

## WYKŁAD 5-6.

F. Konsekwencje zasad termodynamiki, c.d.

G. Maszyny cieplne

H. Oddziaływania międzycząsteczkowe i równania stanu

I. Opis równowag fazowych dla substancji czystych

52. Warunek równowagi w układzie wielofazowym i wieloskładnikowym mówi o pewnych związkach matematycznych, które muszą zaistnieć pomiędzy parametrami faz współistniejących w stanie równowagi. Istnienie tych relacji sprawia, że liczba parametrów niezależnych (nazywane są stopniami swobody układu) jest mniejsza od liczby wszystkich parametrów. Oznacza to, że określenie tylko niektórych spośród nich wystarcza do opisu układu w stanie równowagi - wartości pozostałych parametrów wynikają bowiem jednoznacznie z matematycznego warunku równowagi. Nie ma znaczenia, jakie parametry uzna się za niezależne, a jakie za zależne - jednoznacznie określona jest jedynie liczba tych pierwszych jak i drugich.

Warto zwrócić uwagę, że wszystkie parametry występujące bezpośrednio w warunkach równowagi (ciśnienie, temperatura, potencjały chemiczne), są parametrami intensywnymi. Tak więc wielkość układu nie wpływa na położenie stanu równowagi i do jej opisu wystarczą parametry intensywne - właśnie ciśnienie, temperatura i zamiast liczby moli poszczególnych składników w każdej z faz - stężenia. Te ostatnie w termodynamice przedstawia się zwykle poprzez ułamki molowe

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad \text{i oczywiście} \quad \sum x_j = 1$$

Niech rozważany układ składa się z  $f$  faz i  $n$  składników. Liczba parametrów (po uwzględnieniu stałości  $p$  i  $T$ ) opisujących układ wynosi

*liczba parametrów* =  $2 + f(n-1)$  [ $T, p$  + ułamki molowe dla każdej z faz]

*liczba równań wiążących te parametry* =  $n(f-1)$  [równość potencjałów chemicznych]

Stąd liczba parametrów niezależnych (stopni swobody układu -  $\lambda$ ) równa się

$$\lambda = 2 + f(n-1) - n(f-1) \Rightarrow \lambda = n + 2 - f$$

**równanie to nosi nazwę reguły faz (Gibbsa)**

Jeśli w układzie występują jeszcze inne, dodatkowe warunki w liczbie  $k$  (np. warunek elektroobojętności, równowaga chemiczna), to reguła faz musi być zmodyfikowana do

$$\lambda = n + 2 - f - k$$

Ile maksymalnie faz może istnieć we wzajemnej równowadze w układzie  $n$ -składnikowym?

Liczba faz równa się  $f = n + 2 - \lambda$ , przy czym wartość maksymalną uzyskuje się dla minimalnej liczby stopni swobody równej zero. Stąd

$$f_{max} = n + 2$$

Tak więc dla substancji czystej mogą istnieć maksymalnie trzy fazy w równowadze. Stan taki nazywa się **punktem potrójnym**. Zero stopni swobody oznacza, że wartości *wszystkich* parametrów są jednoznacznie określone. Zmiana jakiegokolwiek z nich spowoduje, że układ przestanie być trójfazowy. Najczęściej spotykany punkt potrójny dotyczy równowagi (ciecz - para - ciało stałe), ale w przypadku występowania różnych odmian polimorficznych czy alotropowych w fazie stałej możliwe jest współistnienie również innych faz.

Trudno przecenić zasługi dla współczesnej termodynamiki fizyka amerykańskiego, **Jossiaha Willarda Gibbsa** (1839-1903). Jemu zawdzięczamy ścisły i obecnie stosowany wywód termodynamiki klasycznej (szczególnie koncepcję potencjałów chemicznych i termodynamiczny opis układów wieloskładnikowych), jak również zdefiniowanie podstaw termodynamiki statystycznej. To od Gibbsa pochodzi idea określania wartości parametrów makroskopowych poprzez uśrednianie po zespole statystycznym. Podstawowy potencjał termodynamiczny - entalpia swobodna, nazywana bywa również funkcją albo energią Gibbsa. Stąd też pochodzi litera "G" na oznaczenie tej funkcji. Jego nazwisko będzie się jeszcze wielokrotnie pojawiać w wielu prawach termodynamicznych.

53. Konsekwencje I i II zasady termodynamiki – niektóre tożsamości i opisy procesów.

**53.1. Energia i entalpia swobodna jako praca maksymalna.**

W oparciu o definicję funkcji  $F$ , jej różniczka zupełna może być przedstawiona jako

$$dF = dU - TdS - SdT$$

co po wykorzystaniu I i II zasady prowadzi do

$$dF = dQ + dw - dQ_{odw} - SdT$$

Dla  $T = \text{const}$  i przemiany odwracalnej

$$dF = dw$$

Jak widać, dla przemiany odwracalnej i izotermicznej, zmiana energii swobodnej równa jest pracy. Praca ta, jako odwracalna, ma wartość maksymalną (co do bezwzględnej wartości).

Podobnie dla entalpii swobodnej otrzymujemy

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

i po wykorzystaniu I i II zasady

$$dG = dQ + dw + pdV + Vdp - dQ_{odw} - SdT$$

Rozdzielmy pracę  $dw$  na pracę objętościową oraz na pracę o innym charakterze, np. pracę elektryczną -  $dw_{el}$

$$dG = dQ - p_c dV + dw_{el} + pdV + Vdp - dQ_{odw} - SdT$$

Dla  $p, T = \text{const}$  i przemiany odwracalnej

$$dG = dw_{el}$$

**Dla odwracalnej przemiany izotermiczno-izobarycznej, zmiana entalpii swobodnej równa się pracy nieobjętościowej.**

### 53.2. Jak energia wewnętrzna zależy od objętości w stałej temperaturze?

Rozwiązanie tego problemu sprowadza się do znalezienia wyrażenia na pochodną  $(\partial U / \partial V)_T$ . Ponieważ  $(V, T)$  są parametrami charakterystycznymi energii swobodnej  $(F)$ , wygodnie będzie przedstawić  $U$  jako funkcję  $F$ .

$$U = F + TS$$

stąd

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Pierwsza pochodna równa się  $-p$  a druga (z relacji Maxwella) wynosi  $(\partial p / \partial T)_V$  (46). Stąd otrzymamy wyrażenie na szukaną pochodną w funkcji parametrów bezpośrednio mierzalnych -  $p, V, T$ .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Równanie to nosi nazwę termodynamicznego równania stanu.

Dla gazu doskonałego pochodna ta równa się

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} - p \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + \frac{nRT}{V} = -\frac{nRT}{V} + \frac{nRT}{V} = 0$$

A zatem energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od objętości (i w związku z tym nie zależy również od ciśnienia - dlaczego (?)). Zależy jedynie od temperatury. To wynik, którego oczekiwaliśmy. Przecież niezależność energii wewnętrznej od objętości wynika bezpośrednio z założeń molekularnych, na podstawie których wyprowadza się równanie stanu gazu doskonałego. To samo stwierdzenie można zastosować do entalpii, ponieważ dla gazu doskonałego różnica pomiędzy energią wewnętrzną a entalpią zawiera się w składniku  $nRT$  (dlaczego?), zależnym tylko od temperatury.

Dla gazu spełniającego równanie van der Waalsa, wobec

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

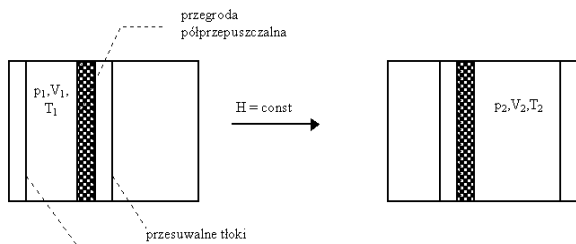
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + \frac{nRT}{V-nb} = -\frac{nRT}{V-nb} + \frac{an^2}{V^2} + \frac{nRT}{V-nb} = \frac{an^2}{V^2}$$

### 53.3. Proces Joule'a-Thomsona

Tym terminem określamy proces powolnej, adiabatycznej dyfuzji gazu poprzez przegrodę półprzepuszczalną lub dławik. Motorem dyfuzji jest różnica ciśnień występująca po obu stronach przegrody -  $p_2 < p_1$ .



Z adiabatyczności procesu wynika

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w = -p_1(0 - V_1) - p_2(V_2 - 0) = p_1V_1 - p_2V_2$$

(sumaryczna praca obu tłoków)

Albo grupując wyrażenia

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1 \text{ czyli } H_2 = H_1$$

Oznacza to, że **proces Joule'a-Thomsona jest procesem izoentalpowym**. Ponieważ stosowany jest do oziębiania gazów, podstawowe znaczenie ma znak pochodnej

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

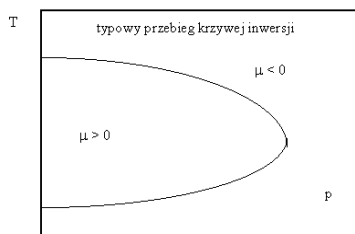
zwanej **współczynnikiem Joule'a-Thomsona**. Jeśli  $\mu > 0$ , podczas procesu, w którym zawsze notujemy spadek ciśnienia, zmniejsza się temperatura i gaz zostaje oziębiony (mówimy wtedy o dodatnim efekcie Joule'a-Thomsona). W przeciwnym wypadku temperatura wzrasta i otrzymujemy skutek dokładnie przeciwny od zamierzonego.

Współczynnik Joule'a-Thomsona da się powiązać z parametrami bezpośrednio mierzalnymi. Przedstawmy różniczkę zupełną  $H(T,p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

i stąd otrzymujemy różniczkę zupełną  $T(H,p)$

$$dT = \frac{1}{c_p} dH - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$



Wyrażenie, które stoi przy  $dp$  (tj.  $-(\partial H/\partial p)_T/c_p$ ) jest szukaną pochodną. Aby uzyskać ją w postaci zależnej jedynie od parametrów bezpośrednio mierzalnych, należy przekształcić jeszcze pochodną  $(\partial H/\partial p)_T$ . W tym celu najwygodniej jest wyrazić entalpię poprzez entalpię swobodną (dlaczego?).

$$H = G + TS$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [\text{tabelka z punktu (46)}]$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p}$$

Znak współczynnika Joule'a-Thomsona zależy od znaku licznika. Łatwo sprawdzić, że dla gazu doskonałego współczynnik Joule'a-Thomsona równa się zero. Nie obserwujemy więc żadnej zmiany temperatury, co jest zgodne z oczekiwaniami. Dla gazów rzeczywistych współczynnik Joule'a-Thomsona zmienia znak. Krzywa spełniająca warunek  $\mu(T,p) = 0$  nosi nazwę **krzywej inwersji**, a temperatury i ciśnienia, dla których współczynnik Joule'a-Thomsona zmienia znak, nazywane są **temperaturami i ciśnieniami inwersji**.

#### 53.4. Związek pomiędzy współczynnikami ściśliwości, rozszerzalności i prężności ( $\kappa, \alpha, \beta$ ).

Przedstawmy różniczkę zupełną  $V(T,p)$ .

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \alpha V dT - \kappa V dp$$

stąd wyznaczamy  $dp$

$$dp = \frac{\alpha}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV$$

otrzymując różniczkę zupełną  $p(T,V)$ . Wyraz wymnożony przez  $dT$  jest pochodną  $(\partial p/\partial T)_V$ , czyli współczynnikiem prężności. A zatem mamy

$$\beta = \alpha/\kappa$$

#### 53.5. Związek pomiędzy $c_p$ i $c_v$ .

Korzystając z definicji entalpii  $H = U + pV$ , otrzymujemy

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Pochodną  $(\partial U/\partial T)_p$  znajdziemy wyrażając różniczkę zupełną  $U(T,p)$ , ale poprzez różniczkę zupełną  $U(T,V)$ , ponieważ w naszym wyrażeniu musi się znaleźć  $c_v = (\partial U/\partial T)_V$ .

$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

z drugiej strony  $dV$  można wyrazić jako funkcję  $p$  i  $T$

$$dV(T,p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

Po podstawieniu do poprzedniego równania otrzymamy

$$dU = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = \left[ c_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = dU(T,p)$$

Uzyskaliśmy ostatecznie różniczkę zupełną  $U(T,p)$  i szukana pochodna  $(\partial U/\partial T)_p$  jest wyrazem wymnożonym przez  $dT$ .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = c_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_v + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[ -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]$$

I ostatecznie podstawiając do pierwszego równania

$$c_p = c_v - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$c_p = c_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Sprawdźmy, że rzeczywiście dla gazu doskonałego będziemy mieć

$$c_p = c_v + nR$$

### 53.6. Równanie adiabaty odwracalnej dla gazu doskonałego.

Przemiana adiabatyczna i odwracalna jest przemianą izoentropową (dlaczego?). Równanie stanu można otrzymać poprzez pochodną

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = \frac{c_p(T)}{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

co dla gazu doskonałego daje

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = \frac{c_p(T)p}{nRT}$$

Dalsze całkowanie wymaga znajomości zależności temperaturowej pojemności cieplnej  $c_p$ . Zakładając, że dla niezbyt dużych zakresów temperatur  $c_p \neq f(T)$ , po scałkowaniu otrzymujemy

$$\left( \frac{p_2}{p_1} \right) = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{c_p}{nR}}$$

Oznacza to, że w przemianie adiabatycznej i odwracalnej gazu doskonałego, którego pojemność cieplna nie zależy od temperatury, poniższe wyrażenie jest stałe

$$pT^{\frac{c_p}{nR}} = \text{const}$$

We współrzędnych  $p$ - $V$  warunek ten będzie miał postać

$$pV^{\frac{c_p}{c_p - nR}} = pV^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{const}$$

Ponieważ wykładnik przy objętości jest większy od jedności, w adiabadzie odwracalnej ciśnienie maleje ze wzrostem objętości szybciej niż to ma miejsce dla izotermicznego rozprężania gazu doskonałego.

Zachowanie gazów w rzeczywistych procesach lepiej oddaje wykładnik, który nieznacznie różni się od stosunku  $c_p/c_v$ . Przy takiej modyfikacji, analogiczna przemiana nosi nazwę przemiany politropowej.

## G. MASZYNY CIEPLNE

### 54. Konsekwencje I i II zasady termodynamiki – maszyny cieplne.

#### 54.1. Układy termodynamiczne jako źródła pracy.

Rzeczywistość na przełomie XVIII i XIX wieku była skutkiem rewolucji technicznej, do której przyczynił się silnik parowy. Niewątpliwie pierwsze stabilne i w pełni przewidywalne źródło pracy uniezależniające człowieka od kapryśnych warunków zewnętrznych (wiatr, przepływ wody) lub nieprzewidywalnych możliwości istot żywych (praca ludzka czy zwierząt). Wiek pary dawno już minął, nawet parowozów można już znaleźć tylko w muzeach kolejnictwa, ale znaczenie silników termodynamicznych (zwyczajowo zwanych silnikami cieplnymi), wcale nie zmalało. Silnikiem cieplnym jest silnik spalinowy czy odrzutowy.

#### 54.2. Techniczne spojrzenie na pracę.

W optyce pragmatycznej, nie tyle interesuje nas stan wewnętrzny układu, co jego możliwości wykonywania pracy. W związku z czym, praca wykonywana przez układ ma znak dodatni. Użyteczne jest również wyróżnienie pewnych rodzajów pracy.

**Praca bezwzględna** jest minimalną (w sensie konwencji technicznej) pracą, którą silnik przekazuje otoczeniu, aby wykonać ściśle określoną pracę użyteczną.

Praca bezwzględna zużywana jest na kompresję otoczenia ( $w_{komp}$ ) (bo np. układ wykonujący pracę, np. tłok, musi pokonać opór środowiska), jest rozpraszana w wyniku pokonywania oporów ruchu (praca tarcia,  $w_f$ ) oraz na wykonanie **pracy użytecznej** ( $w_u$ ).

$$dw = dw_{komp} + dw_f + dw_u$$

Przy przejściu do przyrostów bezwzględnych, definicją pracy użytecznej będzie w związku z tym wyrażenie

$$w_u = w - w_{komp} - w_f$$

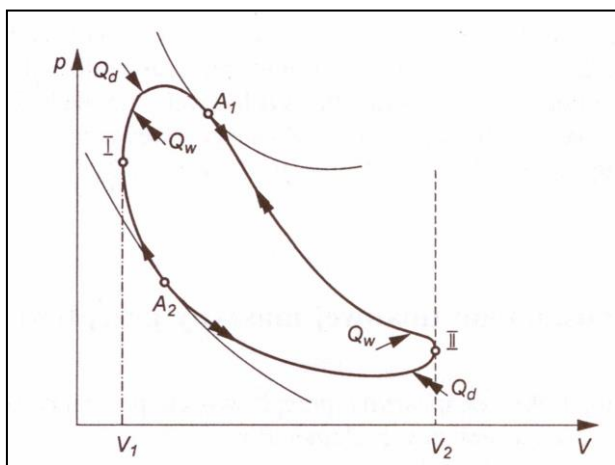
Dla stałego ciśnienia zewnętrznego (zwykle jest to ciśnienie otoczenia –  $p_0$ ), praca kompresji będzie równa

$$w_{komp} = p_0(V_2 - V_1)$$

#### 54.3. Zamiana energii termicznej na pracę (silniki cieplne) i pracy na energię termiczną (chłodziarki, pompy cieplne). Obiegi termodynamiczne.

Ponieważ maszyna cieplna musi pracować w trybie ciągłym, proces, który w niej zachodzi ma charakter cyklu termodynamicznego.

Dla układów wykonujących pracę objętościową, typowym układem współrzędnych do ilustracji przemiany jest układ  $p$ - $V$ . Jeśli przemiana odbywa się zgodnie z ruchem wskazówek zegara – jest to tzw. **obieg prawobieżny**, w którym układ (silnik cieplny) wykonuje pracę nad otoczeniem, pobierając energię na sposób ciepła ze zbiornika *górnego*, tj. dla przemiany wysokociśnieniowej i oddając w ten sam sposób energię do zbiornika *dolnego* (*chłodnicy*) dla przemiany niskociśnieniowej. W przypadku przemiany odwrotnej, czyli **obiegu lewobieżnego**, kosztem pracy dostarczonej z otoczenia następuje pobieranie energii na sposób ciepła ze zbiornika *dolnego* i oddawanie jej w zbiorniku *górnym*. W ten sposób pracują chłodziarki i pompy cieplne.



Rysunek: Z. Wrześniński, Termodynamika, OWPW, 2002

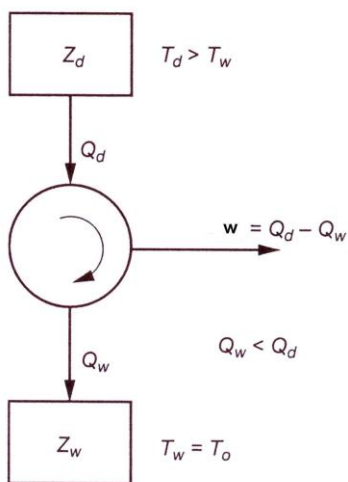
Strzałki pojedyncze dotyczą obiegu prawobieżnego, strzałki podwójne – obiegu lewobieżnego.

W obiegach wyróżniamy 4 główne procesy, które mogą częściowo się pokrywać - ekspansję, kompresję, „pobieranie ciepła” i „oddawanie ciepła”. Ograniczają je tzw. punkty zwrotne obiegu – ograniczające kompresję i ekspansję (I i II) oraz dwa punkty adiabatyczne (A1) i (A2), w których następuje zmiana znaku efektu cieplnego.

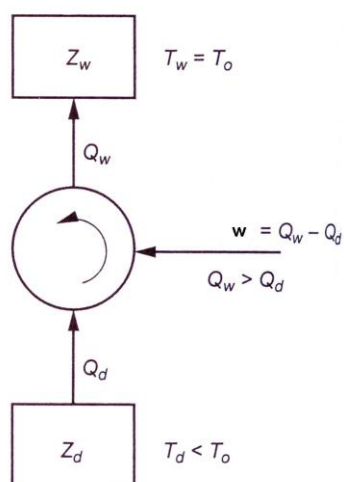
54.4. Schematy pracy silnika, chłodziarki i pompy ciepła (rysunki: Z. Wrześniński, Termodynamika, OWPW, 2002).

Symbol  $w$  jest sumaryczną pracą wykonywaną przez silnik albo dostarczaną do chłodziarki lub pompy ciepła,  $Q_d$  ciepłem „dostarczonym” do silnika i  $Q_w$  ciepłem „oddanym” do chłodnicy. Indeksy „ $d$ ” i „ $w$ ” są skrótami od „*dopływający*” i „*wypływający*”. Podobnie oznaczana jest temperatura źródła ciepła i chłodnicy. Temperatura  $T_o$  oznacza temperaturę otoczenia.

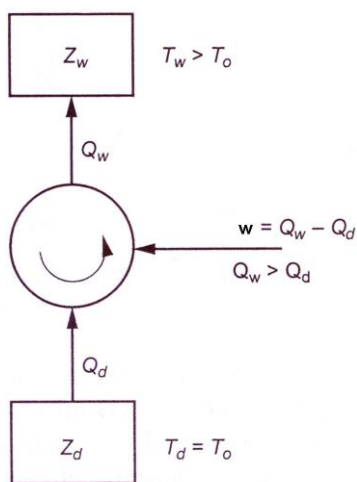
We wszystkich poniższych wzorach i rysunkach posługujemy się bezwzględną wartością ciepła i pracy, co zgodne jest z konwencją techniczną.



Schemat pracy silnika cieplnego



Schemat pracy chłodziarki



Schemat pracy pompy ciepła

#### 54.5. Sprawność maszyn cieplnych.

Sprawność silnika mierzona jest stosunkiem wykonanej pracy do energii pobranej na sposób ciepła. Ponieważ część energii musi być oddana w chłodnicy, sprawność zawsze będzie mniejsza od jedności.

Sprawność silnika:

$$\eta = \frac{w}{Q_d} = \frac{Q_d - Q_w}{Q_d} = 1 - \frac{Q_w}{Q_d}$$

Sprawności pozostałych urządzeń definiuje się następująco – dla chłodziarki

$$\eta = \frac{Q_d}{w} = \frac{Q_d}{Q_w - Q_d} = \left( \frac{Q_w}{Q_d} - 1 \right)^{-1},$$

dla pompy ciepłej

$$\eta = \frac{Q_w}{w} = \frac{Q_w}{Q_w - Q_d} = \left( 1 - \frac{Q_d}{Q_w} \right)^{-1}$$

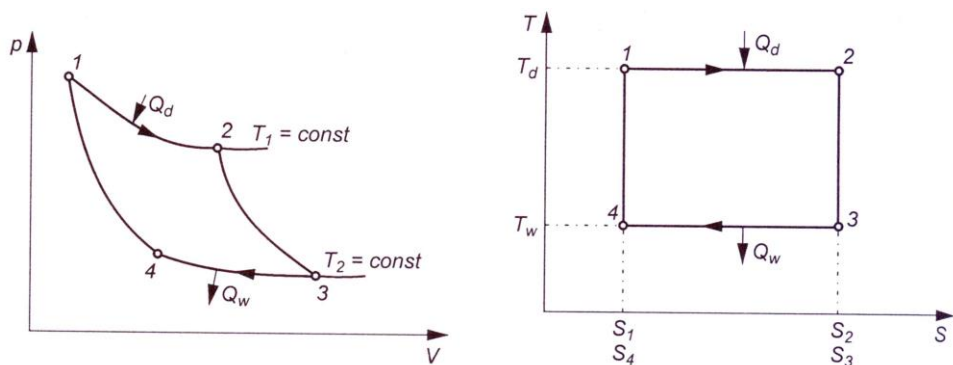
#### 54.6. Obiegi porównawcze (idealne).

Schematy obiegów wykorzystywane w analizie oby typów urządzeń dotyczą wyidealizowanych przemian odwracalnych. Rzeczywiste urządzenia pracują nieodwracalnie oraz część pracy zostaje zużyta na pokonanie sił tarcia oraz na kompresję otoczenia. Praca ilustrowana wykresami w układzie  $p-V$  jest pracą bezwzględna. Obiegi idealne są jednak bardzo użyteczne, ponieważ umożliwiają jakościowe określenie maksymalnej wydajności silników oraz wskazują sposoby ich udoskonalenia.

##### 54.6.1. Obieg Carnota.

Składa się z następujących etapów.

- 1-2. Izotermiczne rozprężanie.
- 2-3. Adiabaticzne rozprężanie.
- 3-4. Izotermiczne sprężanie.
- 4-1. Adiabaticzne sprężanie.



(rysunki: Z. Wrzeński, Termodynamika, OWPW, 2002).

Sprawność cyklu Carnota.

Najłatwiej obliczyć z bilansu entropii, której zmiana dla procesu cyklicznego musi równać się zero (dlaczego?).

Mamy zatem

$$\frac{Q_d}{T_d} - \frac{Q_w}{T_w} = 0, \quad \text{czyli} \quad \frac{Q_d}{Q_w} = \frac{T_d}{T_w}$$

i sprawność

$$\eta = 1 - \frac{T_w}{T_d}$$

Można udowodnić, że sprawność cyklu Carnota jest maksymalna, tzn. że żaden inny obieg termodynamiczny nie zapewnia wyższej sprawności przy tych samych temperaturach  $T_d$  i  $T_w$ . Stanowi on zatem układ odniesienia, z którym porównywane są rzeczywiste obiegi.

##### 54.6.2. Obiegi silników tłokowych.

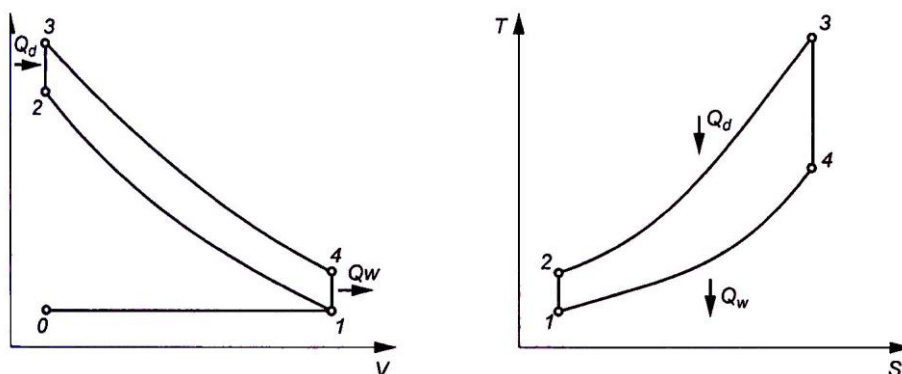
Silniki tłokowe pracują w trybie przepływowym. Ich rzeczywisty cykl pracy składa się zwykle z trzech głównych etapów:

- a) *napelnianie* paliwem komory spalania i jej zamknięcie,
- b) *ekspansja* wskutek procesu spalania w komorze (cylindrze); może być poprzedzona kompresją paliwa,
- c) *usuwanie* produktów spalania

Dla uproszczenia modeluje się je za pomocą obiegów zamkniętych, w których bilansie uwzględnia się efekt energetyczny reakcji spalania w komorze silnikowej albo dopływu nośnika (np. pary) interpretowane są jako „dostarczenie ciepła” do silnika, a usuwanie spalin albo nośnika jako „oddawanie ciepła” chłodnicy.



### 54.6.2.1. Obieg Otto - obieg porównawczy dla silników spalinyowych z zapłonem iskrowym.



(rysunek: Z. Wrzeński, Termodynamika, OWPW, 2002).

Obieg ten odpowiada niskoprężnemu silnikowi spalinyowemu. Realizowany jest za pomocą następujących etapów:

0-1. Zasysanie mieszanki paliwowej poprzez ruch tłoka w dół.

1-2. Adiabaticzne sprężanie mieszanki.

2-3. Izochoryczne „dostarczenie ciepła” w wyniku spalania mieszanki.

3-4. Adiabaticzne rozprężanie poprzez ruch tłoka w dół.

4-1. Izochoryczne „oddawanie ciepła”.

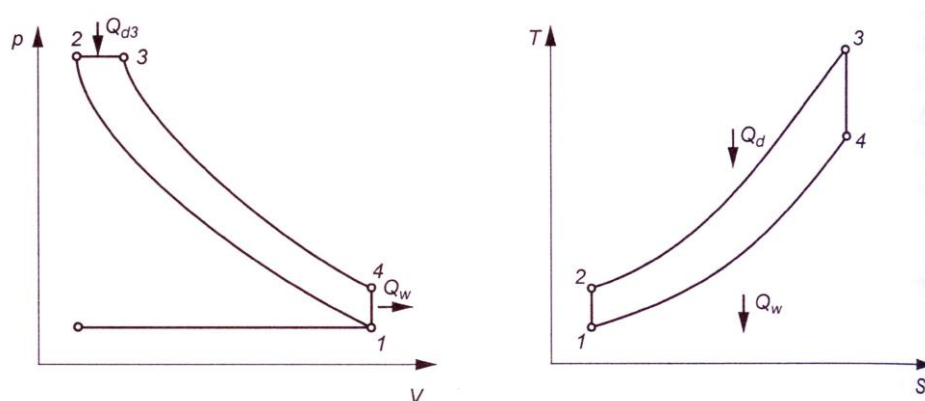
1-0. Usuwanie pozostałych spalin poprzez ruch tłoka w górę.

Sprawność obiegu Otto.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{c_p/c_v-1}}$$

Jak widać sprawność zależy od stopnia sprężania ( $V_1/V_2$ ). Stosunek pojemności cieplnych wynosi ok. 1,30. Stopień sprężania w silnikach tego typu nie przekracza 8,5. Wyższe wartości powodują spalanie detonacyjne.

### 54.6.2.2. Obieg Diesla - obieg porównawczy dla silników wysokoprężnych.



(rysunki: Z. Wrzeński, Termodynamika, OWPW, 2002).

Obieg ten odpowiada wysokoprężnemu silnikowi spalinyowemu. Realizowany jest za pomocą następujących etapów:

0-1. Zasysanie powietrza poprzez ruch tłoka w dół.

1-2. Adiabaticzne sprężanie powietrza.

2-3. Izobaryczny wtrysk paliwa, zapłon i „dostarczenie ciepła” w wyniku spalania mieszanki.

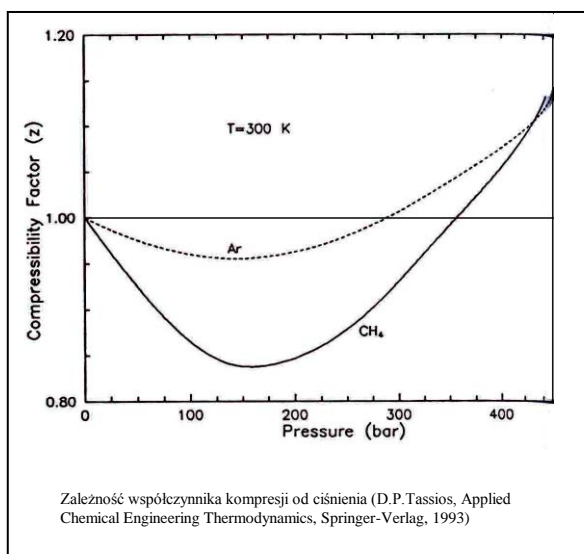
3-4. Adiabaticzne rozprężanie poprzez ruch tłoka w dół.

4-1. Izochoryczne „oddawanie ciepła”.

1-0. Usuwanie pozostałych spalin poprzez ruch tłoka w górę.

Sprawność silnika wysokoprężnego przewyższa sprawność silnika benzynowego ze względu na możliwość uzyskania większego stopnia sprężania.

## H. ODZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE I RÓWNANIA STANU



55. Opis właściwości gazu za pomocą **równania stanu gazu doskonałego** jest niezwykle atrakcyjny z powodu prostoty równania i jego poprawności teoretycznej w ramach przyjętych założeń molekularnych. Czy jednak założenia te są zgodne z rzeczywistością? I tak, i nie. Tak, bo wszystkie gazy zachowują się jak gazy doskonałe w granicy dla  $p \rightarrow 0$ , równanie stanu gazu doskonałego jest zatem prawem granicznym. Nie, bo w miarę wzrostu ciśnienia, odchylenia od rzeczywistych właściwości stają się coraz poważniejsze. Podstawowa nieadekwatność równania stanu gazu doskonałego daje się zauważyć w obszarze występowania równowagi ciecz-para i samej fazy ciekłej. W fazie tej występują bardzo silne oddziaływania międzycząsteczkowe, które są przecież całkowicie pomijane w modelu gazu doskonałego. Dobrym parametrem będącym miarą odchylenia od doskonałości jest **ściślność (współczynnik kompresji)** definiowany jako

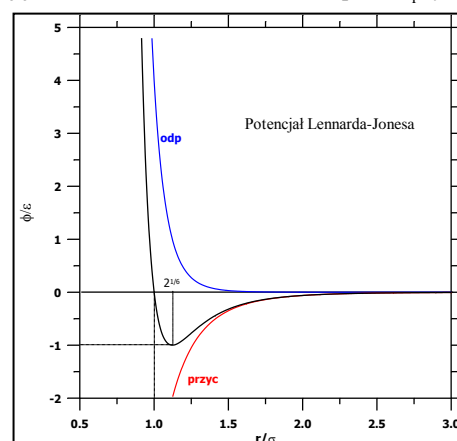
$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

Nazwa może wydawać się niefortunna, bo nasuwa skojarzenia ze *współczynnikiem ściślności* ( $\kappa$  (48)). Są to jednak zupełnie różne parametry.

Dla gazów, w miarę wzrostu ciśnienia, począwszy od  $p = 0$ , ściślność maleje poniżej jedności aż do minimum, a następnie zaczyna rosnąć, znacznie przekraczając tę wartość. Taki przebieg tłumaczony jest charakterem oddziaływań międzycząsteczkowych, które dla większych odległości są przyciągające, ale przy dużych wzajemnych zbliżeniach cząsteczek stają się zdecydowanie odpychające.

Dokładna zależność energii oddziaływania pary cząsteczek w funkcji wzajemnej odległości wymaga przeprowadzenia skomplikowanych obliczeń kwantowo-mechanicznych. W praktyce jednak do jej opisu zwykle używa się półempirycznych funkcji, przybliżających rzeczywiste zależności. Najczęściej spotykaną formą jest potencjał Lennarda-Jonesa, który zakłada następującą energię potencjalną ( $\Phi$ ) w funkcji odległości pomiędzy dwiema cząsteczkami ( $r$ ).

$$\Phi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

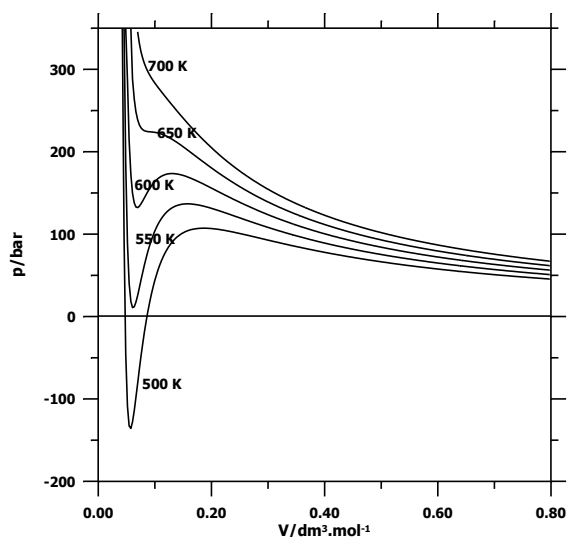


### 56. Równanie stanu van der Waalsa

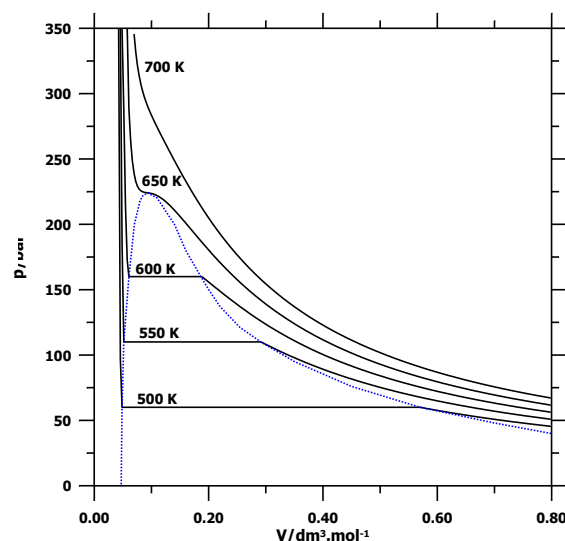
$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Parametry  $a$  i  $b$  powinny być niezależne od temperatury i ciśnienia. Pierwszy z nich ( $a$ ) jest miarą oddziaływań międzycząsteczkowych, drugi ( $b$ ) stanowi poprawkę na niezerową objętość cząsteczek.

Z przebiegu izoterm (tj.  $p = f(V, T = \text{const})$ ) można wywnioskować istnienie obszaru niestabilności dla  $T < T_k$ . Powyżej tej temperatury izotermy są malejące w całym zakresie objętości. Obszar niestabilności odpowiada występowaniu fazy ciekłej i fazy gazowej w równowadze. W obszarze tym ciśnienie musi być stałe (co wynika z reguły faz) i pojawiają się dwie wartości objętości, które odpowiadają cieczi i parze. W obszarze dwufazowym izotermę (która jest funkcją stałą) konstruuje się zgodnie z **zasadą równych pól Maxwella**. Reguła ta wymaga, aby pola ograniczone wykresem analitycznej izotermy, leżące ponad i poniżej wspomnianej funkcji stałej, były równe.



izotermy van der Waalsa dla wody.  
(po lewej) – postać matematyczna  
(po prawej) – izotermy skorygowane na obecność równowagi ciecz-para



W punkcie maksymalnym obszaru dwufazowego, zanika różnica pomiędzy fazą ciekłą i gazową. Objętości obu faz zbiegają się do jednego punktu. Stan taki, któremu odpowiadają określone wartości temperatury, ciśnienia i objętości, nazywa się **stanem krytycznym**, a parametry stan ten opisujące - **parametrami krytycznymi**. Powyżej temperatury krytycznej istnieje tylko jedna faza, zwana gazem lub płynem nadkrytycznym.

Punkt krytyczny w sensie matematycznym stanowi płaski punkt przegięcia na wykresie izotermy, w związku z czym musi spełniać poniższe warunki

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Obliczając powyższe pochodne dla równania van der Waalsa otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

z czego można wyznaczyć parametry krytyczne w funkcji współczynników  $a$ ,  $b$  równania van der Waalsa.

$$T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad p_k = \frac{a}{27b^2} \quad V_k = 3b$$

(ten ostatni parametr jest objętością molową)

Wynikająca z tych wzorów ściślność krytyczna wynosi

$$T_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375$$

i taką wartość zgodnie z modelem van der Waalsa powinny wykazywać wszystkie gazy. W rzeczywistości jednak eksperymentalne ściślności krytyczne zmieniają się w przybliżeniu w granicach  $0,25 < Z_k < 0,30$ , a więc znacznie poniżej wartości przewidywanej przez równanie van der Waalsa. Trzeba podkreślić, że równanie van der Waalsa jest modelem bardzo uproszczonym, prowadzącym do dużych błędów zarówno w obszarze krytycznym, jak i w opisie fazy ciekłej i prężności pary nasyconej. Niemniej jednak jest to *najprostsze* równanie stanu, przewidującej jakościowo występowanie równowagi ciecz-para i stanu krytycznego.

Równania stanu stosowane wspólnie do opisu właściwości gazów, płynów nadkrytycznych i (rzadziej) cieczy, zwykle opierają się na równaniu Redlicha-Kwonga będąc jakąś jego modyfikacją. Oryginalne równanie Redlicha-Kwonga ma następującą postać dla jednego mola gazu

$$\left[ p + \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \right] (V-b) = RT$$

Przewiduje ono ściśliwość krytyczną równą  $Z_k = 1/3$ . Bardziej zaawansowane formy uwzględniają zależność temperaturową wyrażenia  $a/T^{1/2}$ , w której pojawiają się parametry wyznaczone metodami regresji. Do najczęściej stosowanych należą równania: SRK (Soave-Redlich-Kwong) (patrz pkt. 58) i Penga-Robinsona. Ogólnie można powiedzieć, że równania te stanowią rozszerzenia równania van der Waalsa, w których najważniejsza modyfikacja to zależność współczynnika  $a$  od temperatury. Główne różnice pomiędzy równaniami przede wszystkim dotyczą różnorodnych funkcji  $a = f(T)$ . W równaniu SRK w zależności tej występuje współczynnik acentryczny, którego użycie jest normą w najbardziej dokładnych równaniach stanu (patrz dalej).

57. Wykonując procedurę odwrotną do przedstawionej w poprzednim punkcie, można wyrazić współczynniki równania van der Waalsa  $a$ ,  $b$  poprzez parametry krytyczne. Wtedy

$$a = 3V_k^2 p_k \quad b = \frac{V_k}{3}$$

Dodatkowo jeszcze przedstawiając stałą gazową jako

$$R = \frac{8p_k V_k}{3T_k} \quad (\text{relacja ta wynika z faktu, że } Z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} )$$

można otrzymać równanie van der Waalsa, w którym zamiast  $a$  i  $b$ , współczynnikami są parametry krytyczne. Najwygodniejsza forma nosi nazwę **zredukowanego równania van der Waalsa**

$$\left( p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

gdzie parametry oznaczone indeksem "r" noszą nazwę **parametrów zredukowanych** i są zdefiniowane jako

$$T_r = \frac{T}{T_k} \quad p_r = \frac{p}{p_k} \quad V_r = \frac{V}{V_k}$$

Można mówić zatem o temperaturze, ciśnieniu i objętości zredukowanej.

Istnienie zredukowanej formy równania stanu ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ umożliwia opis właściwości gazu na podstawie tylko kilku szczególnych wartości - w tym przypadku parametrów krytycznych. Stanowi ono również wyraz **zasady stanów odpowiadających sobie**, która stwierdza, że możliwy jest opis właściwości makroskopowych różnych płynów za pomocą tych samych, uniwersalnych parametrów (parametrów zredukowanych). Dla tych samych wartości parametrów zredukowanych, właściwości różnych substancji powinny być takie same.

Zasada nie ogranicza się do określonej formy równania stanu i można ją stosować poprzez tzw. **nieanalityczne równania stanu**. Podejście to opiera się na tabelaryzacji eksperymentalnie zaobserwowanych związków pomiędzy parametrami zredukowanymi (poprzez pomiar dla jednego lub kilku gazów) a następnie zastosowania ich (tj. odczytania z tabeli lub poprzez interpolację) do innych gazów czy płynów.

Równość parametrów zredukowanych, w przypadku posługiwania się  $(T_r, p_r, V_r)$  można interpretować jako jednakową "odległość" od stanu krytycznego.

Zasada stanów odpowiadających sobie nie ogranicza się do równania van der Waalsa ani też do dwuparametrowych równań stanu. W przypadku jednak większej liczby parametrów, wzrasta również liczba parametrów zredukowanych i często nie da się ich zdefiniować jedynie w oparciu o parametry krytyczne.

Zasadę stanów odpowiadających sobie można wyprowadzić z poziomu oddziaływań międzycząsteczkowych. Wynika ona z założenia, że wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe wyrażają się funkcją potencjału o tej samej postaci (np. poprzez potencjał Lennarda-Jonesa (55)). Wniosek ten pozwala przewidzieć sytuacje, w których występują duże odstępstwa od Zasady. Zasada nie sprawdza się wtedy, kiedy występują w układzie oddziaływania różniące się charakterem lub też są na tyle skomplikowane, że funkcja potencjału wymaga większej liczby parametrów i w konsekwencji należy użyć dodatkowych parametrów zredukowanych. Na przykład właściwości amoniaku ( $NH_3$ ) znacznie odbiegają od zasady stanów odpowiadających sobie, co jest konsekwencją występowania pomiędzy jego cząsteczkami silnego oddziaływania typu wiązania wodorowego.

58. Obecnie powszechnie rozszerza się zasadę stanów odpowiadających poprzez dodanie jeszcze jednego parametru. Tym dodatkowym jest tzw. **współczynnik acentryczny** (Pitzera), zdefiniowany następująco

$$\omega = -\log_{10} \left( \frac{P_{sat}}{P_k} \right)_{T_r=0,7} - 1$$

Jego wprowadzenie oparte jest na empirycznej obserwacji, że dla  $T_r = 0,7$ , zredukowana prężność pary nasyconej dla substancji o cząsteczkach kulistych równa się w przybliżeniu 0,1. Dla takich przypadków współczynnik acentryczny będzie równał się zero. Odchylenia od tej wartości mogą być interpretowane jako wynik odchylenia od sferyczności.

Współczynnik acentryczny pojawia się w korelacjach wiążących parametry niektórych sześciennych równań stanu z parametrami krytycznymi. Równania tego typu są powszechnie używane do opisu właściwości wolumetrycznych gazów rzeczywistych, w tym do opisu równowagi ciec-z-para, także dla mieszanin. Największą popularność zdobyło równanie Soave-Redlicha-Kwonga

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V+b)}$$

$$a = \frac{0,42747 R^2 T_k^2}{P_k} / N \cdot m^4 \cdot mol^{-2} \quad b = \frac{0,08664 RT_k}{P_k} / m^3 \cdot mol^{-1}$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega + 0,176\omega^2$$

oraz równanie Penga-Robinsona.

### 59. Równanie wirialne stanu

Otrzymuje się je poprzez rozwinięcie ściśliwości w szereg względem  $(1/V)$

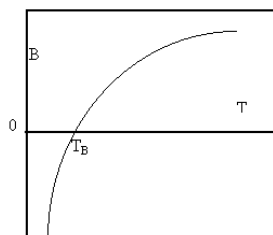
$$Z = 1 + B \left( \frac{1}{V} \right) + C \left( \frac{1}{V} \right)^2 + \dots$$

gdzie  $B$  jest drugim współczynnikiem wirialnym,  $C$  - trzecim, itd.

albo też względem ciśnienia ( $p$ )

$$Z = 1 + Bp + Cp^2 + \dots$$

Współczynniki wirialne obu form rozwinięcia nie są takie same, chociaż są ściśle ze sobą powiązane. Wszystkie one są funkcją tylko temperatury.



typowa zależność drugiego współczynnika wirialnego od temperatury

Przy ograniczeniu szeregu tylko do drugiego współczynnika (takie równanie określa się jako **równanie wirialne obcięte do drugiego współczynnika**), otrzymuje on szczególnie dogodną formę

$$pV_m = RT + RTB'p$$

lub częściej

$$pV_m = RT + Bp$$

przy czym współczynnik  $B$  (nazywany jest również drugim współczynnikiem wirialnym) równa się iloczynowi współczynnika z poprzedniego równania i wyrażenia  $RT$ .

Drugi współczynnik wirialny (zdefiniowany powyżej) jest silną funkcją temperatury.

W temperaturze  $T = T_B$ , zwanej temperaturą Boyle'a, drugi współczynnik wirialny równa się zero i z punktu widzenia niektórych właściwości, gaz zachowuje się jak gaz doskonały.

## I. OPIS RÓWNOWAG FAZOWYCH DLA SUBSTANCJI CZYSTYCH

60. Związek pomiędzy ciśnieniem a temperaturą w równowagach fazowych substancji czystych.

Z reguły faz wynika, że dla układu jednoskładnikowego mogą wystąpić w równowadze dwie lub trzy fazy. W tym drugim przypadku układ ma zero stopni swobody i wszystkie parametry stanu równowagi (tj.  $T$ ,  $p$ ) są ściśle określone. Dla dwóch faz w równowadze układ ma jeden stopień swobody i tylko jeden parametr jest niezależny, drugi wynika z wartości tego pierwszego. Znajdźmy funkcję wiążącą  $p$  i  $T$  dla tego przypadku. Związek pomiędzy parametrami w stanie równowagi wynika z warunku

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

Termodynamika klasyczna nie jest w stanie wyprowadzić bezpośrednio szukanej zależności pomiędzy potencjałem chemicznym a ciśnieniem i temperaturą. Jej rola sprowadza się do stwierdzenia *istnienia* określonych funkcji i związków pomiędzy nimi. Podaje także wyrażenia na zmiany tychże funkcji. Wykorzystajmy to ostatnie stwierdzenie, stawiając problem w sposób następujący:

Dla określonych wartości  $T$  i  $p$  układ jest w stanie równowagi pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$ . Zmieniono jeden z parametrów od  $dT$  (albo o  $dp$ ). Jak musi zmienić się drugi parametr, aby układ pozostał w stanie równowagi? Aby tak było, zmiana obu potencjałów chemicznych musi być taka sama, aby równość pomiędzy nimi była zachowana. Daje to relację w postaci

$$d\mu^\alpha(T, p) = d\mu^\beta(T, p)$$

O opisanym procesie mówi się, że *zachodzi po linii równowagi*.

Potencjał chemiczny substancji czystej równa się molowej entalpii swobodnej (patrz uwaga do 48.1), zatem można zapisać powyższe równanie jako

$$dG_m^\alpha(T, p) = dG_m^\beta(T, p)$$

Podstawiając różniczki zupełne entalpii swobodnej w funkcji parametrów charakterystycznych (44), otrzymuje się

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \Rightarrow dp = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} dT$$

Różnice po prawej stronie są molowymi zmianami entropii i objętości dla procesu przemiany fazowej  $\alpha \rightarrow \beta$  w warunkach równowagowych i można oznaczyć je w zwykły sposób

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Indeks "eq", oznacza zachodzenie procesu w stanie równowagi, co tożsame jest warunkowi  $\mu^\alpha = \mu^\beta$ , czasami używa się indeksu „sat” werbalizowanemu jako „po nasyceniu”.

Ponieważ dla procesu równowagowego pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{dlaczego?})$$

zwykle wyraża się entropię przemiany poprzez zmianę entalpii, otrzymując ostateczny wzór

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Równanie to nosi nazwę **RÓWNANIA CLAPEYRONA**.

Równanie Clapeyrona wiąże ciśnienie z temperaturą dla równowagi pomiędzy dwiema fazami substancji czystej i jest ściśle termodynamicznie. To znaczy, że *każda* równowaga czy przemiana fazowa (pierwszego rodzaju - patrz wyjaśnienie poniżej) musi spełniać to równanie. Niestety, jego charakter różniczkowy sprawia, że aby otrzymać bezpośrednio funkcję  $p = f(T)$  należy dokonać

całkowania, a to z kolei wymaga przyjęcia założeń upraszczających co do zależności temperaturowej (lub ciśnieniowej) zarówno  $\Delta H$  jak i  $\Delta V$ .

Przemiany fazowe, które opisuje równanie Clapeyrona noszą nazwę *przemian pierwszego rodzaju*. Charakteryzują się one skokową zmianą kolejnych pochodnych entalpii swobodnej po ciśnieniu i temperaturze, począwszy od pierwszej pochodnej (tj. entropii i objętości). Dla przemian drugiego rodzaju, nie ma nieciągłości entropii i objętości, ale pojawia się zmiana drugich i wyższych pochodnych (tj. np.  $c_V$ ,  $\alpha$  i  $\kappa$ ). Dla tego typu równowagi, prawa strona równania Clapeyrona jest nieokreślona (0/0). Równanie wiążące  $p$  i  $T$  dla równowagi drugiego rodzaju, nosi nazwę *równania Ehrenfesta*.

61. Równowaga ciecz-para i ciało stałe-para.

### 1. Równowaga ciecz-para (równowaga parowania)

Równanie Clapeyrona przybierze postać

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{par}}{T\Delta V_{par}}$$

Ponieważ dla procesu parowania zawsze  $\Delta H_{par} > 0$  (dlaczego? - analizę przeprowadza się analizując znak entropii parowania) i  $\Delta V_{par} > 0$ , pochodna  $(\partial p/\partial T)_{sat}$  jest zawsze dodatnia i wzrost ciśnienia będzie powodował podwyższenie temperatury wrzenia. Albo, co jest tożsame, wzrost temperatury wrzenia podwyższy prężność pary nasyconej.

Najprostszy zestaw założeń upraszczających umożliwiających scałkowanie równania Clapeyrona jest następujący:

- Entalpia parowania nie jest funkcją temperatury (i w związku z tym i ciśnienia).
- Faza gazowa jest gazem doskonałym, czyli jej objętość molowa wyraża się wzorem

$$V_m^g = \frac{RT}{p}$$

- Objętość fazy ciekłej jest znacznie mniejsza od objętości fazy gazowej i może być pominięta. Umożliwia to zastąpienie zmiany objętości poprzez objętość pary

$$V_{par} = V_m^g - V_m^c \cong \frac{RT}{p}$$

Po podstawieniu do równania Clapeyrona otrzymamy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{p\Delta H_{par}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{par}}{RT^2} dT$$

i po scałkowaniu

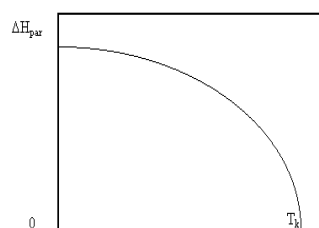
$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_{par}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

lub też wykorzystując całkę nieoznaczoną

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{par}}{RT} + C$$

Jest to **równanie Clausiusa-Clapeyrona** i stanowi ono przykład zależności zwanej krzywą parowania. Bezpośrednim wnioskiem z niego wypływającym jest liniowa zależność logarytmu prężności pary nasyconej od odwrotności temperatury i związek współczynnika kierunkowego tej prostej z entalpią parowania.

Równanie Clausiusa-Clapeyrona jest równaniem przybliżonym. Jego dokładność wynika z wiarygodności założeń upraszczających ( $a, b, c$ ). Spośród nich najdalej idącym jest założenie o niezależności temperaturowej entalpii parowania. W rzeczywistości entalpia parowania jest wyraźną funkcją temperatury i maleje do zera podczas gdy temperatura zbliża się do temperatury krytycznej.



typowy przebieg zależności entalpii parowania od temperatury

Dla warunków odległych od krytycznych zależność ta staje się mniej wyraźna i wtedy przyjęte założenie jest bardziej uzasadnione. Niemniej jednak równanie Clausiusa-Clapeyrona stosuje się jedynie dla niezbyt dużych różnic temperatury. Zauważmy jeszcze, że równanie Clausiusa-Clapeyrona w oczywisty sposób zawodzi w warunkach bliskich stanowi krytycznemu, ze względu na niedopuszczalność założenia (c).

Względna niedokładność tego równania sprawia, że w praktyce stosuje się jego empiryczne modyfikacje. Najbardziej rozpowszechnione jest **równanie Antoine'a**

$$\ln p = A - \frac{B}{T - C}$$

## 2. Równowaga ciało stałe-para (równowaga sublimacji)

Równanie Clapeyrona będzie miało postać

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{sub}}{T\Delta V_{sub}}$$

Bezpośrednie scałkowanie opiera się na założeniach analogicznych do (58.1a-c). Duża odległość od stanu krytycznego sprawia, że kwestionowane założenia  $a$  i  $c$ , są znacznie bardziej wiarygodne dla równowagi sublimacji niż parowania. Wynikające związki mają formę równania Clausiusa-Clapeyrona

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_{sub}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{sub}}{RT} + C$$

## 62. Równowaga pomiędzy fazami skondensowanymi.

Rozważmy to zagadnienie na przykładzie procesu topnienia.

Z równania Clapeyrona mamy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{top}}{T\Delta V_{top}}$$

Ponieważ  $\Delta H_{top} > 0$ , o jakościowym wpływie ciśnienia na temperaturę topnienia decyduje znak  $\Delta V_{top}$ . Dla zdecydowanej większości ciał prawdziwe jest  $\Delta V_{top} > 0$  i wzrost ciśnienia powoduje podwyższenie temperatury topnienia. Istnieją jednak nieliczne substancje (np. woda), dla których  $\Delta V_{top} < 0$  i wtedy obserwowany efekt jest przeciwny.

Przy całkowaniu równania Clapeyrona, zwykle zakłada się niezależność od ciśnienia (temperatury) entalpii topnienia i zmiany objętości topnienia. Założenie to uzasadnione jest ogólną obserwacją, że właściwości faz skondensowanych w małym stopniu zależą od ciśnienia. A zatem

$$dp = \frac{\Delta H_{top}}{\Delta V_{top}} \frac{dT}{T}$$

skąd otrzymuje się bezpośrednio równanie krzywej topnienia

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{top}}{\Delta V_{top}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

lub

$$p = \frac{\Delta H_{top}}{\Delta V_{top}} \ln T + C$$

Bardzo stromy charakter krzywej topnienia sprawia, że jej krzywizna jest nieznaczna i równie dobrym przybliżeniem jest równanie

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{top}}{T\Delta V_{top}}$$

w którym pochodna lewej strony została zastąpiona przez iloraz różnicowy.



Podobny charakter mają krzywe przemian alotropowych i polimorficznych w fazie stałej. Zmiany entalpii i objętości odnoszą się wtedy do konkretnej przemiany.

### 63. Diagramy fazowe substancji czystych.

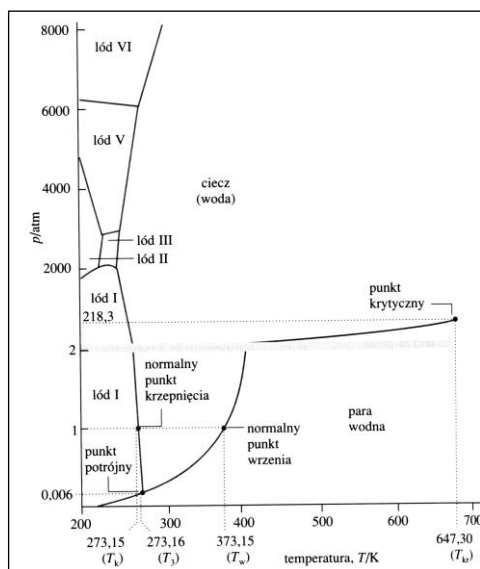
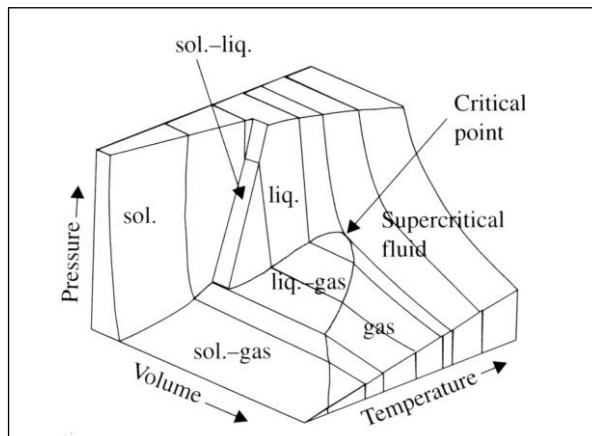
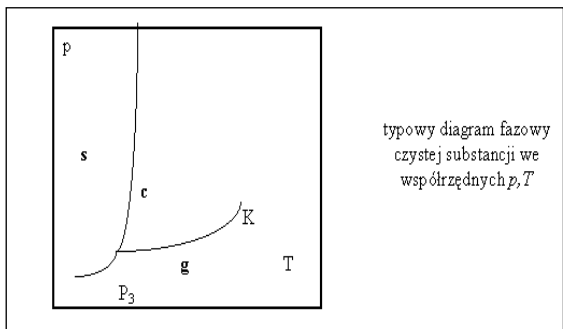


Diagram fazowy w współrzędnych  $p, T, V$   
wg S. Stølen, T. Grande, N.L. Allan, Chemical  
Thermodynamics of Materials, J. Wiley & Sons, Ltd, 2004

Diagram fazowy wody w współrzędnych  $p, T$   
W. P. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, 2001

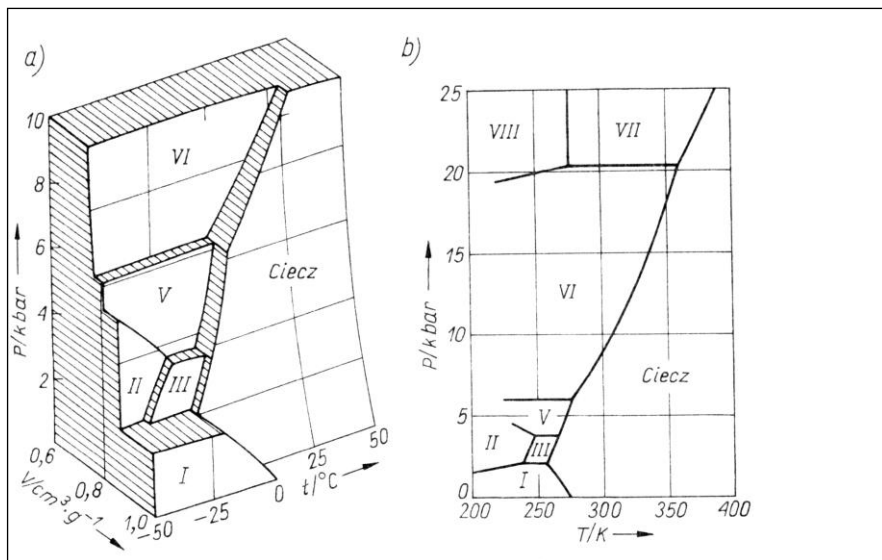


Diagram fazowy wody we współrzędnych  $p,T,V$  (wysokie ciśnienia), wg Buchowski, W. Ufnalski, Fizykochemia gazów i cieczy, WNT, 1998

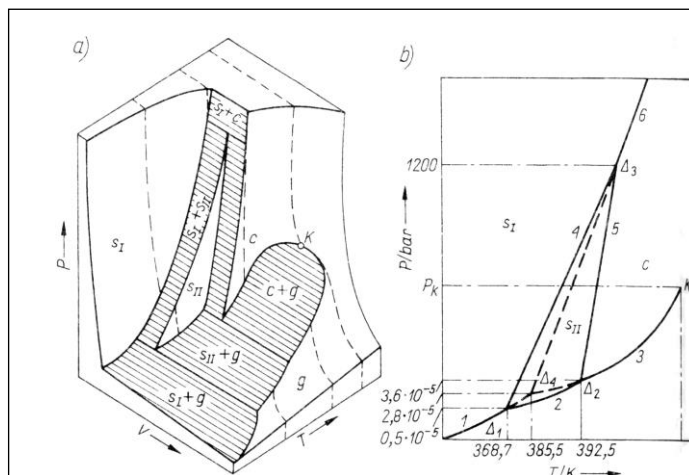


Diagram fazowy siarki we współrzędnych  $p,T,V$   
 Buchowski, W. Ufnalski, Fizykochemia gazów i cieczy,  
 WNT, 1998