wykres dla tego silnika w przestrzeni  $T$ - $S$ , należy obliczyć zmiany entropii względem wybranego punktu A i wszystkich punktów cyklu, a nie jedynie punktów B, C i D. Korzystając choćby z arkusza kalkulacyjnego, można to wykonać z dowolnie dobrą dokładnością, czyli dla dowolnie dużej liczby punktów. Jednak już dysponując wartościami dla punktów węzłowych, czyli znając  $\Delta S_{AB}$ ,  $\Delta S_{AC}$ ,  $\Delta S_{AD}$ , można naszkicować cykl w przestrzeni  $T$ - $S$ , łącząc punkty A, B, C, D odcinkami prostymi, co pokazano na rysunku II.2.

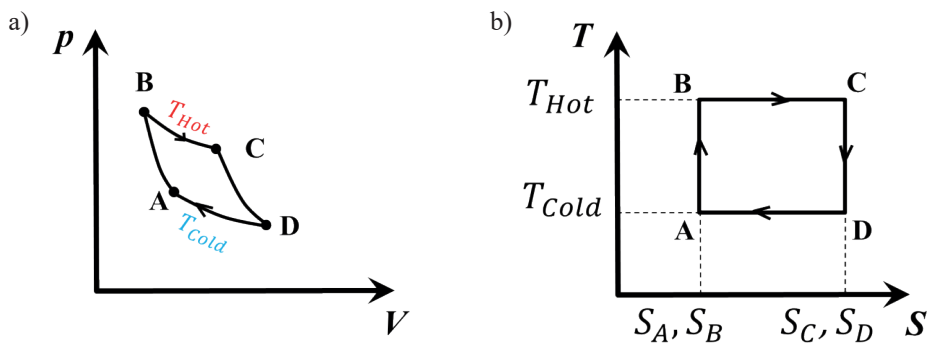
Obraz cyklu w przestrzeni  $p$ - $V$  pokazuje pracę wykonaną przez układ, a w przestrzeni  $T$ - $S$  przepływy ciepła, co ilustruje rysunek II.2. W przypadku rozważanego silnika podnoszącego żwir widać, że jego sprawność jest bardzo mała. Praca netto,  $W_{\text{netto}} = Q_{\text{netto}} = Q_{\text{Hot}} - Q_{\text{Cold}}$ , równa jest polu powierzchni czworokąta ABCD w przestrzeni  $T$ - $S$ , czyli polu figury nakreślonej przez kolejne procesy cyklu. Pole to oznaczono kolorem zielonym i jest ono znacznie mniejsza od ilości dostarczonego ciepła  $Q_{\text{Hot}}$ , wyróżnionego na czerwono.

<sup>5</sup> Porównaj z rozdziałem 3.6: *Proces adiabatyczny gazu doskonałego*, w: *Fizyka dla szkół wyższych*. Tom 2, dz. cyt.



Rysunek II.2. Praca jako pole pod krzywą w przestrzeni  $p$ - $V$  i ciepło jako pole pod krzywą w przestrzeni  $T$ - $S$

Warto też zobaczyć, jak wygląda cykl Carnota w przestrzeni  $T$ - $S$ . W cyklu tym procesy są izotermami i adiabatami, czyli w przestrzeni  $T$ - $S$  cykl Carnota ma kształt prostokąta, co pokazano na rysunku II.3.



Rysunek II.3. Cykl Carnota w przestrzeni  $p$ - $V$  (a) i w przestrzeni  $T$ - $S$  (b)

W przestrzeni  $T$ - $S$ , czyli na rysunku II.3, wprost widać, że wśród wszystkich cykli rozpiętych pomiędzy skrajnymi temperaturami  $T_{Hot}$  i  $T_{Cold}$  cykl Carnota ma największą sprawność, która wynosi:

$$\eta = \frac{\overset{\text{def}}{W_{netto}}}{Q_{dostarczone}} = \frac{Q_{dostarczone} - Q_{oddane}}{Q_{dostarczone}} = 1 - \frac{T_{Cold} \cdot \Delta S_{DA}}{T_{Hot} \cdot \Delta S_{CB}} = 1 - \frac{T_{Cold}}{T_{Hot}} \quad (\text{II.19})$$

Można mieć nadzieję, że pokazana tu prostota wyprowadzenia sprawności cyklu Carnota to kolejna zachęta do dokładniejszego poznania, czym jest entropia.

### III. Idealny silnik cieplny, czyli jaki?

W cytowanym już podręczniku<sup>6</sup> pod koniec rozdziału 4.4 *Sformułowania drugiej zasady termodynamiki* pada stwierdzenie:

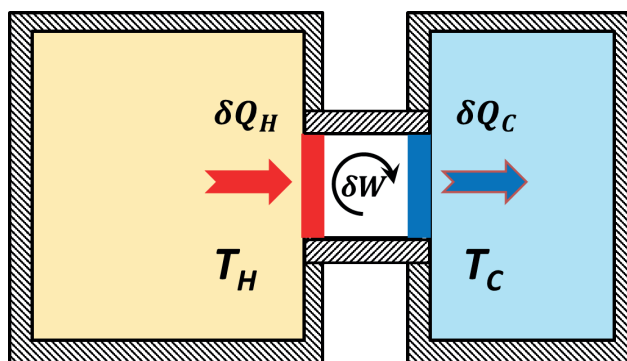
*Podsumowując, dochodzimy do wniosku, że wszystkie silniki z obiegiem odwracalnym, działające między tymi samymi rezerwuarami, mają te same sprawności.*

Tymczasem, jak pokazano w poprzednich rozdziałach, sprawność silnika do podnoszenia żwiru zasilanego przez dwa rezerwuary ciepła o skrajnych temperaturach  $T_{Hot} = 1200$  K oraz  $T_{Cold} = 300$  K niewiele przekracza 15%. Natomiast gdyby pomiędzy tymi rezerwuarami ciepła pracował silnik Carnota, to jego sprawność wynosiłaby  $\eta_{Carnota} = 1 - T_{Cold}/T_{Hot} = 1 - 300/1200 = 75\%$ . Oczywiście oba rozważane silniki (cykle) są odwracalne, więc widać sprzeczność pomiędzy cytowanym z podręcznika zdaniem oraz przedstawionymi powyżej obliczeniami. Jest to jedynie pozorny paradoks wynikający z różnego określenia, co jest układem. W cytowanym powyżej rozdziale podręcznika układem (silnikiem) jest silnik właściwy wraz z rezerwuarami ciepła zimnego i gorącego. Natomiast w rozważanym powyżej zadaniu z silnikiem podnoszącym żwir układem był sam silnik. Zagadnienie to z jednej strony jest na tyle ważne dla zrozumienia drugiej zasady termodynamiki, że warto poświęcić mu więcej uwagi. Z drugiej strony jest na tyle trudne i czasochłonne, że jest jedynie materiałem dodatkowym dla osób pragnących poznać wyjaśnienie zagadki i bez utraty ciągłości prezentowanego w publikacji materiału można teraz bezpośrednio przejść do rozdziału IV.

#### III.1. Mikrosilnik Carnota pomiędzy dwoma zbiornikami ciepła

Mikrosilnik Carnota o pomijalnie małej masie czynnika roboczego zostanie ustawiony pomiędzy dwoma zbiornikami wody, co pokazano na rysunku III.1. Zimny zbiornik ma masę  $m_C$  i początkową temperaturę  $T_{C0}$ , a gorący ma masę  $m_H$  i temperaturę  $T_{H0}$ . Oba zbiorniki i silnik są idealnie izolowane termicznie od otoczenia, są układem zamkniętym (mają stałą masę), ale układ ten wyprowadza na zewnątrz użyteczną pracę. Silnik jest pomijalnie mały i w każdym pojedynczym mikrocyklu temperatury zbiorników *Hot* i *Cold* są stałe, ale po każdym cyklu  $T_H$  zmniejsza się o niewielką wartość  $\delta T_H$ , a  $T_C$  zwiększa o  $\delta T_C$ . Po pewnym czasie obydwa zbiorniki osiągną temperaturę równowagi  $T_R$  i silnik się zatrzyma.

<sup>6</sup> *Fizyka dla szkół wyższych. Tom 2, dz. cyt.*



Rysunek III.1. Mikrosilnik Carnota pracujący pomiędzy dwoma zbiornikami ciepła

Zewnętrzny obserwator nie wie, w jaki sposób praca jest generowana, i jedynie czerpie korzyści z wykonanej przez silnik i dwa zbiorniki ciepła pracy mechanicznej. Widzi też, że układ ma stałą masę oraz że wraz w upływie czasu temperatury zbiorników zasilających silnik umieszczony pomiędzy zbiornikami się wyrównują.

### III.1.1. Temperatura równowagi

Założono, że silnik umieszczony pomiędzy zbiornikami pracuje w cyklu Carnota, czyli jego sprawność w każdym mikrocyklu można wyrazić, podając zarówno przepływy ciepła, jak i temperatury wody w zbiornikach:

$$\eta = \frac{\delta Q_H - \delta Q_C}{\delta Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{III.1})$$

gdzie  $\delta Q_H$  jest ilością ciepła dostarczonego do silnika, a  $\delta Q_C$  odebranego w jednym mikrocyklu pracy, gdy temperatury wody w zbiornikach dla tego mikrocyklu wynosiły odpowiednio  $T_H$  i  $T_C$ . Wzór (III.1) sprowadza się do równości  $\delta Q_C / \delta Q_H = T_C / T_H$  i należy pamiętać, że w przyjętej konwencji obie wielkości  $\delta Q_H$  i  $\delta Q_C$  są dodatnie. W cyklu Carnota ciepło jest pobierane i oddawane w procesach izotermicznych. W tym przykładzie po każdym cyklu temperatury zbiorników zmieniają się o wartości odpowiednio wynoszące  $\delta T_C$  i  $\delta T_H$ . Układając odpowiednie równanie różnicowe, należy trzymać się ustalonej konwencji znaków. Wydaje się, że najwygodniej *myśleć*, że zarówno  $\delta T_C$ , jak i  $\delta T_H$  są wielkościami dodatnimi. Proces grzania i chłodzenia wody w zbiornikach opisują równania kalorymetryczne:

$$\begin{aligned} \delta Q_H &= m_H c_w \delta T_H \\ \delta Q_C &= m_C c_w \delta T_C \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

gdzie symbolami  $m_H$  i  $m_C$  oznaczono odpowiednio masy wody w gorącym i zimnym zbiorniku, a  $c_w$  jest ciepłem właściwym wody, które z założenia jest wielkością stałą.



Po podstawieniu do wzoru  $\delta Q_C / \delta Q_H = T_C / T_H$  dostaje się równanie różnicowe:

$$\frac{m_C \cdot \delta T_C}{m_H \cdot \delta T_H} = \frac{T_C}{T_H} \quad (\text{III.3})$$

Chcąc wykorzystać rachunek różniczkowy, należy przekształcić równanie różnicowe w równanie różniczkowe. Operacja ta sprowadza się do ustalenia znaku przy *transponowaniu* dodatnich, małych wielkości  $\delta x$  na nieskończenie małe różniczki  $dx$  występujące w rachunku różniczkowo-całkowym, gdzie zawsze symbol  $dx$  oznacza, że od wartości późniejszej odejmuje się wartość wcześniejszą. Układając równanie różnicowe, przyjęto, że  $\delta T_C$  i  $\delta T_H$  są wielkościami dodatnimi, ale wiadomo, że temperatura zbiornika zimnego rośnie, czyli dodatnia zmiana temperatury  $\delta T_C$  będzie oznaczała również dodatnią zmianę  $dT_C$ :

$$\delta T_C \rightarrow +dT_C \quad (\text{III.4})$$

Natomiast temperatura zbiornika gorącego maleje, czyli  $dT_H$  jest wielkością ujemną. Aby  $\delta T_H$  było dodatnie, należy przyjąć:

$$\delta T_H \rightarrow -dT_H \quad (\text{III.5})$$

Po tym podstawieniu równanie różnicowe *przechodzi* w równanie różniczkowe:

$$\frac{m_C}{m_H} \cdot \frac{dT_C}{dT_H} = -\frac{T_C}{T_H} \quad (\text{III.6})$$

Niektóre równania różniczkowe, na przykład (III.6), można rozwiązać, rozdzielając zmienne, czyli zapisując je w taki sposób, aby każdy jego człon zależał tylko od jednej zmiennej. Po prostych przekształceniach dostaje się równanie, w którym po lewej stronie jest jedynie zmieniająca się temperatura  $T_C$ , a po prawej temperatura  $T_H$ :

$$\frac{m_C}{m_H} \cdot \frac{dT_C}{T_C} = -\frac{dT_H}{T_H} \quad (\text{III.7})$$

Teraz obie strony równania można niezależnie zsumować, czyli scałkować w granicach od stanu początkowego do końcowego. Po lewej stronie stan początkowy opisany jest przez początkową temperaturę zbiornika *Cold* wynoszącą  $T_{C0}$ , a po prawej stronie równania zbiornika *Hot* o temperaturze początkowej wynoszącej  $T_{H0}$ . Stan końcowy po obu stronach równania określa szukana temperatura równowagi wynosząca  $T_R$ . Równanie całkowe ma zatem postać:

$$\frac{m_C}{m_H} \cdot \int_{T_{C0}}^{T_R} \frac{dT_C}{T_C} = - \int_{T_{H0}}^{T_R} \frac{dT_H}{T_H} \quad (\text{III.8})$$

Wiedząc, że  $\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln \left( \frac{x_2}{x_1} \right)$ , dostaje się:

$$\frac{m_C}{m_H} \cdot \ln \left( \frac{T_R}{T_{C0}} \right) = - \ln \left( \frac{T_R}{T_{H0}} \right) \quad (\text{III.9})$$

Z wykorzystaniem własności logarytmów można to zapisać jako:

$$T_R = T_{C0}^{\frac{m_C}{m_C+m_H}} \cdot T_{H0}^{\frac{m_H}{m_C+m_H}} \quad (\text{III.10})$$

Wprowadzenie różnych mas wody zimnej i gorącej służyło lepszemu rozróżnieniu tych dwóch zbiorników, ale w dalszej analizie prowadzi jedynie do komplikacji rachunkowych. Dlatego dalej rozważania będą prowadzone dla równych mas, czyli dla  $m_H = m_C = m$ . Widać, że w tym szczególnym przypadku dostaje się:

$$T_R = \sqrt{T_{H0} T_{C0}} \quad (\text{III.11})$$

Warto zauważyć, że temperatura równowagi  $T_R$  jest równa średniej geometrycznej początkowych temperatur zbiornika zimnego i gorącego.

### III.1.2. Analiza entropii

Analiza entropii zostanie przeprowadzona dla całego systemu, ale najpierw dla każdego elementu oddzielnie, czyli dla silnika oraz dla zbiornika zimnego i gorącego. Entropia jest wielkością ekstensywną i całkowita jej zmiana to suma zmian entropii poszczególnych elementów systemu:

$$\Delta S_{\text{układu}} = \Delta S_{\text{silnika}} + \Delta S_{\text{zbiornika Hot}} + \Delta S_{\text{zbiornika Cold}} \quad (\text{III.12})$$

Zmiana entropii silnika będzie zerowa, gdyż jest to mikrosilnik o zaniedbywalnie małej wielkości.

Teraz uwaga zostanie skoncentrowana na zbiornikach, pomiędzy którymi następuje przepływ ciepła. Na początku zostanie przedstawiona analiza zmiany entropii dla spontanicznego przewodzenia ciepła. Innymi słowy w tym przypadku nie ma między zbiornikami żadnego silnika, a przepływ ciepła nastąpi drogą przewodzenia. Jest to spontaniczny proces wyrównywania temperatur, czyli proces nieodwracalny. Z prostych rozważań kalorymetrycznych dostaje się, że dla równych mas wody w zbiornikach temperatura równowagi jest równa średniej arytmetycznej początkowych temperatur zbiornika gorącego i zimnego:

$$T_{R \text{ przewodzenie}} = \frac{T_{H0} + T_{C0}}{2} \quad (\text{III.13})$$

Dla każdego ze zbiorników oddzielnie proces pobierania i odpowiednio odbierania ciepła jest opisany zależnością kalorymetryczną. Jeśli podzielić ten proces na wiele mikroprocesów, to w przypadku zbiornika gorącego każdy z nich prowadzi do przepływu ciepła:

$$\delta Q_H = m c_w \delta T_H \quad (\text{III.14})$$

gdzie  $c_w$  jest ciepłem właściwym wody. Co więcej, przepływ ciepła w każdym takim mikroprocesie jest odwracalny, gdyż bez żadnej wątpliwości niewielka różnica temperatur, ale o przeciwnym znaku spowoduje identyczny przepływ ciepła, ale w przeciwną stronę.

Czyli zmianę entropii zbiorników z wodą można obliczyć ze znanej zależności dla procesów odwracalnych:

$$dS_{\text{zbiornika Hot}} = \frac{mc_w dT_H}{T_H}, \quad dS_{\text{zbiornika Cold}} = \frac{mc_w dT_C}{T_C} \quad (\text{III.15})$$

Widać, że znak zmian entropii jest taki sam jak znak zmian temperatury, a całkowita zmiana entropii układu składającego się z dwóch zbiorników wyniesie:

$$\Delta S_{\text{układu przewodzenie}} = \Delta S_{\text{zbiornika Hot}} + \Delta S_{\text{zbiornika Cold}} \quad (\text{III.16})$$

$$\Delta S_{\text{układu przewodzenie}} = mc_w \int_{T_{H0}}^{T_R \text{ przewodzenie}} \frac{dT_H}{T_H} + mc_w \int_{T_{C0}}^{T_R \text{ przewodzenie}} \frac{dT_C}{T_C} \quad (\text{III.17})$$

$$\Delta S_{\text{układu przewodzenie}} = mc_w \ln \left( \frac{T_R^2 \text{ przewodzenia}}{T_{H0} T_{C0}} \right) \quad (\text{III.18})$$

gdzie:  $T_R \text{ przewodzenie} = (T_{H0} + T_{C0})/2$ , co daje:

$$\Delta S_{\text{układu przewodzenie}} = mc_w \ln \left( \frac{(T_{H0} + T_{C0})^2}{4T_{H0} T_{C0}} \right) \quad (\text{III.19})$$

Widać, że zmiana entropii układu dwóch zbiorników, gdy doszło do wyrównania wartości temperatur zbiorników *Hot* i *Cold* na drodze przewodzenia, będzie dodatnia,  $\Delta S_{\text{układu przewodzenie}} > 0$ , co wynika z faktu, że średnia arytmetyczna dwóch różnych dodatnich liczb jest zawsze większa od ich średniej geometrycznej (należy pamiętać, że aby silnik *ruszył*, to początkowe temperatury zbiorników *Hot* i *Cold* muszą być różne i musi zostać spełniony warunek  $T_{H0} > T_{C0}$ ).

Oba zbiorniki były termicznie odizolowane od otoczenia, więc przepływ ciepła z otoczenia do tych zbiorników był zerowy. Co więcej, jeśli proces wyrównywania temperatur zostanie podzielony na mikroprocesy, to dla każdego z nich  $\delta Q_{\text{do układu}} = 0$ . Zatem w przypadku układu dwóch zbiorników dla każdego mikroprocesu prowadzącego do wyrównania temperatur przez przewodzenie ciepła zachodzi nierówność:

$$\Delta S_{\text{układu przewodzenie}} > \frac{\delta Q_{\text{do układu przewodzenia}}}{T} \quad (\text{III.20})$$

Analiza zmiany entropii układu dwóch zbiorników potwierdziła, że spontaniczny proces wyrównywania temperatur pomiędzy zbiornikami przez przewodzenie ciepła jest procesem nieodwracalnym, gdyż entropia układu wzrosła, pomimo że do układu dostarczono zerową ilość ciepła w każdym z mikroprocesów składających się na proces wyrównania temperatur, czyli gdy dla każdego mikroprocesu  $\delta Q_{\text{do układu}} = 0$ .

Powyższa analiza pokazała również, że aby proces wyrównywania temperatur pomiędzy zbiornikami o takiej samej masie był odwracalny, czyli o zerowej zmianie entropii ukła-

du dwóch zbiorników, to temperatura równowagi musi być równa średniej geometrycznej początkowych temperatur zbiorników:

$$T_R = \sqrt{T_{H0} T_{C0}} \quad (\text{III.21})$$

W pierwszej części rozwiązywanego zadania, w równaniu (III.11) pokazano, że jeśli do wyrównania temperatur posłuży mikrosilnik Carnota zainstalowany pomiędzy zbiornikami, to zostanie osiągnięta właśnie taka temperatura równowagi. Czyli proces przeprowadzający układ składający się z dwóch zbiorników i mikrosilnika Carnota od stanu początkowego, do stanu temperatury równowagi jest procesem odwracalnym.

Pozostaje zadać pytanie: co się stanie, jeśli pomiędzy zbiornikami będzie pracował inny odwracalny silnik, na przykład silnik Stirlinga? Wówczas na zewnątrz zostanie wyprowadzona mniejsza ilość pracy, bo każdy silnik inny niż silnik Carnota ma mniejszą sprawność. Oznacza to, że temperatura równowagi będzie wyższa niż ta osiągnięta za pomocą silnika Carnota, czyli dochodzenie do temperatury równowagi układu „silnik plus dwa zbiorniki”, będzie mieć charakter nieodwracalny. Innymi słowy powyższa analiza pokazuje, że silnik Carnota jest jedynym idealnym silnikiem wśród wszystkich odwracalnych silników.

## III.2. Silnik Carnota – jedyny idealny silnik

Przedstawiona analiza umożliwia dobrą interpretację wielu fragmentów z podręczników akademickich, w tym z cytowanej już *Fizyki dla szkół wyższych. Tom 2*. W największym stopniu dotyczy to rozdziału 4.4: *Sformułowania drugiej zasady termodynamiki*. Padają tam też takie zdania, jak:

*Druga właściwość jest następująca: wszystkie silniki o obiegu odwracalnym, działające między dwoma tymi samymi rezerwuarami, mają taką samą sprawność. [...]*

*Teraz dość łatwo jest udowodnić, że sprawności wszystkich silników z obiegiem odwracalnym, działających między tymi samymi rezerwuarami, są równe.*

Należy pamiętać, że są one poprawne przy założeniu, że silnikiem jest układ składający się z silnika właściwego i zbiorników ciepła. Wówczas, tak jak pokazano w rozdziale III.1, dowodzi się, że istnieje tylko jeden idealny, odwracalny silnik i jest nim silnik Carnota.

Porównując zmiany entropii pomiędzy dwoma dowolnie bliskimi stanami układu, można ilościowo rozróżnić procesy odwracalne, dla których  $dS = \delta Q/T$ , od nieodwracalnych, gdy  $dS > \delta Q/T$ , co stanowi istotę drugiej zasady termodynamiki. Jeśli badana jest odwracalność procesów łączących odległe stany A i B, to drogę łączącą te stany należy podzielić na nieskończenie małe odcinki. Jeśli dla choć jednego z nich zajdzie nierówność  $dS > \delta Q/T$ , to cały proces jest nieodwracalny. Jeśli jednak wiadomo, że w trakcie procesu od stanu A do B nie doszło do wymiany ciepła, to badając odwracalność procesu AB, wystarczy sprawdzić, czy  $\Delta S_{AB} = 0$ . Stosując tę metodę, należy jednak się upewnić, czy nie doszło do żadnej wymiany ciepła. Sam zerowy bilans przepływu ciepła na drodze od stanu A do stanu B to za mało, gdyż na przykład w początkowej fazie ciepło mogło być pobierane, a następnie oddawane.

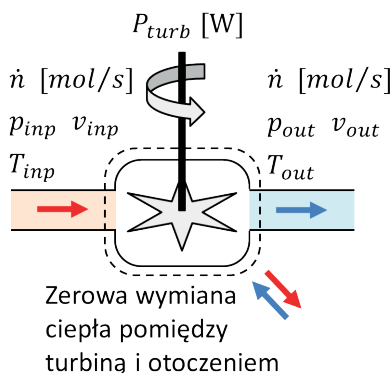
## IV. Idealne, odwracalne maszyny przepływowe

W standardowym programie przedmiotu fizyka II maszyny przepływowe nie są omawiane. Jednak specyfika Wydziału Energetyki i Paliw AGH wymaga choć wstępnego przedstawienia termodynamiki idealnej turbiny, sprężarki, kotła i chłodnicy.

### IV.1. Idealna turbina i sprężarka

Odizolowane termicznie od otoczenia idealna turbina i sprężarka są odwracalnymi, przepływowymi maszynami cieplnymi. Idealna turbina *puszczona* w odwrotnym kierunku jest idealną sprężarką o tych samych parametrach pracy. Przyjmując konwencję zgodną z pierwszą zasadą termodynamiki, turbina wykonuje dodatnią użyteczną pracę na zewnątrz układu, a sprężarka pracę ujemną, gdyż dodatnią pracę wykona siła zewnętrzna, na przykład silnik elektryczny ją napędzający.

Rozważona zostanie idealna turbina zasilana gazem, przez którą przepływa  $\dot{n}$  moli gazu na sekundę i która pracuje ze stałą mocą oznaczaną jako  $P_{turb}$ , co ilustruje rysunek IV.1. Każdy mol gazu, wpadając do turbiny, ma ciśnienie  $p_{inp}$ , objętość molową (czyli objętość jednego mola gazu)  $v_{inp}$ , oraz temperaturę  $T_{inp}$ , a opuszczając turbinę ma parametry  $p_{out}$ ,  $v_{out}$ ,  $T_{out}$ . Należy podkreślić, że zostanie pominięta energia kinetyczna *paczek* gazu. Innymi słowy na początkowym etapie studiowania termodynamiki maszyn przepływowych zakłada się zerową prędkość *unoszenia*, z jaką gaz przepływa przez turbinę.



Rysunek IV.1. Idealna turbina

Założenie to jest dobrze uzasadnione, gdyż wpływ energii kinetycznej każdej *paczki* z gazem jest niewielki, co można wykazać. Z drugiej strony założenie to jest trudne do zaakceptowania, gdyż przez turbinę przepływa  $\dot{n}$  moli gazu na sekundę. Oczywiście bardziej dokładne obliczenia będą wymagały uwzględnienia pominiętej tu energii kinetycznej przepływających *paczek* z gazem, ale to wymaga poznania podstaw termodynamiki maszyn przepływowych, co jest celem niniejszej publikacji.

Ze schematu pokazanego na rysunku IV.1 widać, że idealna turbina pracuje w stabilnych warunkach – ani nie grzeje się, ani nie stygnie. Oznacza to, że energia zgromadzona w turbinie  $E_{turb}$  (w jej korpusie, wirniku, gazie, który jest w środku, suma energii mechanicznej i ciepła) jest stała, czyli pochodna po czasie energii zgromadzonej w turbinie jest zerowa:

$$\frac{d}{dt}(E_{turb}) = 0 \quad (IV.1)$$

Do turbiny wpada  $\dot{n}$  moli gazu na sekundę, a każdy mol wnosi  $u_{inp}$  energii wewnętrznej. Należy jednak pamiętać, że gaz musi zostać *wepchnięty* do turbiny, co zwiększy energię w niej zgromadzoną o pracę objętościową,  $w_{inp} = p_{inp} v_{inp}$ . Analogicznie należy uwzględnić pracę *wyrzucenia* gazu z turbiny.

Przyjmując konwencję, że turbina wykonuje dodatnią pracę na zewnątrz (np. napędza generator) ze stałą dodatnią mocą  $P_{turb}$ , równanie (IV.1) bilansujące pochodną po czasie energii zgromadzoną w turbinie można zapisać w postaci:

$$0 = \frac{d}{dt}(E_{turb}) = \dot{n} \cdot ((u_{inp} + p_{inp} v_{inp}) - (u_{out} + p_{out} v_{out})) - P_{turb} \quad (IV.2)$$

Widać, że warto wprowadzić nową wielkość, entalpię molową, czyli entalpię jednego mola gazu:

$$h \stackrel{\text{def}}{=} u + pv \quad (IV.3)$$

Analogicznie dla dowolnej ilości moli gazu definiowana jest entalpia:  $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$ . Zastosowano konwencję oznaczeń, w której małymi literami oznaczono wielkości ekstensywne dla jednego mola gazu i zachodzą równości:  $V = n \cdot v$ ,  $U = n \cdot u$ ,  $H = n \cdot h$  oraz dla entropii  $S = n \cdot s$ , gdzie  $n$  oznacza liczbę moli. Korzystając z pojęcia entalpii molowej i przekształcając wzór (IV.2), moc turbiny możemy zapisać:

$$P_{turb} = \dot{n} \cdot (h_{inp} - h_{out}) \quad (IV.4)$$

Aby zachować zgodność znaków z rachunkiem różniczkowym, gdzie zawsze od wielkości późniejszej odejmowana jest wcześniejsza, zmianę entalpii  $\Delta h$  zdefiniowano jako różnicę entalpii gazu wychodzącego i wchodzącego do turbiny:

$$\Delta h = h_{out} - h_{inp} \quad (IV.5)$$

Daje to moc turbiny dla dowolnego gazu rzeczywistego:

$$P_{turb} = -\dot{n} \cdot \Delta h \quad (IV.6)$$

Skoro idealna sprężarka i idealna turbina są względem siebie odwracalnymi maszynami, to moc sprężarki  $P_{spre}$  wyraża się tą samą zależnością:

$$P_{spre} = P_{turb} = -\dot{n} \cdot \Delta h \quad (IV.7)$$

Innymi słowy idealna turbina od idealnej sprężarki różni się jedynie tym, że moc turbiny jest liczbą dodatnią, gdyż temperatura gazu po przejściu przez turbinę zmniejsza się i  $\Delta h$  jest ujemne, a moc sprężarki jest liczbą ujemną.

Dla gazu doskonałego uzyskany wzór (IV.7) opisujący moc turbiny można dalej przekształcić, gdyż wówczas  $\Delta u = C_v \Delta T$ , gdzie  $\Delta T = T_{out} - T_{inp}$ . Stosując równanie Clapeyrona dla jednego mola gazu,  $p v = RT$ , dostaje się:

$$\Delta h = \Delta(u + p v) = \Delta u + \Delta(p v) = C_v \Delta T + R \Delta T = (C_v + R) \cdot \Delta T \quad (IV.8)$$

gdzie skorzystano z zależności  $\Delta(p v) = R \Delta T$  wynikającej z równania Clapeyrona. Dalej, wykorzystując równość  $C_p = C_v + R$ , dostaje się:

$$\Delta h = C_p \Delta T \quad (IV.9)$$

i moc idealnej turbiny zasilanej gazem doskonałym:

$$P_{turb} = -\dot{n} \cdot C_p \Delta T \quad (IV.10)$$

W zastosowaniach technicznych przyjęto podawać przepływ masowy gazu  $\dot{m}$  w kilogramach na sekundę. Ponieważ masa cząsteczkowa gazu  $M_A$  najczęściej wyrażana jest w gramach, przepływ molowy i masowy łączy relacja:

$$\dot{n}_{[mol/s]} = \frac{1000 \cdot \dot{m}_{[kg/s]}}{M_A [g]} \quad (IV.11)$$

Idealna turbina jest maszyną odwracalną i izolowaną termicznie od otoczenia. Można zatem wnioskować, że stan wejściowy gazu  $p_{inp}$ ,  $v_{inp}$ ,  $T_{inp}$  musi leżeć na tej samej odwracalnej adiabadzie co stan wyjściowy gazu opisany parametrami  $p_{out}$ ,  $v_{out}$ ,  $T_{out}$ . Jeśli turbina napędzana jest gazem doskonałym, to parametry te muszą być związane znaną relacją  $p_{inp} v_{inp}^\kappa = p_{out} v_{out}^\kappa$ , gdzie  $\kappa = C_p / C_v$  jest wykładnikiem adiadyty. Jednak dla maszyn przepływowych objętość molowa  $v$  jest niewygodnym w użyciu parametrem i korzystając z funkcji stanu dla jednego mola,  $p v = RT$ , powyższy związek można wyrazić za pomocą ciśnienia i temperatury:

$$p_{inp}^\kappa T_{inp}^{1-\kappa} = p_{out}^\kappa T_{out}^{1-\kappa} \quad (IV.12)$$

Wzór (IV.12) umożliwia na przykład obliczenie  $T_{inp}$ , gdy znane są ciśnienia  $p_{inp}$ ,  $p_{out}$  i temperatura  $T_{out}$ . Ten bardzo użyteczny wzór trudno zapamiętać i warto poznać metodę jego wyprowadzenia bazującą na bilansie zmian entropii. Ogólnie metoda rozwiązywania zadań oparta na bilansie entropii jest w wielu przypadkach bardzo wydajna i choćby dlatego warto ją poznać, zaakceptować i używać. Podobnie jak w przypadku energii zgromadzonej w turbinie, również entropia zgromadzona w turbinie,  $S_{turb}$ , musi być stała, czyli jej pochodna po czasie musi być zerowa.

$$\frac{d}{dt}(S_{turb}) = 0 \quad (IV.13)$$

Do turbiny wpada  $\dot{n}$  moli gazu na sekundę: każdy mol wnosi  $s_{inp}$  entropii, a wylatujący mol gazu wynosi  $s_{out}$  entropii. Z założenia, że turbina jest maszyną odwracalną, wynika jedynie, że jest dopuszczalna wymiana ciepła pomiędzy turbiną i otoczeniem, ale pod warunkiem, że dla każdej porcji wymiany ciepła  $\delta q_{wymiany}$  pomiędzy turbiną i otoczeniem spełniona jest relacja charakteryzująca procesy odwracalne:

$$ds_{wymiany} = \frac{\delta q_{wymiany}}{T_{wymiany}} \quad (IV.14)$$

Jednak dla idealnej turbiny założono, że nie ma wymiany ciepła pomiędzy turbiną i otoczeniem i że w szczególności idealna turbina nie wymaga chłodzenia. Czyli całkowity brak wymiany ciepła z otoczeniem dla idealnej turbiny oznacza, że każda elementarna wymiana ciepła z otoczeniem jest zerowa,  $\delta q_{wymiany} = 0$ , czyli zawsze  $ds_{wymiany} = 0$ , a zatem całkowita wymiana entropii z otoczeniem też jest zerowa i jej pochodna po czasie też jest zerowa,  $\dot{S}_{wymiany} = 0$ . Zatem ogólne równanie bilansujące pochodną po czasie entropii zgromadzonej w turbinie ma postać:

$$0 = \frac{d}{dt}(S_{turb}) = \dot{n} \cdot (s_{inp} - s_{out}) + \dot{S}_{wymiany} \quad (IV.15)$$

ale jeśli  $\dot{S}_{wymiany} = 0$ , czyli dla idealnej, adiabatycznej turbiny sprowadza się do równania:

$$s_{out} - s_{inp} = \Delta s = 0 \quad (IV.16)$$

Warunek ten ma zastosowanie w odniesieniu do każdego gazu napędzającego idealną, odwracalną, adiabatyczną turbinę. Jednak jedynie w przypadku gazu doskonałego różnicę entropii pomiędzy stanem końcowym i początkowym każdego mola gazu można wyrazić znaną relacją (II.14), która dla jednego mola gazu, czyli gdy  $n = 1$ , ma postać:

$$s_{out} - s_{inp} = \Delta s = C_p \ln \left( \frac{T_{out}}{T_{inp}} \right) - R \ln \left( \frac{p_{out}}{p_{inp}} \right) \quad (IV.17)$$

Jak łatwo sprawdzić, relacja (IV.17) jest tożsama z wcześniej otrzymanym wzorem z równania adiabaty dla gazu doskonałego (IV.12):  $p_{inp}^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} T_{inp} = p_{out}^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} T_{out}$ .

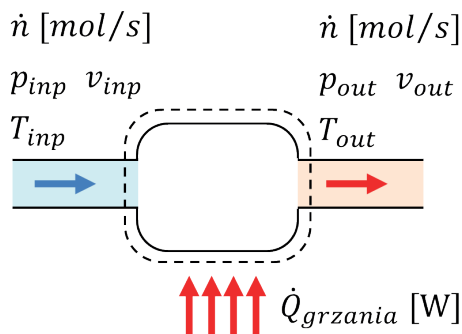
## IV.2. Idealny kocioł i idealna chłodnica

Podobnie jak turbina i sprężarka zostanie opisany idealny kocioł i idealna chłodnica, czyli druga para maszyn przepływowych wzajemnie odwracalnych.

Rozważony zostanie idealny kocioł, przez który przepływa  $\dot{n}$  moli gazu na sekundę. Jest on podgrzewany ze stałą mocą  $\dot{Q}_{grzania}$ , co ilustruje rysunek IV.2. Każdy mol gazu, wpadając



do kotła, ma ciśnienie  $p_{inp}$ , objętość molową  $v_{inp}$  oraz temperaturę  $T_{inp}$ , a opuszczając kocioł, ma parametry:  $p_{out} = p_{inp}$ ,  $v_{out}$ ,  $T_{out}$ . Należy podkreślić, że podobnie jak dla turbiny pomijana jest energia kinetyczna *paczek* gazu.



Rysunek IV.2. Idealny kocioł

Ze schematu widać, że podobnie jak w przypadku idealnej turbiny kocioł pracuje w stałych warunkach, czyli pochodna po czasie energii zgromadzonej w kotle jest zerowa.

$$\frac{d}{dt}(E_{kocioł}) = 0 \quad (IV.18)$$

Bilans pochodnej po czasie energii kotła uwzględnia przepływ  $\dot{n}$  moli gazu na sekundę w analogiczny sposób jak przy przepływie gazu przez turbinę, ale zamiast wykonanej pracy uwzględnia moc cieplną,  $\dot{Q}_{grzania}$ , z jaką ogrzewany jest gaz w kotle, oraz pomija wszelkie straty ciepła:

$$0 = \frac{d}{dt}(E_{kocioł}) = \dot{n} \cdot ((u_{inp} + p_{inp} v_{inp}) - (u_{out} + p_{out} v_{out})) + \dot{Q}_{grzania} \quad (IV.19)$$

Korzystając z wprowadzonego pojęcia entalpii, dla dowolnego gazu moc kotła można obliczyć:

$$\dot{Q}_{grzania} = \dot{n} \cdot \Delta h \quad (IV.20)$$

Natomiast moc kotła podgrzewającego gaz doskonały wynosi:

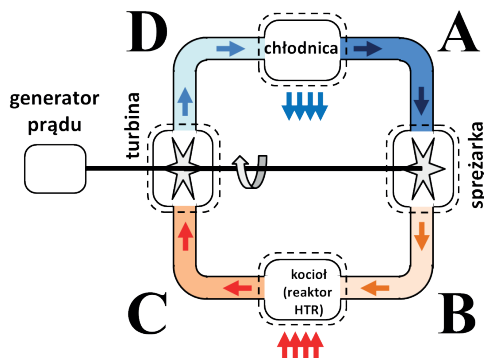
$$\dot{Q}_{grzania} = \dot{n} \cdot C_p \Delta T \quad (IV.21)$$

Oczywiście moc chłodzenia dla idealnej chłodnicy opisana jest identyczną zależnością. Idealny kocioł będzie się różnił od chłodnicy jedynie tym, że moc grzania  $\dot{Q}_{grzania}$  kotła jest wielkością dodatnią, a chłodnicy – ujemną.

Ze schematu idealnego kotła widać, że ciśnienia na wejściu i wyjściu muszą być takie same  $p_{inp} = p_{out}$ . Oznacza to, że wykonanie bilansu pochodnej entropii dla idealnego kotła, co byłoby bardzo trudne, o ile wykonalne, na szczęście nie jest konieczne, gdyż nie prowadzi do uzyskania żadnej nowej informacji.

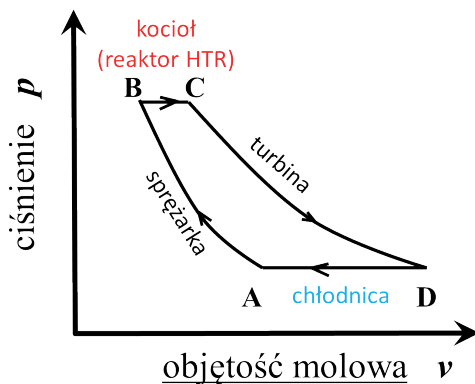
### IV.3. Cykl Braytona: kocioł, turbina, chłodnica i sprężarka

Zostanie rozważony zamknięty cykl Braytona. Cykl ten jak dotąd nie znalazł zastosowania w energetyce, ale możliwe, że kiedyś zostanie zrealizowany w elektrowni jądrowej wykorzystującej wysokotemperaturowy reaktor jądrowy chłodzony helmem – *high temperature reactor*, w skrócie HTR.



**Rysunek IV.3.** Elektrownia gazowa z zamkniętym cyklem Braytona, w której wysokotemperaturowy reaktor jądrowy typu HTR chłodzony helmem pełni funkcję kotła

W przedstawionym na rysunku IV.3 układzie reaktor HTR ma pełnić funkcję kotła, a pozostałe jego elementy to turbina, chłodnica i sprężarka. Ważne też, aby tak dobrać parametry pracy turbiny, sprężarki i generatora, by były one połączone jednym wałem i moc, z jaką pracuje turbina, służyła do odpowiedniego napędzania sprężarki i generatora prądu.



**Rysunek IV.4.** Zamknięty cykl Braytona w przestrzeni  $p$ - $v$

Na rysunku IV.4 można prześledzić w przestrzeni  $p$ - $v$  parametry jednego mola gazu w cyklu, w jakim obiega on układ pokazany na rysunku IV.3. Kolejne procesy to:

- AB – adiabatyczne sprężanie – sprężarka,
- BC – izobaryczny ogrzewanie – kocioł,
- CD – adiabatyczne rozprężanie – turbina,
- DA – izobaryczne chłodzenie – chłodnica.

**Uwaga 1:** W przypadku maszyn przepływowych wskazanie, że na osi X pokazana jest objętość gazu zamiast objętość molowa gazu przepływającego przez układ, może prowadzić do nieporozumień i pomyłek.

**Uwaga 2:** Typowa elektrownia gazowa pracuje w otwartym cyklu Braytona, gdzie rolę chłodnicy pełni system pobierania z atmosfery zimnego powietrza, które wraz z gazem ziemnym trafia do komory spalania, a po spaleniu do atmosfery odprowadzane są ciepłe spaliny. Typowa turbina jest zintegrowana ze sprężarką i kotłem. W szczególności mówi się o komorze spalania w turbinie.

Przedstawiony zarys opisu maszyn przepływowych pokazuje, że entalpia jest bardzo użytecznym pojęciem. Moc idealnej, adiabatycznej turbiny i sprężarki oraz moc idealnego kotła i chłodnicy są równe iloczynowi zmiany entalpii molowej przepływającego gazu i ilości moli gazu przepływającego przez każdą z tych maszyn.

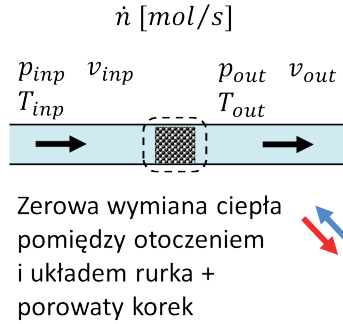
Co więcej, aby obliczyć zmianę entalpii gazu, nie trzeba znać szczegółów technicznych sposobu przechodzenia gazu ze stanu początkowego do końcowego. Wystarczy znać parametry początkowe i końcowe gazu. Dlatego mówi się, że entalpia jest potencjałem termodynamicznym, podobnie jak poznana energia wewnętrzna i entropia. Warto też podkreślić, że dla gazu doskonałego obliczenie zmiany entalpii molowej (entalpii jednego mola gazu) jest wyjątkowo proste:  $\Delta h = C_p \Delta T$ . Analogicznie entalpia  $n$  moli gazu doskonałego wynosi:  $\Delta H = n \cdot \Delta h = n \cdot C_p \Delta T$ .

Pewna trudność polega na tym, że w zależności od funkcji maszyny przepływowej zmiana entalpii opisuje albo pracę mechaniczną jak w turbinie, albo dostarczone ciepło jak w kotle. Bez wątplenia taka sytuacja jest trudna do zaakceptowania z intuicyjnego punktu widzenia i rodzi pytania o interpretację pojęcia entalpii, o wyjaśnienie, czym jest entalpia. Wydaje się, że najlepszym sposobem rozwiązania tej trudności jest uzyskanie umiejętności rozwiązywania zadań, w których pojęcie entalpii jest użyteczne. Dzięki temu można nabrać pewności, że entalpia w odwracalnych maszynach przepływowych jest czymś w rodzaju waluty, wskazującej, ile należy zapłacić za dostarczone ciepło albo za wykonaną pracę.

## IV.4. Entalpia w nieodwracalnym procesie Joule’a–Thomsona (JT)

Rysunek IV.5 ilustruje przebieg doświadczenia Joule’a–Thomsona (JT), w którym gaz *przepycha* się przez porowaty korek. Rury doprowadzające i odprowadzające gaz są idealnie izolowane termicznie, a porowaty korek jest nieważki (bardzo lekki), czyli nie może

pochłaniać ciepła, jego pojemność cieplna jest niemal zerowa, pomijalnie mała, nie może ani zwiększać, ani zmniejszać swojej temperatury.



Rysunek IV.5. Schemat doświadczenia Joule'a-Thomsona

Wielkość porów w korku i ciśnienia gazów są tak dobrane, aby przepływ gazu był kwazistacjonarny, by po obu stronach korka gaz był w równowadze termodynamicznej, czyli w szczególności miał dobrze określoną temperaturę i ciśnienie. Taki przepływ gazu jest dość powolny, równowagowy, ale w oczywisty sposób jest to proces nieodwracalny, gdyż przepływ gazu jest możliwy jedynie w kierunku od ciśnienia większego  $p_{inp}$  do ciśnienia mniejszego  $p_{out}$ . Innymi słowy, jeśli nakręcić film z przebiegu doświadczenia JT i wyświetlić go od końca, to każdy zauważy, że w rzeczywistości jest niemożliwe, aby porowaty korek mógł spowodować przepływ gazu od ciśnienia mniejszego do większego.

Energia korka jest pomijalnie mała, a energia gazu w korku  $E_{gaz\_korek}$  musi być stabilna, czyli pochodna po czasie energii zgromadzonej w korku musi być zerowa:

$$\frac{d}{dt}(E_{gaz\_korek}) = 0 \quad (IV.22)$$

Zatem bilans pochodnej po czasie z energii gazu w korku jest następujący:

$$0 = \frac{d}{dt}(E_{gaz\_korek}) = \dot{n} \cdot ((u_{inp} + p_{inp} v_{inp}) - (u_{out} + p_{out} v_{out})) \quad (IV.23)$$

Korzystając z wprowadzonego pojęcia entalpii, można zauważyć, że w doświadczeniu JT dla dowolnego gazu zawsze zachodzi równość:

$$h_{out} - h_{inp} = \Delta h = 0 \quad (IV.24)$$

Czyli w nieodwracalnym procesie JT entalpia przepływającego gazu się nie zmienia. Ten wynik bez wątpliwości klóci się z naszą intuicją, gdyż czujemy, że gaz o większym ciśnieniu ma większą użyteczność niż gaz o ciśnieniu mniejszym. Jednak już wstępne zapoznanie się z pojęciem entropii pokazuje, że o użyteczności gazu w maszynach przepływowych decyduje nie tylko entalpia, ale również jego entropia. Im entropia gazu jest mniejsza, tym użyteczność gazu jest większa. Wydaje się, że najlepszym sposobem opanowania trudnej umiejętności oceny użyteczności gazu jest nabranie wprawy w rozwiązywaniu zadań.

## IV.5. Gaz doskonały i gazy rzeczywiste w doświadczeniu JT

Dla gazu doskonałego doświadczenie Joule’a–Thomsona jest zwyczajnie nudne, gdyż – jak pokazano – zmiana entalpii molowej gazu w doświadczeniu JT jest zerowa. Wiadomo również, że dla gazu doskonałego  $\Delta h = C_p \Delta T$ , czyli jeśli  $\Delta h = 0$ , to i  $\Delta T = 0$ . Cóż może być ciekawego, gdy z obu stron korka temperatura gazu jest taka sama?

Równocześnie widać, że pomiar  $\Delta T$  w doświadczeniu JT dla gazów rzeczywistych może dostarczyć informacji o istotnej różnicy pomiędzy gazami rzeczywistymi i gazem doskonałym. Dla takich gazów jak azot i tlen doświadczenie Joule’a–Thomsona wykonane w temperaturze pokojowej pokazało, że po przecięnięciu przez porowaty korek ich temperatura się obniża. Zauważyli to James Prescott Joule i William Thomson (Lord Kelvin) już w 1852 roku, ale nie przekuli tego wyniku na praktyczne zastosowania. Zrobili to w Krakowie ponad dwadzieścia lat później, w 1883 roku, profesorowie Zygmunt Wróblewski i Karol Olszewski, skraplając azot i tlen. Zasada działania ich aparatury jest prosta. Gaz po przecięnięciu przez porowaty korek zmniejsza swoją temperaturę i zostaje wykorzystany do schładzania gazu, który zmierza w kierunku porowatego korka i dopiero po wykonaniu tej misji jest wypuszczany do atmosfery. Dzięki temu kolejne porcje gazu zmierzające do korka mają coraz niższą temperaturę. Jeśli układ jest dobrze izolowany termicznie i do dyspozycji jest odpowiednio duży zbiornik ze sprężonym gazem, to widać, że prędzej czy później opisany mechanizm chłodzenia doprowadzi do tak niskiej temperatury, że gaz się skropli. Jeśli rura zostanie ustawiona pionowo, gaz będzie się przeciskał przez porowaty korek z góry na dół i po jakimś czasie zacznie z niego kapać skroplony gaz.

Warto dodać, że w doświadczeniu JT przeprowadzanym w temperaturze pokojowej wodór i hel zwiększają swoją temperaturę. Dzieje się tak również w niższych temperaturach, co powoduje, że skroplenie szczególnie helu jest bardzo trudne i wymaga albo zastosowania (po wstępnym ochłodzeniu) odpowiedniego wysokiego ciśnienia, jak w skraplarkach Simona, albo też sprężenia i wstępnego ochłodzenia za pomocą ciekłego wodoru.

## IV.6. Paradoks w schładzaniu się gazu doskonałego

W codziennych doświadczeniach spotykamy się z sytuacją, gdy czujemy, że zbiornik ze sprężonym gazem schładza się, kiedy gaz jest z niego wypuszczany. Tak dzieje się na przykład z pojemnikiem z dezodorantem w spreju. W wielu źródłach ten powszechnie odczuwany chłód pojemnika przywołuje się jako przykład ilustrujący omówione powyżej doświadczenia Joule’a–Thomsona. Podkreśla się, że obniżenie temperatury zbiornika jest możliwe jedynie dzięki temu, że wypuszczany jest z niego gaz rzeczywisty, a nie doskonały.

Niestety taka interpretacja tego doświadczenia jest fałszywa, co ilustruje zadanie rozwiązane w kolejnym rozdziale.

## IV.7. Rozwiązanie paradoksu w schładzaniu się gazu doskonałego

W celu uproszczenia zadania butla ze sprężonym gazem doskonałym zostanie unieruchomiona i umieszczona w nieskończenie dużej próżni, na przykład kosmicznej. Układ butli z gazem jest układem zamkniętym i izolowanym. Jeśli przez niewielki otwór gaz będzie wylatywał do próżni, to można użyć bilansu energii do opisu zachodzących procesów. Jak dotąd wszystkie omawiane procesy były równowagowe, czyli wypadkowa siła wywierana na tłok była zerowa, a energia kinetyczna przepływających *paczek* z gazem była pomijana. Tu jednak należy uwzględnić niezerową siłę wypadkową, z jaką wypychana jest każda *paczka* z gazem i tym samym energię kinetyczną, z jaką *paczka* jako całość się porusza. Bilans energii przed wypuszczeniem i po wypuszczeniu ze zbiornika niewielkiej części mola gazu  $\delta n$  jest następujący:

$$nC_v T = (n - \delta n)C_v(T - \delta T) + \delta n \cdot C_v T + E_{kin, \delta n} \quad (IV.25)$$

gdzie:

- $nC_v T$  – energia wewnętrzna gazu w butli przed wypuszczeniem niewielkiej porcji gazu zawierającej  $\delta n$  moli,
- $(n - \delta n)C_v(T - \delta T)$  – energia wewnętrzna gazu w butli po wypuszczeniu  $\delta n$  moli gazu,
- $\delta n \cdot C_v T$  – energia wewnętrzna *paczki* gazu, która opuszcza butlę,
- $E_{kin, \delta n}$  – energia kinetyczna, z jaką porusza się jako całość *paczka* wypuszczonego gazu.

Oczywiście *paczka* gazu wypuszczonego do próżni przestanie być *paczką* o ustalonej objętości, *rozpłynie* się w próżni, ale nadal centrum masy tej *paczki* będzie poruszać się ze stałą prędkością względem butli. *Paczka* ta wciąż będzie miała jako całość energię kinetyczną równą pracy, jaką wykonał gaz, wypychając ją z butli, czyli:

$$E_{kin, \delta n} = p\delta V \quad (IV.26)$$

gdzie  $\delta V$  jest objętością, jaką zajmowała w butli *paczka* licząca  $\delta n$  moli gazu tuż przed wypchnięciem jej z butli. Gaz w butli jest gazem doskonałym, czyli równanie stanu dla  $\delta n$  moli zajmujących objętość  $\delta V$  jest też równaniem Clapeyrona:

$$p \cdot \delta V = \delta n \cdot RT \quad (IV.27)$$

Zatem równanie (IV.25) bilansujące energię przybiera postać:

$$nC_v T = (n - \delta n)C_v(T - \delta T) + \delta n \cdot C_v T + \delta n \cdot RT \quad (IV.28)$$

Po prostych przekształceniach i pominięciu wielkości  $(\delta n \cdot \delta T)$  jako znacznie mniejszej niż wszystkie inne dostaje się:

$$nC_v \cdot \delta T = \delta n \cdot RT \quad (IV.29)$$

Układając równanie różnicowe, przyjęto, że zmiana temperatury  $\delta T$  i liczba moli wyrzucanego gazu  $\delta n$  są wielkościami dodatnimi. Jednak zarówno temperatura gazu w butli, jak i liczba moli gazu w butli zmniejszają się. Zatem przechodząc od równania różnicowego do różniczkowego, należy dokonać konwersji znaków:

$$\delta T \rightarrow -dT, \quad \delta n \rightarrow -dn \quad (\text{IV.30})$$

Otrzymujemy w ten sposób równanie różniczkowe:

$$nC_v dT = RTdn \quad (\text{IV.31})$$

Równanie to łatwo rozwiązać, wykorzystując stosowaną już w tej publikacji metodę rozdzielania zmiennych, czyli zapisując je w takiej postaci, aby każdy jego człon zależał tylko od jednej zmiennej:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dn}{n} \quad (\text{IV.32})$$

Widać, że obie strony można scałkować od stanu początkowego do końcowego. Po lewej stronie stan początkowy i końcowy opisują temperatury  $T_0$  i  $T_K$ . Po prawej stronie równania zaś – początkowa i końcowa liczba moli gazu w butli, odpowiednio  $n_0$  i  $n_K$ . Całkowe równanie ma zatem postać:

$$\int_{T_0}^{T_K} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_v} \cdot \int_{n_0}^{n_K} \frac{dn}{n} \quad (\text{IV.33})$$

Jego rozwiązaniem jest:

$$\ln\left(\frac{T_K}{T_0}\right) = \frac{R}{C_v} \cdot \ln\left(\frac{n_K}{n_0}\right) \quad (\text{IV.34})$$

co po prostym przekształceniu daje:

$$T_K = T_0 \cdot \left(\frac{n_K}{n_0}\right)^{\frac{R}{C_v}} \quad (\text{IV.35})$$

Dla jednoatomowego gazu doskonałego,  $C_v = (3/2)R$ , gdy w zbiorniku pozostanie połowa gazu,  $n_K = n_0/2$ , jego temperatura końcowa wyniesie  $T_K \approx 0,63 \cdot T_0$ .

Podsumowując, pokazano, że gdy gaz doskonały jest wypuszczany do próżni, to schładza się butla, w której gaz ten był zgromadzony. Dla przypomnienia: w przypadku rozprężenia gazu do drugiego zbiornika<sup>7</sup> energia każdej *paczki* wypuszczonego gazu pozostawała w układzie dwóch izolowanych zbiorników i temperatura układu pozostawała stała.

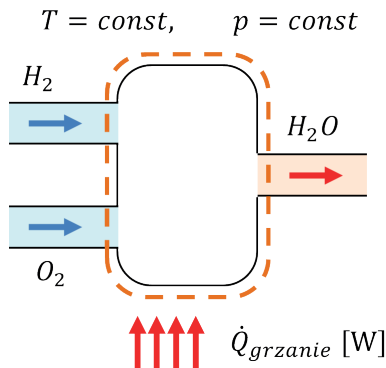
Zadanie podobne do przedstawionego bardzo często pojawia się na egzaminach wstępnych na studia doktoranckie na najlepszych uczelniach technicznych w USA, a także w Polsce.

<sup>7</sup> Patrz: rozdział 4.1: *Procesy odwracalne i nieodwracalne*, w: *Fizyka dla szkół wyższych. Tom 2*, dz. cyt.

# V. Termodynamika ogniwa paliwowego

## V.1. Spalanie wodoru w tlenie w przepływowej komorze spalania

Na początku zostanie przeanalizowany proces całkowitego spalania wodoru w tlenie w przepływowej komorze spalania pokazanej na rysunku V.1. System jest tak skonstruowany, aby ciśnienie w całym układzie było stałe  $p = const$ , stała była temperatura pracy komory spalania  $T = const$  i była równa temperaturze wodoru, tlenu oraz powstającej wody. Stałość temperatury zapewnia odpowiedni system chłodzenia komory spalania.



**Rysunek V.1.** Przepływowa komora spalania wodoru w tlenie w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia

Każdy mol wodoru i tlenu, wpadając do komory spalania, ma ciśnienie  $p_{H_2}$  i  $p_{O_2}$ , objętość molową (czyli objętość jednego mola)  $v_{H_2}$  i  $v_{O_2}$ , oraz temperatury  $T_{H_2}$  i  $T_{O_2}$ , a opuszczająca komorę woda (gaz, para wodna) ma parametry  $p_{H_2O}$ ,  $v_{H_2O}$ ,  $T_{H_2O}$ . Spełnione są też warunki  $p_{H_2} = p_{O_2} = p_{H_2O} = p_{const}$  oraz  $T_{H_2} = T_{O_2} = T_{H_2O} = T_{const}$ .

Należy podkreślić, że podobnie jak w przypadku turbiny i kotła pomijana jest energia kinetyczna paczek gazu przepływających przez komorę spalania. Innymi słowy zakłada się zerową prędkość unoszenia, z jaką gazy przepływają przez komorę spalania.

Z ogólnej wiedzy i ze schematu pokazanego na rysunku V.1 wynika, że idealna komora spalania, pracując w stabilnych warunkach, musi być odpowiednio chłodzona, czyli moc  $\dot{Q}_{grzanie}$  ciepła dostarczanego do komory ma wartość ujemną. Aby komora pracowała



stabilnie, energia zgromadzona w komorze spalania  $E_{komora}$  musi być stała w czasie, czyli jej pochodna po czasie musi być zerowa:

$$\frac{d}{dt}(E_{komora}) = 0 \quad (V.1)$$

Całkowite spalanie wodoru w tlenie ma szansę zajść (i zachodzi), gdy do komory wpada dwa razy mniej moli tlenu niż wodoru i gdy spełniona jest stechiometryczna proporcja liczby moli gazów:



Każdy mol gazu przepływający przez komorę zmienia jej energię o wartość równą entalpii molowej  $h = u + pv$  i widać, że tlen oraz wodór zwiększają energię komory, a opuszczająca ją woda – zmniejsza. Zatem warunek stacjonarności pracy komory ma postać:

$$0 = \frac{d}{dt}(E_{komora}) = \dot{n} \cdot \left( h_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h_{\text{O}_2} - h_{\text{H}_2\text{O}} \right) + \dot{Q}_{grzania} \quad (V.3)$$

gdzie  $h_{\text{H}_2}$ ,  $h_{\text{O}_2}$ ,  $h_{\text{H}_2\text{O}}$  to entalpie molowe wodoru, tlenu i wody. Z równania (V.3) wprost dostaje się:

$$\dot{Q}_{grzania} = \dot{n} \cdot \left( h_{\text{H}_2\text{O}} - \left( h_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h_{\text{O}_2} \right) \right) \quad (V.4)$$

$$\dot{Q}_{grzania} = \dot{n} \cdot (h_{out} - h_{inp}) \quad (V.5)$$

gdzie w równaniu (V.5) wprowadzono oznaczenie na wejściową i wyjściową entalpię molową:  $h_{inp} = h_{\text{H}_2} + (1/2)h_{\text{O}_2}$  oraz  $h_{out} = h_{\text{H}_2\text{O}}$ . Zostanie teraz wprowadzona wielkość tymczasowo nazwana zmianą entalpii molowej  $\Delta h = h_{out} - h_{inp}$ . Widać, że inaczej niż w przypadku turbiny i kotła zmiana entalpii uwzględnia efekt *zniknięcia* wodoru i tlenu oraz *stworzenia* wody. Potrzebna jest lepsza nazwa i powszechnie wielkość ta nazywana jest entalpią tworzenia, tu entalpią tworzenia mola wody. Standardowa wartość entalpii tworzenia wody, czyli przy stałej temperaturze  $T = 298 \text{ K}$  i stałym ciśnieniu  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , dla wody w postaci gazowej wynosi:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{g H}_2\text{O}) = -241,60 \text{ kJ/mol},$$

a w postaci ciekłej, czyli po skropleniu:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{c H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ kJ/mol}.$$

Wielkości liczbowe entalpii tworzenia mola wody są podane przy założeniu, że standardowe entalpie tworzenia wodoru i tlenu w postaci gazowej są dokładnie zerowe:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{g H}_2) = 0,00 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{g O}_2) = 0,00 \text{ kJ/mol}.$$

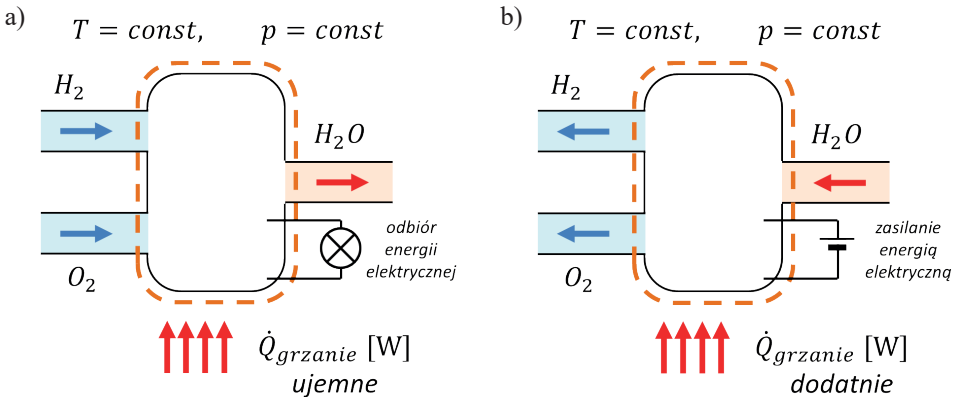
Podsumowując, moc cieplna wydzielana przy całkowitym spalaniu wodoru w tlenie, gdy produkowana woda jest w postaci ciekłej, wynosi:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{wydzielana}} &= -\dot{Q}_{\text{grzania}} \\ \dot{Q}_{\text{wydzielana}} &= \dot{n} \cdot 285,84 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (\text{V.6})$$

Z przeprowadzonej analizy wynika, że w reakcjach egzotermicznych entalpia tworzenia jest ujemna. Intuicja podpowiada też, że opisany proces całkowitego spalania wodoru w tlenie jest procesem nieodwracalnym. Film nakręcony podczas takiego procesu i puszczony od końca pokaże – wydaje się niemożliwą do realizacji – sytuację, gdy para wodna podgrzewana w komorze rozkłada się na wodór i tlen, i w dodatku te dwa gazy zostają rozdzielone.

## V.2. Odwracalna reakcja wodoru z tlenem w przepływowej komorze reakcji

Dysponując analizą zmian entropii, można zaprojektować maszynę przepływową spełniającą termodynamiczny warunek odwracalności. Maszyna taka, zasilana parą wodną i energią elektryczną, będzie rozkładała wodę na wodór i tlen. W odwrótnej sytuacji, czyli gdy będzie zasilana wodorem i tlenem, gazy te, łącząc się w cząsteczki wody, będą generowały energię elektryczną. Pierwszy typ maszyn to elektrolizer, który pobiera energię elektryczną i ciepło, a drugi to ogniwo paliwowe generujące energię elektryczną, ale wymagające też chłodzenia. Należy podkreślić, że techniczne szczegóły każdej z tych maszyn przepływowych muszą być różne i na rysunku V.2 są intencjonalnie całkowicie pominięte, aby podkreślić, że przeprowadzona poniżej analiza określi jedynie termodynamiczne warunki odwracalności.



**Rysunek V.2.** Idealne ogniwo paliwowe (a) i idealny elektrolizer (b) jako dwie idealne, wzajemnie odwracalne maszyny przepływowe

### V.3. Ogniwo paliwowe

Dalsze rozważania zostaną przeprowadzone dla idealnego, odwracalnego ogniwa paliwowego. Będzie można je wprost wykorzystać do analizy pracy elektrolizera, gdyż obie te maszyny są wzajemnie do siebie odwracalne. Warunek stacjonarności pracy ogniwa paliwowego można zapisać jako:

$$0 = \frac{d}{dt}(E_{ogniwa}) = \dot{n} \cdot \left( h_{H_2} + \frac{1}{2} h_{O_2} - h_{H_2O} \right) + \dot{Q}_{grzania} - P_{elektr} \quad (V.7)$$

gdzie  $P_{elektr}$  to moc elektryczna wyprowadzona na zewnątrz ogniwa. Znak plus przed  $\dot{Q}_{grzania}$  i znak minus przed  $P_{elektr}$  odzwierciedlają przyjętą konwencję pierwszej zasady termodynamiki,  $\Delta U = Q - W$ , gdzie  $Q$  oznacza ciepło dostarczone do układu (tu: ogniwa paliwowego), a  $W$  pracę wykonaną przez układ na zewnątrz tego układu, tu: wyprowadzoną na zewnątrz moc elektryczną  $P_{elektr}$ .

Warunek odwracalności oznacza, że dostarczona z zewnątrz moc cieplna musi być związana z dostarczaną z zewnątrz entropią przez relację:

$$\Delta \dot{S}_{dostarczone}^{z\ zewnatrz} = \frac{\dot{Q}_{grzania}}{T_{const}} \quad (V.8)$$

gdzie  $T_{const}$  jest stałą temperaturą pracy ogniwa paliwowego. Po drugie, entropia ogniwa paliwowego także musi być stała, czyli spełniać warunek:

$$0 = \frac{d}{dt}(S_{ogniwa}) = \dot{n} \cdot \left( s_{H_2} + \frac{1}{2} s_{O_2} - s_{H_2O} \right) + \Delta \dot{S}_{dostarczone}^{z\ zewnatrz} \quad (V.9)$$

gdzie  $s_{H_2}$ ,  $s_{O_2}$ ,  $s_{H_2O}$  to entropie molowe wodoru, tlenu i wody.

Korzystając z równań (V.7)–(V.9), dostaje się moc elektryczną ogniwa:

$$P_{elektr} = -\dot{n} \cdot \left( (h_{H_2O} - T_{const} \cdot s_{H_2O}) - \left( (h_{H_2} - T_{const} \cdot s_{H_2}) + \frac{1}{2} (h_{O_2} - T_{const} \cdot s_{O_2}) \right) \right).$$

Widać, że warto zdefiniować nową funkcję stanu:

$$g = \overset{\text{def}}{\mu} = h - Ts = u + pv - Ts \quad (V.10)$$

Czasem jest ona oznaczana małą literą  $g$  i nazywana molową entalpią swobodną, molowym potencjałem Gibbsa, ale najczęściej jest nazywana potencjałem chemicznym i oznaczana grecką literą  $\mu$ . Po pomnożeniu przez liczbę moli dostaje się funkcję stanu oznaczaną dużą literą  $G$  i nazywaną entalpią swobodną lub potencjałem Gibbsa:

$$G = \overset{\text{def}}{H} - TS = U + pV - TS \quad (V.11)$$

**Dygresja:** Warto dodać, że wprowadzając termodynamikę na podstawie spójnego formalizmu matematycznego, najpierw definiuje się potencjał Gibbsa  $G$  – równanie (V.11), a następnie potencjał chemiczny każdego ze składników mieszaniny jako pochodną cząstkową potencjału Gibbsa po liczbie moli tego składnika  $n_i$  przy stałym ciśnieniu, stałej temperaturze i stałej liczbie moli wszystkich pozostałych składników

$\mu_i \stackrel{\text{def}}{=} (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$ . Dalej dowodzi się, że  $G = \sum_i n_i \mu_i$ . **Koniec dygresji.**

Po wprowadzeniu pojęcia molowej entalpii swobodnej moc elektryczną można teraz zapisać w bardziej przejrzysty sposób:

$$P_{\text{elektr}} = -\dot{n} \cdot \left( g_{\text{H}_2\text{O}} - \left( g_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} g_{\text{O}_2} \right) \right) \quad (\text{V.12})$$

$$P_{\text{elektr}} = -\dot{n} \cdot (g_{\text{out}} - g_{\text{inp}})$$

A następnie, podobnie jak w przypadku entalpii, można wprowadzić pojęcie molowej swobodnej entalpii tworzenia  $\Delta G$  oraz standardowej molowej entalpii swobodnej tworzenia. Wartość standardowej swobodnej entalpii tworzenia, czyli przy stałej temperaturze  $T = 298 \text{ K}$  i stałym ciśnieniu  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , dla wody w postaci gazowej wynosi:

$$\Delta G_{298 (\text{g H}_2\text{O})}^0 = -228,57 \text{ kJ/mol},$$

a w postaci ciekłej, czyli po skropleniu:

$$\Delta G_{298 (\text{c H}_2\text{O})}^0 = -237,13 \text{ kJ/mol}.$$

Wielkości te pochodzą z pomiarów i dają wprost oszacowanie mocy elektrycznej idealnego ogniwa paliwowego, gdy z ogniwa odbierana jest woda w postaci ciekłej.

$$P_{\text{elektr}} = \dot{n} \cdot 237,13 \text{ kJ/mol} \quad (\text{V.13})$$

Pamiętając, że moc cieplna wydzielana przy całkowitym spalaniu wodoru w tlenie (V.6) wynosi  $\dot{Q}_{\text{wydzielana}} = \dot{n} \cdot 285,84 \text{ kJ/mol}$ , można określić sprawność termodynamiczną ogniwa paliwowego:

$$\eta = \frac{P_{\text{elektr}}}{\dot{Q}_{\text{wydzielana}}} = \frac{\dot{n} \cdot 237,13}{\dot{n} \cdot 285,84} \cong 83\% \quad (\text{V.14})$$

Widać, że sprawność idealnie odwracalnego ogniwa paliwowego pracującego w stałej temperaturze  $T = 298 \text{ K}$  i pod stałym ciśnieniem  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  jest bardzo wysoka, co bez wątplenia jest inspiracją do konstruowania coraz lepszych ogniw paliwowych. Należy dodać, że przy tak niskiej temperaturze reakcje zachodzą dość powoli i aby zwiększyć moc, konstruowane są wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe pracujące przy temperaturach kilkuset stopni Celsjusza. Wówczas jednak ich sprawność maleje. Co więcej, całkowicie pominięte tu rozwiązania konstrukcyjne, w tym dobór odpowiednich materiałów, z których wytwarzane są elektrody oraz elektrolit, nadal jest wyzwaniem i dlatego ogniwa paliwowe nie są jeszcze powszechnie wykorzystywane.

## VI. Warunek spontanicznego przebiegu reakcji chemicznej

Na przykładzie ogniwa paliwowego pokazano, że spontaniczność reakcji chemicznej w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia związana jest z możliwością generowania energii elektrycznej, co pokazuje ujemna wartość zmiany entalpii swobodnej (potencjału Gibbsa)  $\Delta G < 0$ . Odwrotny przebieg reakcji jest możliwy, ale wymaga dostarczenia energii elektrycznej do elektrolizera, co pokazuje  $\Delta G > 0$ . Oczywiście chemia daleko wykracza poza problem ogniw paliwowych i elektrolizerów, a wprowadzona entalpia swobodna, którą można określić dla każdej reakcji chemicznej, dostarcza informacji o tym, czy dana reakcja będzie przebiegać spontanicznie w warunkach ustalonej temperatury i stałego ciśnienia:

**Jeśli zmiana entalpii swobodnej jest ujemna,  $\Delta G < 0$ , to przy zapewnieniu stałej temperatury i stałego ciśnienia reakcja przebiega spontanicznie.**

## VII. Synteza amoniaku

Już w XIX wieku odkryto, że nawozy azotowe znacznie zwiększają plony, ale nie potrafiono ich syntetyzować. Niemal jedynym ich źródłem była saletra chilijska, będąca również surowcem do produkcji materiałów wybuchowych, a utrudniony dostęp do niej ograniczał zbrojenia. Niektórzy stawiają tezę, że pierwsza wojna światowa mogła wybuchnąć jedynie dlatego, że Niemcy, a za nimi inni, opanowali technologię syntezy amoniaku. Szacuje się, że we współczesnym świecie dzięki nawozom sztucznym zaspokojony jest głód miliardów ludzi. Szacuje się też, że materiały wybuchowe powstałe na bazie amoniaku i technologii jego syntezy spowodowały śmierć nawet miliarda ludzi. Technologia syntezy amoniaku pokazała też drogę do syntezy innych produktów, w tym gazów bojowych, takich jak cyklon B, którym Niemcy wymordowali miliony Żydów. Bez wątpienia ludzkość musi pracować nad odpowiedzią na pytania o znaczenie etyki w nauce. Niemniej ważne jest też, aby wiedzieć, jak zsyntetyzować amoniak.

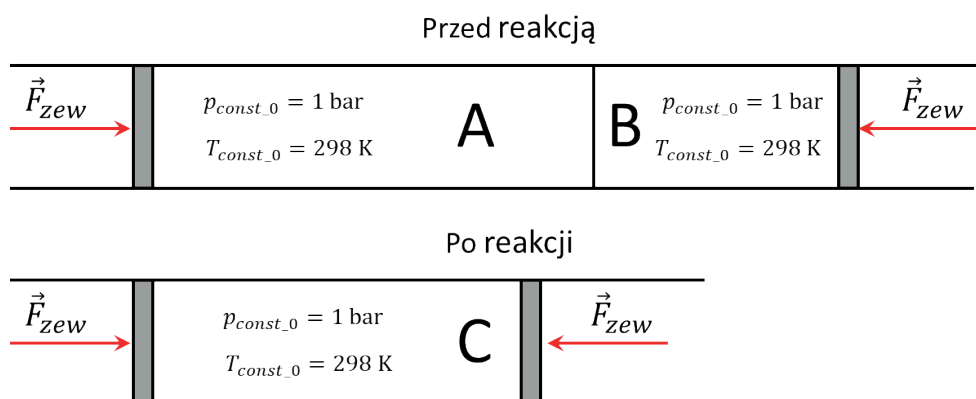
Reakcja spalania wodoru w tlenie w stałej temperaturze  $T = 298 \text{ K}$  i pod stałym ciśnieniem  $p = 1 \text{ bar}$  przebiega spontanicznie. Co więcej, spalenie wodoru jest praktycznie całkowite. Analogicznie jak w przypadku spalania wodoru w tlenie szkolna chemia podpowiada, że aby zsyntetyzować mol amoniaku, reakcja musi przebiegać według następującej proporcji liczby moli:



O kierunku przebiegu spontanicznej reakcji syntezy lub rozpadu amoniaku decyduje znak swobodnej entalpii tworzenia amoniaku i wiadomo, że w standardowym stanie ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ ) dla syntezy mola amoniaku  $\Delta G_{298(\text{NH}_3)}^0 = -16,45 \text{ kJ/mol}$ . Można zatem oczekiwać, że synteza zajdzie spontanicznie, ale niestety tak nie jest. Jednym z powodów jest stosunkowo mała *ujemność* swobodnej molowej entalpii tworzenia. Gdy reakcja osiągnie stan równowagi, czyli gdy liczba reakcji syntezy będzie równa liczbie reakcji rozpadu amoniaku, to produktem nie będzie czysty amoniak, ale mieszanina trzech gazów. Co więcej, w tej mieszaninie praktycznie nie będzie amoniaku. Nasuwa się zatem pytanie, w jakich warunkach, czyli w jakiej temperaturze i pod jakim ciśnieniem, należy przeprowadzić reakcję, aby produkować amoniak.

Można wykonać serie doświadczeń dla różnych stałych temperatur, a dla kolejnych stałych temperatur dla różnych ciśnień. Po ich wykonaniu uzyska się wiedzę, dla jakiej temperatury  $T_{const}$  i dla jakiego ciśnienia  $p_{const}$  produkcja amoniaku będzie najwydajniejsza. Warto jednak najpierw wykonać poniższą analizę.

Podana powyżej wartość  $\Delta G_{298(\text{NH}_3)}^0 = -16,45 \text{ kJ/mol}$  odnosi się do teoretycznej sytuacji całkowitego przereagowania wodoru i azotu w amoniak, co ilustruje rysunek VII.1. Tuż przed reakcją gazy A i B (odpowiednio wodór i azot) znajdują się w dwóch stykających się idealnych cylindrach z ruchomymi tłokami. W każdym ze zbiorników jest zapewniona stała temperatura odniesienia  $T_{const\_0} = 298 \text{ K}$  i stałe ciśnienie odniesienia  $p_{const\_0} = 1 \text{ bar}$ . Po usunięciu przegrody dzielącej zbiorniki A i B oraz po całkowitym przereagowaniu gazów w jednym wspólnym zbiorniku będzie znajdował się jedynie gaz C (amoniak) i zostanie zapewniona jego stała temperatura  $T_{const\_0} = 298 \text{ K}$  i stałe ciśnienie  $p_{const\_0} = 1 \text{ bar}$ .



**Rysunek VII.1.** Reakcja powstania produktu C po usunięciu przegrody dzielącej zbiorniki A i B i całkowitym przereagowaniu substratów A i B w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia

Parametry charakteryzujące przebieg tak wyidealizowanej teoretycznej reakcji można zapisać w tabeli VII.1.

**Tabela VII.1**

Parametry całkowitego przereagowania wodoru z azotem w amoniak

	Gaz A (wodór)	Gaz B (azot)	Gaz C (amoniak)	$\Delta G$
Stechiometria	$\frac{3}{2} \text{H}_2$	$\frac{1}{2} \text{N}_2$	$\text{NH}_3$	–
Liczba moli przed reakcją	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\Delta G_{298(\text{NH}_3)}^0 = -16,45 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Liczba moli po reakcji	0	0	1	

Realne reakcje chemiczne prawie nigdy jednak tak nie zachodzą i w stanie równowagi chemicznej zawsze będzie występowała mieszanina trzech gazów. Dla syntezy dwóch substratów (A, B) w jeden produkt (C) w warunkach stałego ciśnienia  $p_{const}$  i stałej temperatury  $T_{const}$  parametry charakteryzujące stan równowagi zapisano w tabeli VII.2.

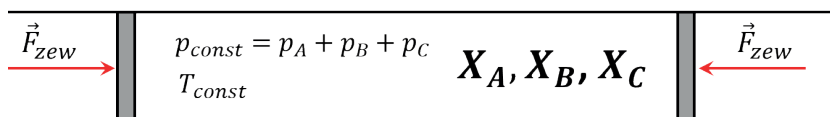
**Tabela VII.2**

Parametry stanu równowagi w reakcji syntezy produktu C z substratów A i B

		Substrat A	Substrat B	Produkt C	Entalpia swobodna
Stechiometria		$v_A \cdot A$	$v_B \cdot B$	$v_C \cdot C$	$G_{\text{start reakcji}}$
Liczba moli przed reakcją		$v_A$	$v_B$	0	
Stan równowagi	Liczba moli	$a$	$b$	$c$	Minimalna wartość $G$ równa $G_{\text{równowagi}}$
	Ciśnienia parcjalne	$p_A$	$p_B$	$p_C$	
	Względna liczba moli	$X_A = \frac{a}{a+b+c}$ $X_A = \frac{p_A}{p_{\text{const}}}$	$X_B = \frac{b}{a+b+c}$ $X_B = \frac{p_B}{p_{\text{const}}}$	$X_C = \frac{c}{a+b+c}$ $X_C = \frac{p_C}{p_{\text{const}}}$	
Chciejstwo		$X_A = 0$	$X_B = 0$	$X_C = 1$	$G_{\text{chciejstwo}}$

Dojście do stanu równowagi jest procesem nieodwracalnym, a gdy zostanie on osiągnięty, to entalpia swobodna będzie najmniejsza. Niemożliwy jest dalszy spontaniczny postęp reakcji, niemożliwe jest osiągnięcie stanu *chciejstwa*, całkowitego przereagowania substratów A i B w produkt C. W stanie równowagi liczby moli każdego z gazów wyniosą odpowiednio  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , względne liczby moli  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$ . Suma ciśnień parcjalnych gazów A, B i C będzie równa stałemu ciśnieniu, przy którym zachodzi reakcja  $p_{\text{const}} = p_A + p_B + p_C$ . Stan równowagi chemicznej ilustruje rysunek VII.2.

Stan równowagi mieszany gazów A, B, C



**Rysunek VII.2.** Reakcja powstania równowagowej mieszaniny A, B i C w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia

Entalpia swobodna jest wielkością ekstensywną, stanowi sumę entalpii swobodnych wszystkich trzech gazów. W stanie równowagi wartość absolutna, której nigdy nie poznamy, ale nie będzie nam to potrzebne, będzie wynosiła:

$$G_{\text{równowagi}} = a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B + c \cdot \mu_C \quad (\text{VII.2})$$

gdzie  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_C$  to molowe entalpie swobodne każdego z gazów, które dla wygody warto tu nazywać potencjałami chemicznymi gazów A, B, C. Każdy stan, w tym stan równowagi, uwzględnia fakt, że każdy z trzech gazów zajmuje całą dostępną objętość, że suma ciśnień parcjalnych tych gazów równa jest stałemu ciśnieniu, przy którym zachodzi reakcja:  $p = p_A + p_B + p_C$ .



W stanie nieznacznie oddalonym od stanu równowagi liczba moli poszczególnych gazów niewiele się zmieni zgodnie ze stechiometrią reakcji i proporcjonalnie do dowolnie małej, ale niezerowej liczby  $\varepsilon$ . Liczba moli gazu C wzrośnie o  $\varepsilon v_C$ , a liczba moli gazów A i B zmniejszy się odpowiednio o  $\varepsilon v_A$  i  $\varepsilon v_B$ . Wartość entalpii swobodnej mieszaniny gazów będzie wówczas wynosiła:

$$G_{\text{równowagi}}^{(\varepsilon)} = (a - \varepsilon \cdot v_A) \cdot \mu_A + (b - \varepsilon \cdot v_B) \cdot \mu_B + (c + \varepsilon \cdot v_C) \cdot \mu_C \quad (\text{VII.3})$$

Skoro  $\varepsilon$  jest dowolnie małą, ale niezerową liczbą, to stan  $G_{\text{równowagi}}^{(\varepsilon)}$  również będzie stanem równowagi i różnica wartości entalpii swobodnych dla tych dwóch stanów będzie zerowa,  $G_{\text{równowagi}}^{(\varepsilon)} - G_{\text{równowagi}} = 0$ . Po prostych rachunkach i podzieleniu równania stronami przez  $\varepsilon$  dostaje się warunek równowagi chemicznej:

$$v_C \mu_C - (v_A \mu_A + v_B \mu_B) = 0 \quad (\text{VII.4})$$

W tym momencie dla każdej stałej temperatury  $T_{\text{const}}$  wprowadza się model, w którym zmiany potencjałów chemicznych  $\mu$  każdego z gazów będą obliczane tak, jakby były one gazami doskonałymi. Zasadność tego modelu opiera się na obserwacji, że przy mieszaniu gazów doskonałych entropia i entalpia swobodna bardzo silnie zależą od proporcji mieszanych gazów. Dlatego można oczekiwać, że efekt *mieszania* będzie tak duży, że fakt, iż gazy A, B, C nie są gazami doskonałymi, a rzeczywistymi, niewiele zmieni.

Zatem w modelu będzie badana zmiana potencjału chemicznego gazu (swobodnej entalpii molowej) dla ustalonej temperatury  $T_{\text{const}}$  w zależności od ciśnienia gazu. Dla gazu A:

$$\Delta \mu_{A(p_A)} = \Delta(h_{A(p_A)} - T_{\text{const}} s_{A(p_A)}) = \Delta h_{A(p_A)} - T_{\text{const}} \Delta s_{A(p_A)} \quad (\text{VII.5})$$

Ale wiadomo, że dla gazu doskonałego  $\Delta h = 0$ , gdy temperatura jest stała. Wiadomo również, że zmiana entropii molowej (patrz wzór (II.14)) wyniesie:

$$\Delta s_{A(p_A)} = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{const}}}{T_{\text{const}}}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p_A}{p_o}\right) = -R \cdot \ln\left(\frac{p_A}{p_o}\right) \quad (\text{VII.6})$$

gdzie  $p_o = 1$  bar jest ciśnieniem odniesienia.

Po podstawieniu zależności (VII.6) do równania (VII.5):

$$\Delta \mu_{A(p_A)} = RT_{\text{const}} \cdot \ln\left(\frac{p_A}{p_o}\right) \quad (\text{VII.7})$$

Wielkość  $\Delta \mu_{A(p_A)}$  można też zapisać jako różnicę:

$$\Delta \mu_{A(p_A)} = \mu_{A(p_A)} - \mu_A^0 \quad (\text{VII.8})$$

gdzie  $\mu_A^0$  to potencjał chemiczny dla stałej temperatury  $T_{\text{const}}$  i stałego ciśnienia odniesienia  $p_o = 1$  bar.

Teraz można zapisać bezwzględne wartości potencjału chemicznego gazów A, B i C dla stałej temperatury  $T_{const}$  w funkcji zmiany ciśnienia tych gazów jako:

$$\mu_{A(p_A)} = \mu_A^0 + RT_{const} \cdot \ln\left(\frac{p_A}{p_o}\right) \quad (\text{VII.9})$$

$$\mu_{B(p_B)} = \mu_B^0 + RT_{const} \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_o}\right)$$

$$\mu_{C(p_C)} = \mu_C^0 + RT_{const} \cdot \ln\left(\frac{p_C}{p_o}\right)$$

gdzie  $p_A, p_B, p_C$  to ciśnienia parcjalne gazów A, B i C w stanie równowagi, gdy stałe ciśnienie, przy którym zachodzi reakcja, wynosi:  $p = p_A + p_B + p_C$ . Pamiętając, że w stanie równowagi zachodzi równość (VII.4) i po podstawieniu do tego równania trzech równań (VII.9), dostaje się dla ustalonej temperatury  $T_{const}$ :

$$0 = [v_C \mu_C^0 - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0)] + RT_{const} \ln\left(\frac{\left(\frac{p_C}{p_o}\right)^{v_C}}{\left(\frac{p_A}{p_o}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p_o}\right)^{v_B}}\right) \quad (\text{VII.10})$$

Dalej wprowadza się oznaczenia:

$$\Delta G^{0,T_{const}} = [v_C \mu_C^0 - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0)] \quad (\text{VII.11})$$

$$K_p = \left(\frac{\left(\frac{p_C}{p_o}\right)^{v_C}}{\left(\frac{p_A}{p_o}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p_o}\right)^{v_B}}\right)$$

co pozwala w skrócie zapisać warunek równowagi jako:

$$0 = \Delta G^{0,T_{const}} + RT_{const} \ln(K_p) \quad (\text{VII.12})$$

Wielkość  $\Delta G^{0,T_{const}}$  jest określona dla ciśnienia referencyjnego  $p_o = 1$  bar i nie zależy od ciśnienia, a to oznacza, że wielkość  $K_p$  również nie może zależeć od ciśnienia, które jest sumą ciśnień parcjalnych  $p = p_A + p_B + p_C$ . Znajomość ciśnień parcjalnych umożliwia wyznaczenie względnego udziału każdego z gazów w mieszaninie:

$$X_A = \frac{p_A}{p}, \quad X_B = \frac{p_B}{p}, \quad X_C = \frac{p_C}{p} \quad (\text{VII.13})$$

Podstawiając:

$$\frac{p_A}{p_o} = \frac{p_A}{p} \cdot \frac{p}{p_o}, \quad \frac{p_B}{p_o} = \frac{p_B}{p} \cdot \frac{p}{p_o}, \quad \frac{p_C}{p_o} = \frac{p_C}{p} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (\text{VII.14})$$

$K_p$  można zapisać jako:

$$K_p = \left( \frac{p}{p_0} \right)^{v_C - (v_A + v_B)} \cdot \left( \frac{X_C^{v_C}}{X_A^{v_A} \cdot X_B^{v_B}} \right) \quad (\text{VII.15})$$

Warto też wprowadzić wielkość  $K_X$  zależną jedynie od stechiometrii reakcji i od względnej liczby moli gazów w stanie równowagi:

$$K_X = \left( \frac{X_C^{v_C}}{X_A^{v_A} \cdot X_B^{v_B}} \right) \quad (\text{VII.16})$$

Ma ona tym większą wartość, im w mieszaninie w stanie równowagi jest więcej gazu C. Teraz równanie (VII.15) można zapisać jako:

$$K_p = \left( \frac{p}{p_0} \right)^{v_C - (v_A + v_B)} \cdot K_X \quad (\text{VII.17})$$

Skoro  $K_p$  nie zależy od ciśnienia, to tym większe będzie stężenie gazu C, im wielkość  $\tau = (p/p_0)^{v_C - (v_A + v_B)}$  będzie mniejsza. W przypadku syntezy amoniaku  $v_A = 3/2$ ,  $v_B = 1/2$ ,  $v_C = 1$  i wielkość  $\tau$  zależy od ciśnienia w następujący sposób:  $\tau = (p/p_0)^{-1}$ , czyli im większe będzie ciśnienie, tym  $\tau$  będzie mniejsze i tym większe będzie stężenie amoniaku w stanie równowagi w mieszaninie wodoru, azotu oraz amoniaku.

Po raz pierwszy wysokociśnieniową syntezę amoniaku przeprowadził Fritz Haber – w 1908 roku, uzyskując kilkuprocentowe stężenie tego gazu.

## **VIII. Zakończenie**

Analiza pokazana w niniejszej publikacji jest bazą wykładów z termodynamiki technicznej i termodynamiki chemicznej, gdzie najczęściej milcząco zakłada się, że wszystkie potencjały termodynamiczne (funkcje stanu), w tym entropia, entalpia i entalpia swobodna, są już dobrze znane. Autor ma nadzieję, że informacje zawarte w książce przyczynią się do lepszego poznania i zrozumienia tych pojęć już na etapie nauki podstaw termodynamiki.





ISBN 978-83-67427-38-8  
e-ISBN 978-83-67427-23-4