

# Elementy termodynamiki

---

DR DOROTA JAKUBCZYK

KATEDRA FIZYKI I INŻYNIERII MEDYCZNEJ

WYDZIAŁ MATEMATYKI I FIZYKI STOSOWANEJ

POLITECHNIKA RZESZOWSKA

# Podejście statystyczne i termodynamiczne

**1 [cm<sup>3</sup>] gazu** w warunkach normalnych (ciśnienie:  $101325 [Pa] = 1013,25[hPa] = 1[atm]$ , temperatura:  $273,15 [K] = 0[°C]$ ) zawiera  **$2,7 \cdot 10^{19}$  cząsteczek**. W **1 [cm<sup>3</sup>] fazy skondensowanej ciekłej i stałej** znajduje się około  **$10^{22}$  cząsteczek**.

**Niemożliwe jest zbadanie równań ruchu wszystkich cząsteczek!**

Własności makroskopowe układów badane są metodami **statystyczną i termodynamiczną**.

**Metoda statystyczna** (nauka to fizyka statystyczna) oparta jest na wykorzystaniu prawdopodobieństwa oraz określonych modeli budowy badanych układów.

**Metoda termodynamiczna** (nauka to termodynamika) nie uwzględnia budowy wewnętrznej badanych ciał, ani charakteru ruchu pojedynczych cząstek, bada natomiast zachodzące w układzie różnorodne przemiany energii.

# Termodynamika klasyczna czyli fenomenologiczna

**Układy termodynamiczne** to obiekty makroskopowe (pola i ciała), które mogą wymieniać energię między sobą oraz z otoczeniem.

**Termodynamika klasyczna** zwana **również termodynamiką fenomenologiczną** opisuje zjawiska termodynamiczne **w stanie równowagi** (równowagowe) w oparciu o pewne aksjomaty (m. in. zasady termodynamiki) poparte doświadczeniem.

Uzasadnieniem praw termodynamiki klasycznej zajmuje się fizyka statystyczna.

Badane są układy makroskopowe (liczba atomów czy cząsteczek rzędu liczby Avogadra  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} [\frac{1}{mol}]$ )!

Stan układu makroskopowego określają parametry termodynamiczne m. in. temperatura, ciśnienie, objętość, masa, gęstość masy, ciepło właściwe, współczynnik przewodnictwa cieplnego itd.

W skali mikroskopowej atomy nie posiadają temperatury, a jedynie energie. Atomy nie posiadają też ciśnienia, a jedynie pęd.

Bardzo ważne pojęcia termodynamiki klasycznej to energia wewnętrzna i entropia!

# Gaz doskonały

---

Jednym z obiektów, do których stosuje się fizykę statystyczną jest **gaz doskonały**, np. w przybliżeniu mogą nim być: wodór, tlen, azot, hel, argon, neon przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$  (tzw. warunki normalne).

Gaz doskonały to układ, w którym możemy zaniedbać energię oddziaływania cząstek - takich jak np. atomy czy cząsteczki – w porównaniu z ich energią kinetyczną.

Cząstki w tym układzie poruszają się ruchem jednostajnym prostoliniowym i zderzają się sprężysto między sobą oraz ze ściankami naczynia, w którym się znajdują.

Zderzenia (których energię zaniedbujemy) wzajemne cząstek są odpowiedzialne za ustalenie się stanu równowagi termodynamicznej (statystycznej) w układzie.

# Równanie stanu gazu doskonałego

Z doświadczenia wynika, że wszystkie gazy rzeczywiste – przy dostatecznie małej gęstości – zachowują się jak gaz doskonały i opisuje je równanie:

$$pV = nRT$$

$$pV = NkT$$

$$k = \frac{R}{N_A} \quad n = \frac{N}{N_A}$$

$p$  – bezwzględna wartość ciśnienia

$n$  – liczba moli gazu w próbce

$N$  – liczba cząsteczek w próbce

$T$  – temperatura bezwzględna gazu

$R$  – stała gazowa,  $R = 8,31 \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \right]$

$k$  – stała Boltzmanna,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \left[ \frac{J}{K} \right]$

# Teoria kinetyczna gazów – cząsteczkowe podejście do gazów - ZAŁOŻENIA

---

**Kinetyczna teoria gazów** wiąże makroskopowe własności gazów z ruchem cząsteczek, z jakich gazy są zbudowane.

Mamy do czynienia z ogromną liczbą  $N$  cząsteczek – wszystkie cząsteczki są identyczne i każda posiada masę  $m$ .

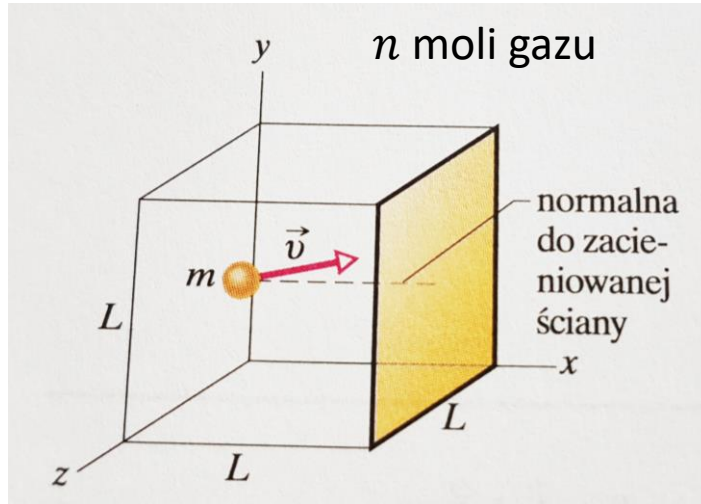
Cząsteczki podlegają prawom dynamiki Newtona i znajdują się w nieustannym ruchu, który jest przypadkowy i izotropowy (nie zależy od kierunku) - jest równie prawdopodobny w każdym z kierunków.

Cząsteczki są znacznie mniejsze od średniej odległości między nimi, skąd wynika, że zajmowana przez nie objętość jest znacznie mniejsza od objętości zbiornika.

Cząsteczki doznają idealnie sprężystych zderzeń ze ściankami zbiornika i między sobą.

Pozostałe siły działające na cząsteczki, włączając grawitację są pomijalne.

# Teoria kinetyczna gazów – jak ciśnienie wywierane przez gaz na ścianki zbiornika zależy od prędkości jego cząstek?



D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 2, PWN, W-wa 2011 str. 230

Zderzenia sprężyste:

$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$$

Pęd przekazany ściance:  $2mv_x$

Średnia szybkość przekazywania pędu ściance (siła działająca na ściankę):

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L} = F_{xi}$$

Ciśnienie wywierane na ściankę przez wszystkie **cząsteczki** gazu **doskonałego**:

$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{m}{V} \left( \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{nN_A(v_x^2)_{\text{śr}}} \right) = \frac{n\mu}{V} (v_x^2)_{\text{śr}}$$

$$N = nN_A, \mu = mN_A, (v_x^2)_{\text{śr}} = \frac{1}{3} (v^2)_{\text{śr}}, \sqrt{(v^2)_{\text{śr}}} = v_{\text{śr.kw.}}$$

$$p = \frac{n\mu}{3V} (v^2)_{\text{śr}} = \frac{n\mu}{3V} v_{\text{śr.kw.}}^2 \stackrel{pV=nRT}{\Rightarrow} v_{\text{śr.kw.}}^2 = \frac{3RT}{\mu}$$

# Teoria kinetyczna gazów – energia kinetyczna ruchu postępowego

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki (zmiana prędkości w wyniku zderzeń z innymi cząsteczkami) w pewnym przedziale czasu:

$$E_{k\ \acute{s}r} = \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\acute{s}r} = \frac{1}{2}m(v^2)_{\acute{s}r} = \frac{1}{2}mv_{\acute{s}r.kw}^2.$$

**Zakładamy, że po długim pomiarze ruchu średnia prędkość cząsteczki w pewnym przedziale czasu jest równa średniej prędkości wszystkich cząsteczek w danej chwili czasu!**

$$E_{k\ \acute{s}r} = \left(\frac{1}{2}m\right)\frac{3RT}{\mu} = \frac{3RT}{2N_A} = \frac{3}{2}kT$$

**Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego dla danej temperatury nie zależy od masy cząsteczki!!!**

**Energia wewnętrzna próbki  $n$  moli gazu jednoatomowego wynosi:**

$$U = nN_A\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}nRT$$



# Ekwipartycja energii

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki gazu jednoatomowego (uważanej za punkt materialny):

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT$$

Cząsteczka gazu jednoatomowego ma trzy stopnie swobody.

**Na jeden stopień swobody ruchu postępowego cząstki gazu jednoatomowego przypada taka sama energia kinetyczna:**

$$\overline{E_{k0}} = \frac{1}{2} kT$$

Zasada ekwipartycji energii:

**Na każdy stopień swobody cząsteczki przypada energia równa  $\frac{1}{2} kT$**

**Równoprawność wszystkich stopni swobody cząsteczek!**

**W przypadku ruchu drgającego (rzeczywiste, nieszttywne cząstki) występuje energia kinetyczna i energia potencjalna, tak więc wartość średnia energii całkowitej przypadającej na jeden stopień swobody wynosi  $kT$ .**

Energia wewnętrzna  $U$  jednego mola gazu wieloatomowego o  $i$  stopniach swobody:

$$U = N_A \frac{i}{2} kT = i \frac{T}{2} R$$

# Rozkład Maxwella

J. C. Maxwell w wyniku rozważań teoretycznych ustalił jaka liczba cząsteczek gazu doskonałego  $dn$  (będącego w stanie równowagi termodynamicznej) z ogólnej liczby cząsteczek  $n_0$  w jednostce objętości posiada w danej temperaturze  $T$  prędkości zawarte w przedziale od  $v$  do  $v + dv$ :

$$dn = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv$$

lub

$$dn = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) dv_x dv_y dv_z$$

$$dn = n_0 f(v) dv \quad n(v_1, v_2) = n_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

$$dn = n_0 f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

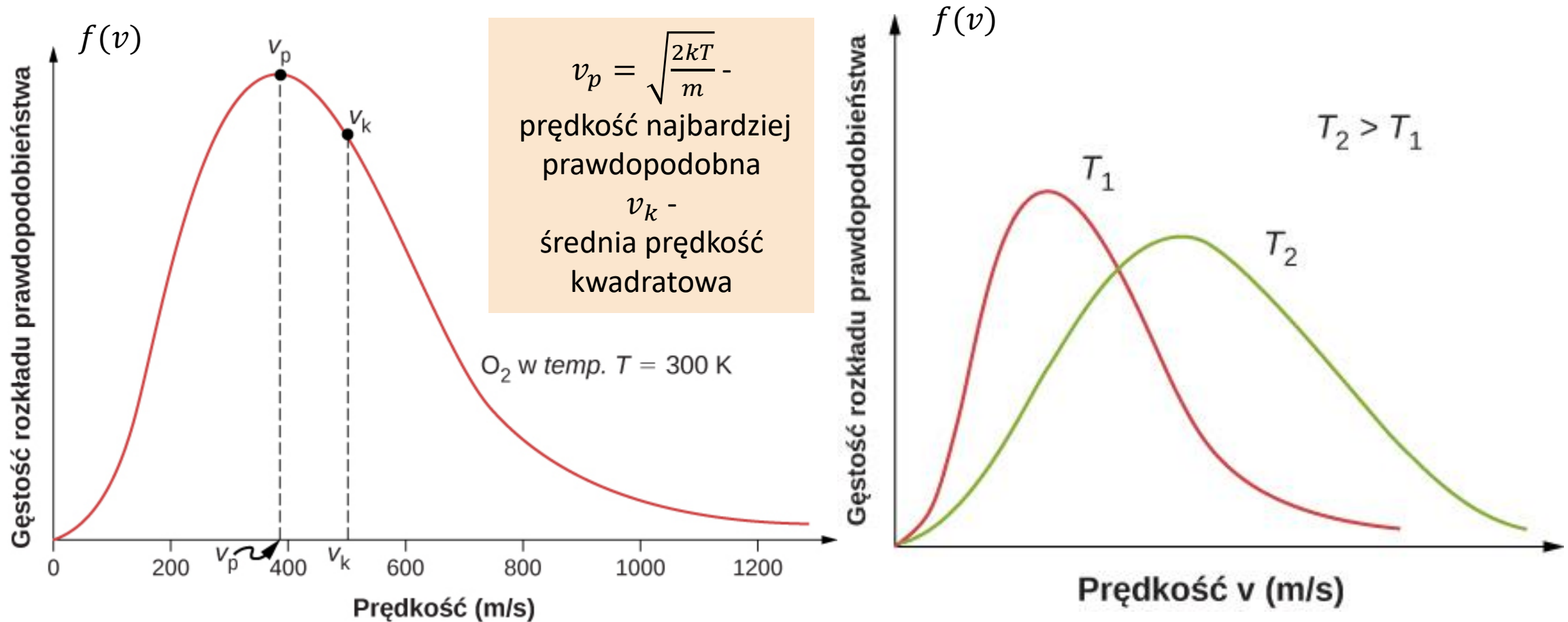
$$f(v_i) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{mv_i^2}{2kT} \right)$$

$(i = x, y, z)$

$v$  – prędkość cząsteczki o masie  $m$

Rozkład jest izotropowy – zależy od wartości prędkości, a funkcja  $f(v_i)$  jest niezależna od osi układu.

# Rozkład Maxwella



# Izoprzemiany gazu doskonałego. Funkcja stanu

**Przemiana termodynamiczna** to zmiana stanu termodynamicznego na skutek zmiany parametru zewnętrznego.

**Równowagowa przemiana termodynamiczna** występuje, gdy układ nieskończenie powoli przechodzi przez ciągły zbiór stanów równowagi. Procesy rzeczywiste zachodzą ze skończoną prędkością, więc nie mogą być równowagowe (procesy nierównowagowe).

**Izoprzemiany** to przemiany termodynamiczne zachodzące w układzie o **stałej masie** przy stałym jednym parametrze stanu (przemiana izotermiczna -  $T = \text{const}$ , przemiana izochoryczna -  $V = \text{const}$ , przemiana izobaryczna -  $p = \text{const}$ , przemiana adiabatyczna - bez wymiany ciepła z ciałami zew.)

**Funkcja stanu** to wielkość fizyczna określająca stan układu.

Zmiany funkcji stanu w przemianach termodynamicznych nie zależą od rodzaju tych procesów.

Zmiana funkcji stanu jest w sposób jednoznaczny określona przez wartości parametrów w stanie początkowym i końcowym układu.

Funkcjami stanu są:

**ENERGIA WEWNĘTRZNA i ENTROPIA**

# Różniczka zupełna - przypomnienie

Funkcję wielu zmiennych  $g = f(x, y, \dots, t)$  nazywamy **różniczkowalną** w punkcie  $P_0(x_0, y_0, \dots, t_0)$ , jeżeli dla dowolnie bliskiego punktu  $P(x_0 + dx, y_0 + dy, \dots, t_0 + dt)$  całkowity przyrost funkcji w punkcie  $P_0$ :

$$\Delta g = f(x_0 + dx, y_0 + dy, \dots, t_0 + dt) - f(x_0, y_0, \dots, t_0)$$

różni się o nieskończenie małą\* od **sumy jej różniczek cząstkowych** względem wszystkich zmiennych (**zwanej wówczas RÓŻNICZKĄ ZUPEŁNĄ**) :

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy + \dots + \frac{\partial g}{\partial t} dt$$

\* mała rzędu wyższego niż  $P_0P = \sqrt{dx^2 + dy^2 + \dots + dt^2}$

# Praca i ciepło

---

Ciepło i praca mają sens wtedy kiedy opisujemy przekazywanie energii do lub z układu!

**Energia może być przekazywana pomiędzy układem a jego otoczeniem jako ciepło lub za pośrednictwem siły działającej na układ w postaci pracy!**

**Praca wykonana nad układem** określa ilość energii przekazanej układowi przez ciała zewnętrzne poprzez wzajemne oddziaływania sił między nimi.

**Ilość ciepła** dostarczonego do układu określa ilość energii przekazanej układowi przez ciała zewnętrzne drogą wymiany cieplnej.

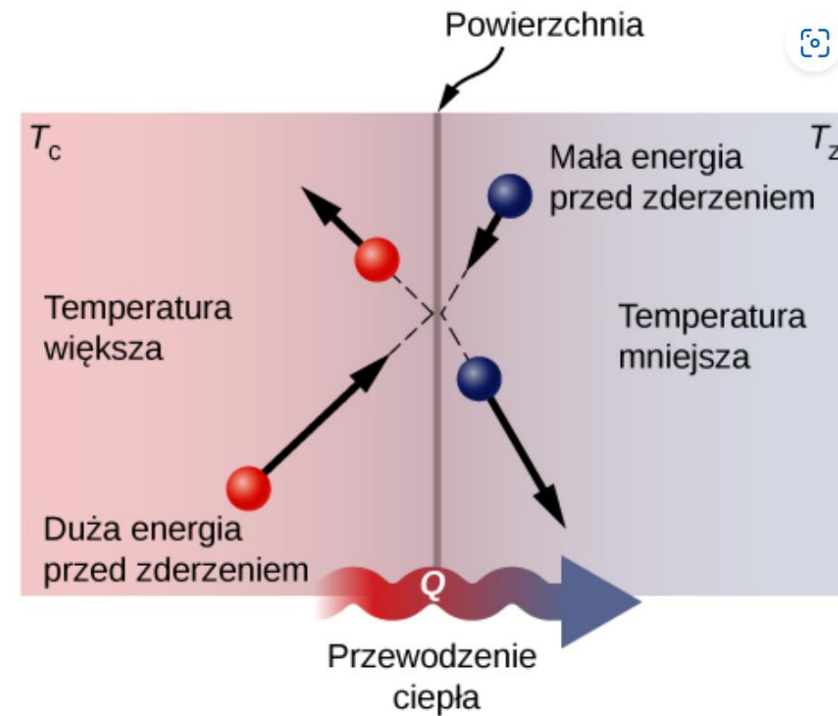
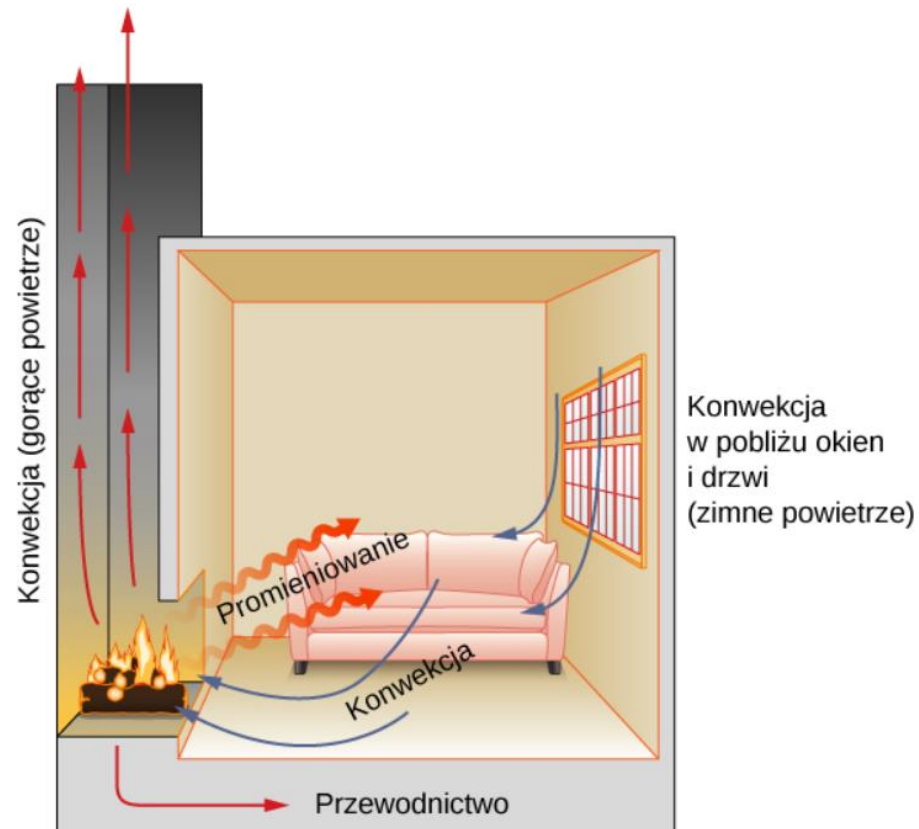
**Układ zawiera pewną ilość ciepła – NIEPOPRAWNIE**

**Układ pobrał z otoczenia pewną ilość ciepła – POPRAWNIE**

Wymiana cieplna zachodzi między ciałami różniącymi się wartością temperatury. Wymiana ciepła zachodzi za pomocą **konwekcji, przewodnictwa cieplnego oraz promieniowania.**

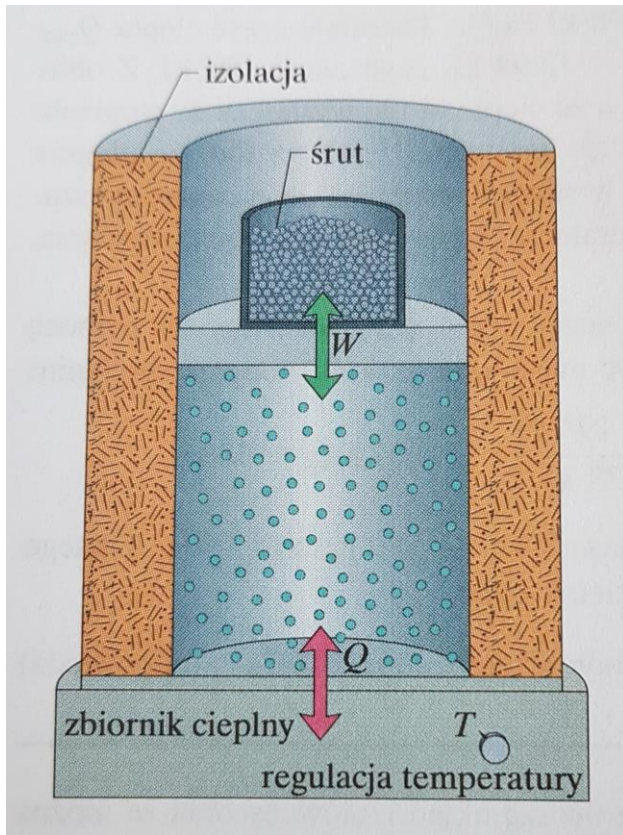
Praca i ciepło nie są postaciami energii – nie ma w danym ciele zmagazynowanego ciepła ani pracy, elementarna ilość ciepła i elementarna praca nie są **RÓŻNICZKAMI ZUPEŁNYMI!**

# Mechanizmy przekazywania ciepła





# Praca i ciepło



Zabierając śrut (bardzo wolno – **równowaga termodynamiczna**) pozwalamy, aby układ wykonywał pracę:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p S dl = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Praca jaką układ wykonuje przeciwko siłom ciśnienia zewnętrznego to **praca ekspansji**.

Praca  $W$  ekspansji równowagowej (quasi-statycznej):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



# Zerowa zasada termodynamiki

---

Wymiana energii między układami termodynamicznymi zachodzi poprzez wykonywanie pracy albo poprzez wymianę ciepła.

**Praca wykonana nad układem** przez ciała zewnętrzne jest równa ilości energii przekazanej układowi poprzez wzajemne oddziaływanie sił między nimi. **Ilość ciepła** dostarczonego do układu przez ciała zewnętrzne jest równa ilości energii przekazanej układowi poprzez wymianę cieplną.

**Jeżeli dwa układy  $A$  i  $C$  mogące wymieniać między sobą ciepło są w równowadze cieplnej oraz dwa układy  $B$  i  $C$  mogące wymieniać między sobą ciepło są w równowadze cieplnej to układy  $A$  i  $B$  również są w równowadze cieplnej. Układ  $C$  nazywa się termometrem.**

Układy są w równowadze cieplnej jeżeli ich temperatury są takie same.

Temperatura układów będących w kontakcie cieplnym wyrównuje się, gdy ustaje między nimi przepływ ciepła.

# Energia całkowita i energia wewnętrzna

**Całkowita energia  $E$**  układu termodynamicznego zawiera:

1. energię kinetyczną  $E_k^m$  ruchu mechanicznego układu jako całości lub jego makroskopowych części,
2. energię potencjalną  $E_p^Z$  pochodzącą od zewnętrznych pól,
3. **energię wewnętrzną  $U$** , która zależy tylko od stanu termodynamicznego układu i jest równa energii spoczynkowej układu. Energia wewnętrzna zawiera w sobie wszystkie postaci ruchów wewnętrznych w układzie oraz energie oddziaływania wzajemnego wszystkich cząstek składowych układu (atomów, cząsteczek, jonów itp.)

Zmiana energii wewnętrznej  $\Delta U$  podczas przejścia układu ze stanu 1  $\rightarrow$  2 nie zależy od rodzaju procesu

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

**$dU$  jest RÓŻNICZKĄ ZUPEŁNĄ!**

# Energia wewnętrzna - przykład

---

**Energia wewnętrzna gazu cząsteczek wieloatomowych (np. dwutlenek węgla) składa się z:**

1. energii kinetycznej ciepłego ruchu postępowego i obrotowego cząsteczek,
2. energii kinetycznej i potencjalnej oscylacji atomów w cząsteczkach,
3. energii potencjalnej wywołanej wzajemnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi,
4. energii powłok elektronowych atomów i jonów,
5. energii kinetycznej oraz potencjalnej wzajemnych oddziaływań nukleonów w jądrach atomowych.

# Układy termodynamiczne

---

**Układ otwarty/zamknięty** – możliwa/niemożliwa wymiana materii z otoczeniem

**Układ izolowany** - niemożliwa wymiana materii oraz energii z otoczeniem

**Układ izolowany mechanicznie** - niemożliwa wymiana energii z otoczeniem poprzez pracę

**Układ izolowany adiabatycznie (termicznie)** – brak wymiany ciepłej układu z otoczeniem (np. w przybliżeniu z układem adiabatycznym mamy do czynienia jeżeli zmiana stanu układu następuje tak szybko, że w czasie trwania procesu nie zdąży nastąpić wymiana ciepła z otoczeniem), może jednak wykonywać pracę nad ciałami zewnętrznymi oraz praca może być wykonana nad nim.

# Pierwsza zasada termodynamiki

Ilość wykonywanej pracy  $W$  i pobieranego ciepła  $Q$  przy przechodzeniu układu ze stanu początkowego do stanu końcowego zależą od rodzaju przemiany, ale ich różnica  $Q - W$  jest zawsze taka sama!

**(NIE OBOWIĄZUJE TO DLA INNYCH KOMBINACJI np.  $Q + W$ ,  $2Q - W$  ...)!**

**$Q - W$  musi być związane z jakąś wielkością opisującą układ!**

$$Q_{12} - W_{12} = W'_{12} + Q_{12} = \Delta U_{12} = U_{koń} - U_{pocz}$$

**Zmiana energii wewnętrznej  $\Delta U_{12}$  układu zamkniętego przy przejściu układu ze stanu 1 do stanu 2 równa się sumie pracy  $W'_{12}$  wykonanej nad układem przez siły zewnętrzne oraz dostarczonego do tego układu ciepła  $Q_{12}$  lub różnicy pracy  $W_{12}$  wykonanej przez układ nad ciałami zewnętrznymi oraz dostarczonego do tego układu ciepła  $Q_{12}$ .**

# Pierwsza zasada termodynamiki

---

Dla elementarnej ilości ciepła  $\delta Q$ , elementarnej pracy  $\delta W$  i nieskończenie małej zmiany energii wewnętrznej  $dU$  (na każdym etapie przemiany odwracalnej energia dostarczona do lub odebrana od gazu w postaci ciepła jest równa  $dQ$ , praca wykonana przez gaz jest równa  $dW$ , a zmiana energii wewnętrznej gazu  $dU$ )

$$dU = \delta Q - \delta W$$

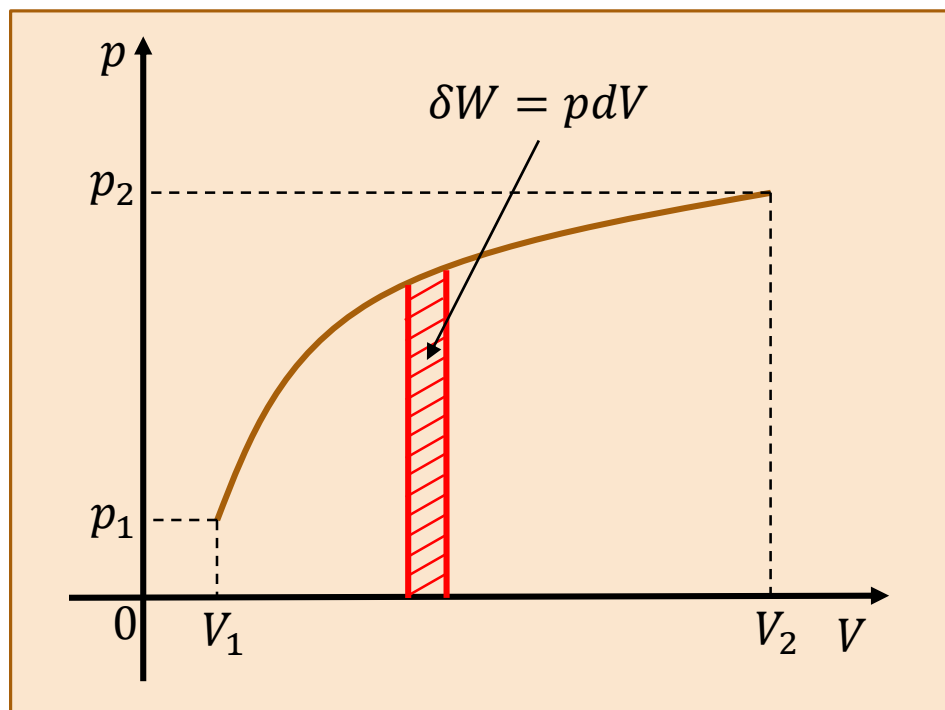
$\delta Q$  i  $\delta W$  to nie różniczki zupełne, ponieważ nie istnieją funkcje  $Q(p, V)$  i  $W(p, V)$ , których wartość zależy tylko od stanu układu!

$\delta Q > 0$  – ciepło jest doprowadzane do układu,  $\delta Q < 0$  – ciepło jest odprowadzane z układu

Dla cyklu zamkniętego:

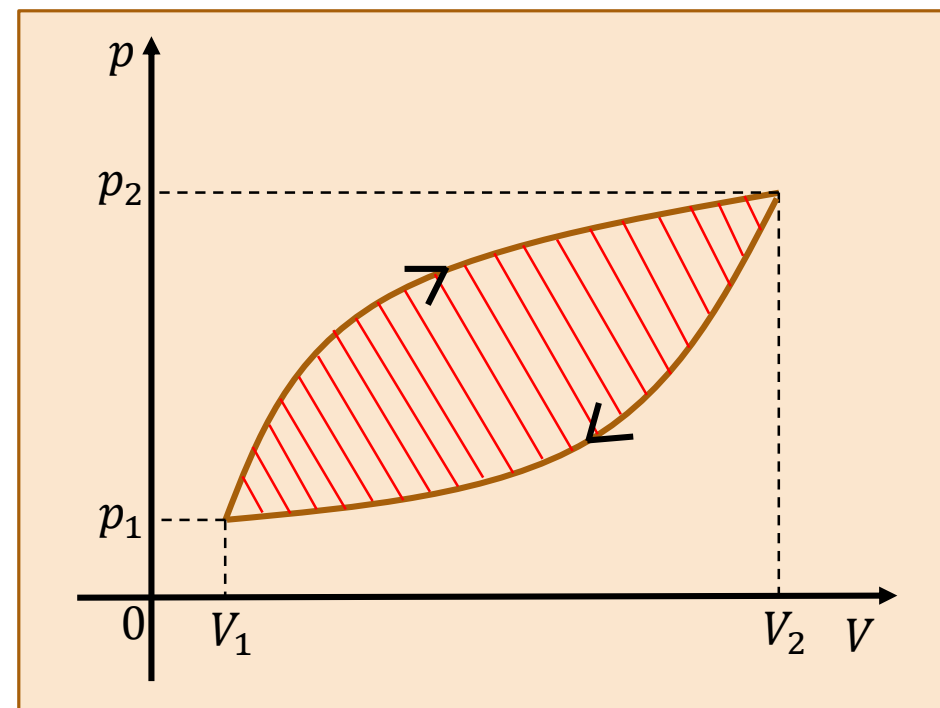
$$\Delta U_{11} = 0 \rightarrow Q = W$$

# Graficzny obraz równowagowych procesów termodynamicznych



$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Proces kołowy:



# Pojemność cieplna. Ciepło właściwe

**Pojemność cieplna  $C$**  ciała to współczynnik proporcjonalności pomiędzy ciepłem  $Q$  pobranym lub oddanym, a następującą po tym zmianą temperatury  $\Delta T$

$$Q = C\Delta T$$

Pojemność cieplna zdefiniowana na jednostkę masy ciała to

**ciepło właściwe  $c$**

$$Q = cM\Delta T$$

Ciepło właściwe zdefiniowane dla jednego mola (a nie jednostkowej masy) to **molowe ciepło właściwe**.

$c_p / c_v$  - ciepła właściwe mierzone przy niezmiennym ciśnieniu / objętości

$$c_p > c_v$$

Substancja	Ciepło właściwe		Molowe ciepło właściwe
	cal g · K	J kg · K	J mol · K
<i>Pierwiastki w stanie stałym</i>			
Ołów	0,0305	128	26,5
Wolfram	0,0321	134	24,8
Srebro	0,0564	236	25,5
Miedź	0,0923	386	24,5
Glin	0,215	900	24,4
<i>Inne ciała stałe</i>			
Mosiądz	0,092	380	
Granit	0,19	790	
Szkło	0,20	840	
Lód (−10°C)	0,530	2220	
<i>Ciecze</i>			
Rtęć	0,033	140	
Alkohol etylowy	0,58	2430	
Woda morska	0,93	3900	
Woda	1,00	4190	

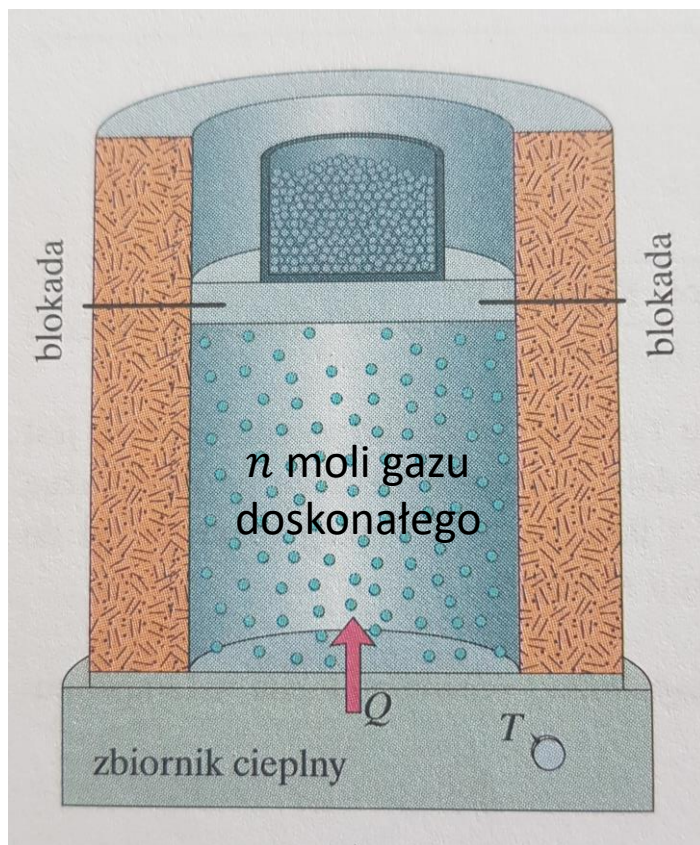
$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$$



# Przemiana izochoryczna. Molowe ciepło właściwe przy stałej objętości

$$Q = nC_{V\mu}\Delta T$$

$T$



D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 2, PWN, W-wa 2011 str. 240

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego pojedynczego atomu:

$$\overline{E_k} = U = \frac{3}{2}kT$$

Dla  $n$  moli **jednoatomowego gazu doskonałego**:

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

**Molowe ciepło właściwe gazu jednoatomowego przy stałej objętości:**

$$C_{V\mu} = \frac{\Delta U}{n\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{3}{2}R = 12,5 \left[ \frac{J}{mol} \cdot K \right]$$

# Przemiana izochoryczna. Molowe ciepło właściwe przy stałej objętości

Tabela 20.2. Molowe ciepła właściwe przy stałej objętości

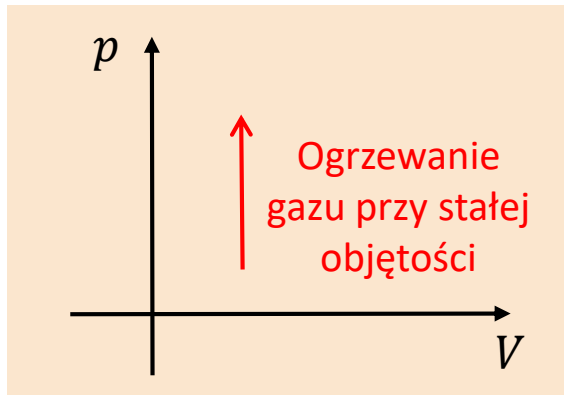
Cząsteczka	Gaz		$C_V$ [J/(mol · K)]
Jednoatomowa	doskonały		$\frac{3}{2}R = 12,5$
	rzeczywiste:	He	12,5
		Ar	12,6
Dwuatomowa	doskonały		$\frac{5}{2}R = 20,8$
	rzeczywiste:	N <sub>2</sub>	20,7
		O <sub>2</sub>	20,8
Wieloatomowa	doskonały		$3R = 24,9$
	rzeczywiste:	NH <sub>4</sub>	29,0
		CO <sub>2</sub>	29,7

# Przemiana izochoryczna - prawo Charlesa

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

$$p = T * \text{const}$$

$$dU = \delta Q$$



$M$  – masa próbki

Jeżeli w określonym przedziale temperatur:  $C_{V_\mu} \approx \text{const.}$

$$U_2 - U_1 = \frac{M}{\mu} C_{V_\mu} (T_2 - T_1)$$

Zmiana energii wewnętrznej zachodzi kosztem doprowadzonego do gazu ciepła!

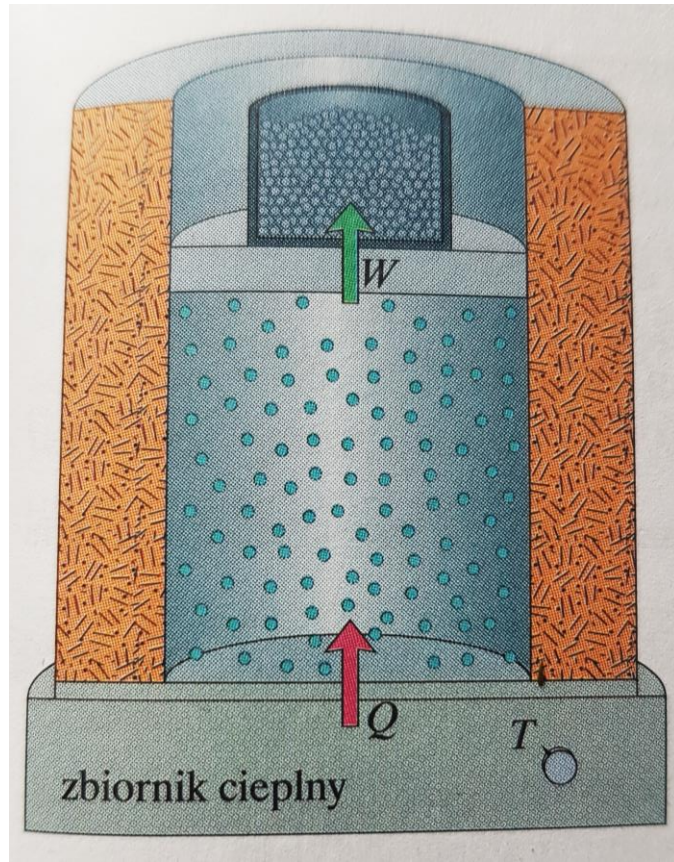
Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od jego składu chemicznego, masy i temperatury.

$$Q = \frac{M}{\mu} C_{V_\mu} (T_2 - T_1)$$

Wzory te są słuszne dla gazu doskonałego (dwu- lub wieloatomowego), dla gazów rzeczywistych – tylko w PROCESIE IZOCHORYCZNYM.

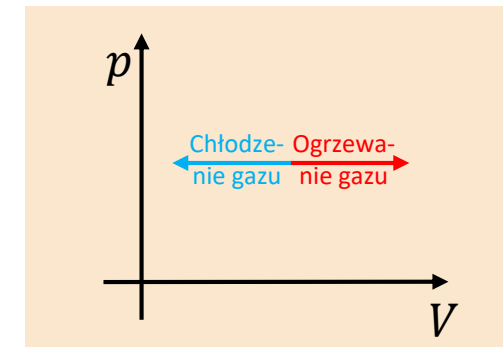


# Przemiana izobaryczna – molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu



$$\frac{pV}{T} = nR \quad p = \text{const}$$

$$dV = \frac{nR}{p} dT = \frac{M R}{\mu p} dT$$



# Przemiana izobaryczna – Prawo Guy-Lussaca

---

Elementarna praca gazu doskonałego:

$$\delta W = p dV = \frac{M}{\mu} R dT$$

**Uniwersalna stała gazowa  $R$  jest liczbowo równa pracy wykonanej przez jeden mol gazu doskonałego podczas izobarycznego ogrzewania o jeden stopień!**

$$W = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

Elementarna ilość ciepła  $\delta Q$  dostarczona do gazu:

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} c_{p\mu} dT$$

$c_{p\mu}$  - molowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem

Dla przedziału temperatur  $(T_2 - T_1)$ , w którym

$$c_{p\mu} \approx \text{const.}:$$

$$Q_{12} = \frac{M}{\mu} c_{p\mu} (T_2 - T_1)$$

# Przemiana izobaryczna c. d.

Równanie Mayera:

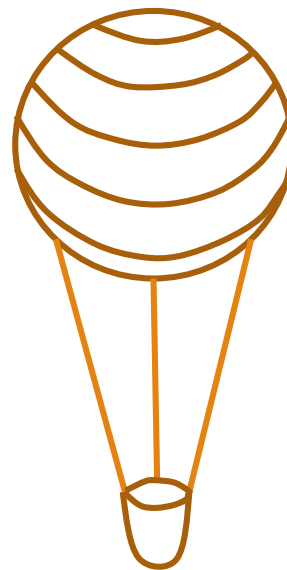
$$C_{p\mu} - C_{V\mu} = R$$

$$c_p - c_V = \frac{R}{\mu}$$

$$C_p - C_V = \frac{M}{\mu} R$$

**Do gazu należy dostarczyć więcej ciepła podczas jego izobarycznego ogrzewania o jeden stopień niż podczas ogrzewania w procesie izochorycznym!**

**Różnicę stanowi praca wykonana podczas ekspansji izobarycznej!**



$$V = T * \textit{const}$$

Ogrzewając powietrze wewnątrz balonu przy stałym ciśnieniu zwiększamy jego objętość, więc część powietrza wydostaje się na zewnątrz.

Balon z ciepłym powietrzem jest lżejszy i unosi się w górę - jego ciężar jest mniejszy od siły wyporu.

# Przemiana izotermiczna - prawo Boyle'a-Mariotte'a

Izotermiczne zwiększanie lub zmniejszanie objętości gazu zachodzi, gdy wymiana ciepła gazu i otoczenia zachodzi przy stałej różnicy temperatur.

Proces zwiększania lub zmniejszania objętości zachodzi powoli!

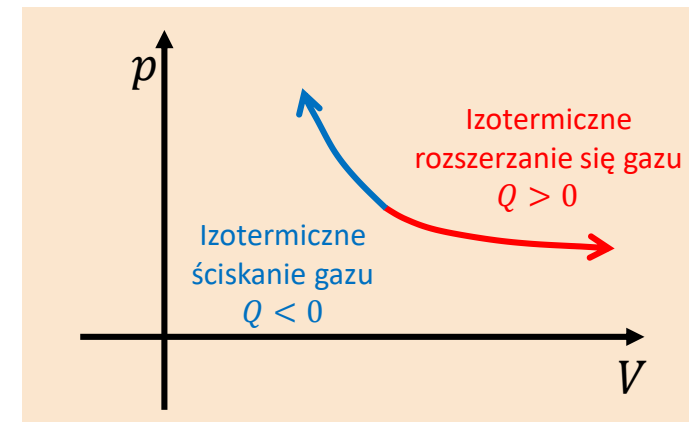
**W procesie izotermicznym energia wewnętrzna nie ulega zmianie i całe ciepło ulega zamianie na pracę!**

$$Q_{12} = W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

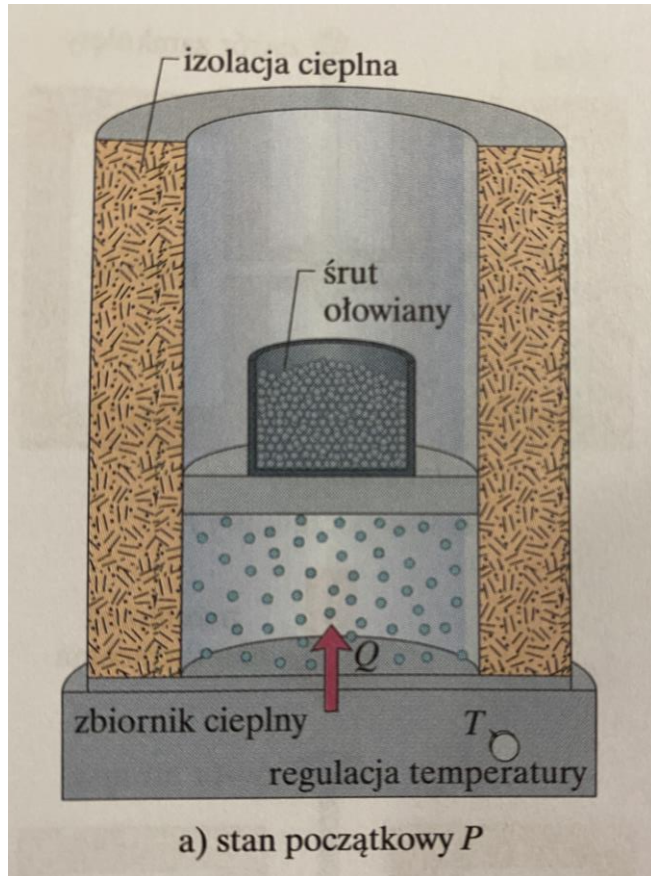
W procesie izotermicznym pojemność cieplna jest nieskończenie duża!

Z doświadczenia wynika, że średnia energia kinetyczna cząsteczek nie zależy od rodzaju gazu, a jedynie od jego temperatury!

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{E_k} \quad \overline{E_k} = \text{const}, N = \text{const} \quad \Rightarrow \quad pV = \text{const}$$



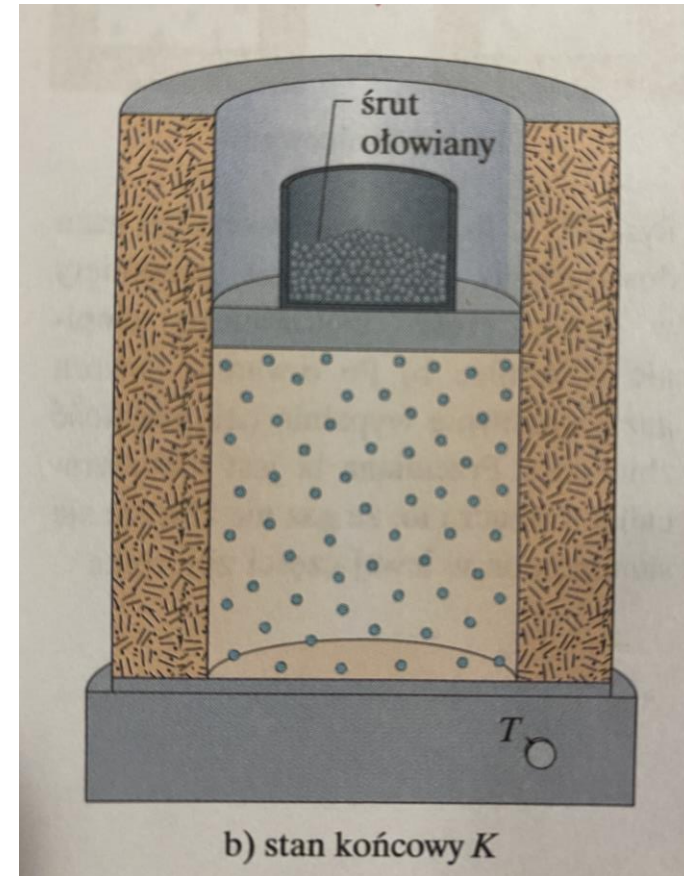
# Odwracalne rozprężenie izotermiczne



Przemiana  
odwracalna

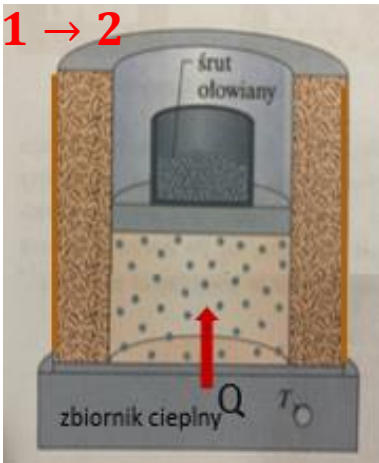


$$T = \text{const.}$$

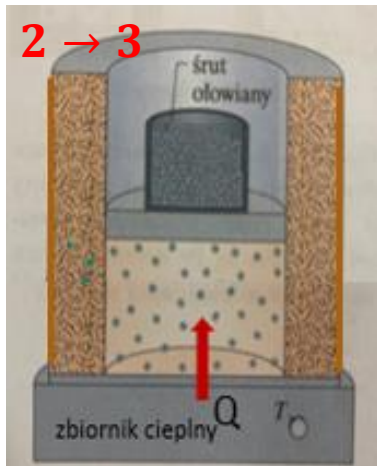




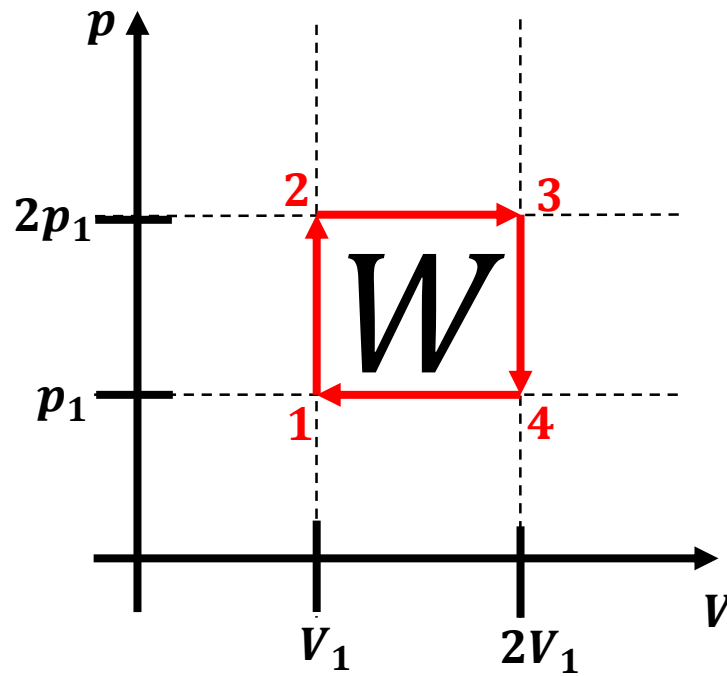
# Silnik tłokowy podnoszący żwir



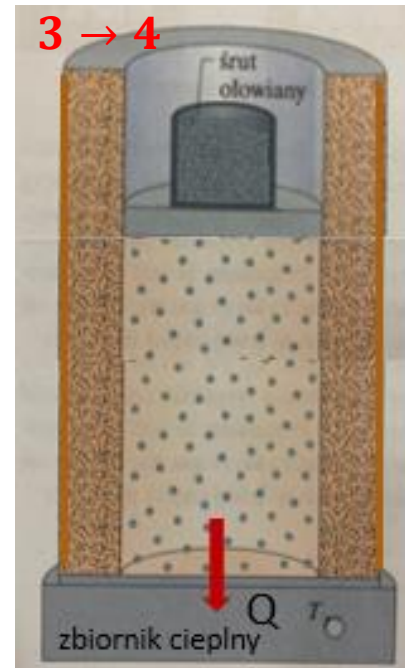
$$T_1, p_1, V_1$$



$$2T_1, 2p_1, V_1$$



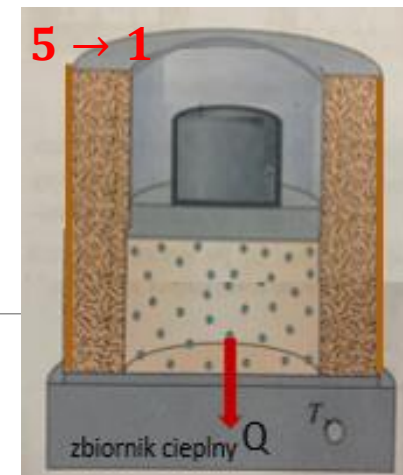
$$W = Q_{dostarczone} - Q_{oddane}$$



$$4T_1, 2p_1, 2V_1$$



$$2T_1, p_1, 2V_1$$



$$T_1, p_1, V_1$$

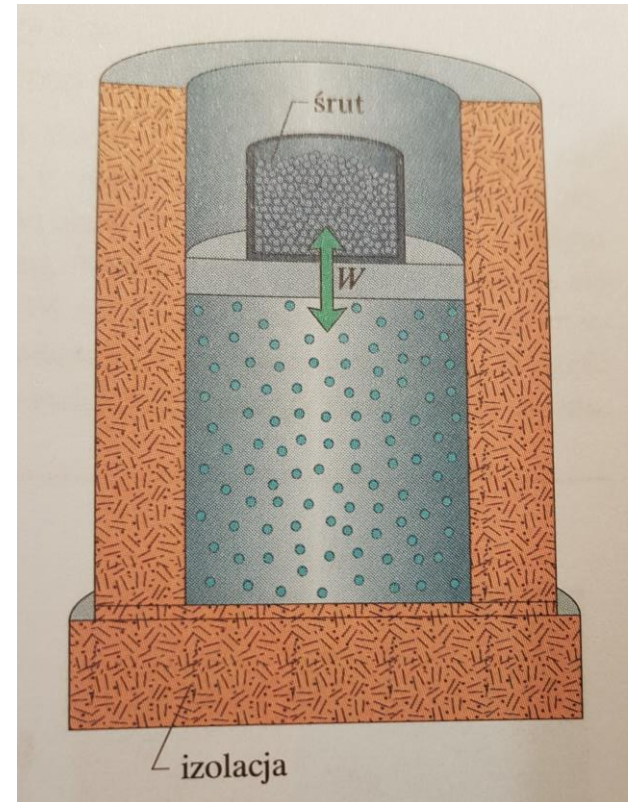
# Przemiana adiabatyczna

Przemiana zachodzi gwałtownie lub układ jest tak izolowany, że nie wymienia ciepła z otoczeniem:

$$\delta W = -dU = -\frac{M}{\mu} C_{V\mu} dT$$

**Całość energii jest dostarczana lub odbierana z układu jako praca!**

$$\begin{aligned} \delta W > 0 &\rightarrow dT < 0 \\ \delta W < 0 &\rightarrow dT > 0 \end{aligned}$$



Bardzo wolno  
**(RÓWNOWAGA  
TERMODYNAMICZNA!)**  
zabieramy lub  
dodajemy śrut.

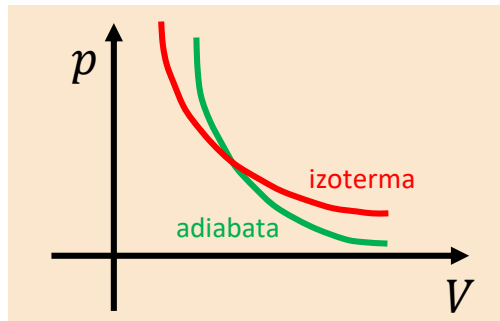
Brak wymiany ciepła z  
otoczeniem:

$$\delta Q = 0$$

# Przemiana adiabatyczna

Równowagowy proces adiabatyczny spełnia równanie Poissona:

$$pV^\kappa = \text{const}$$



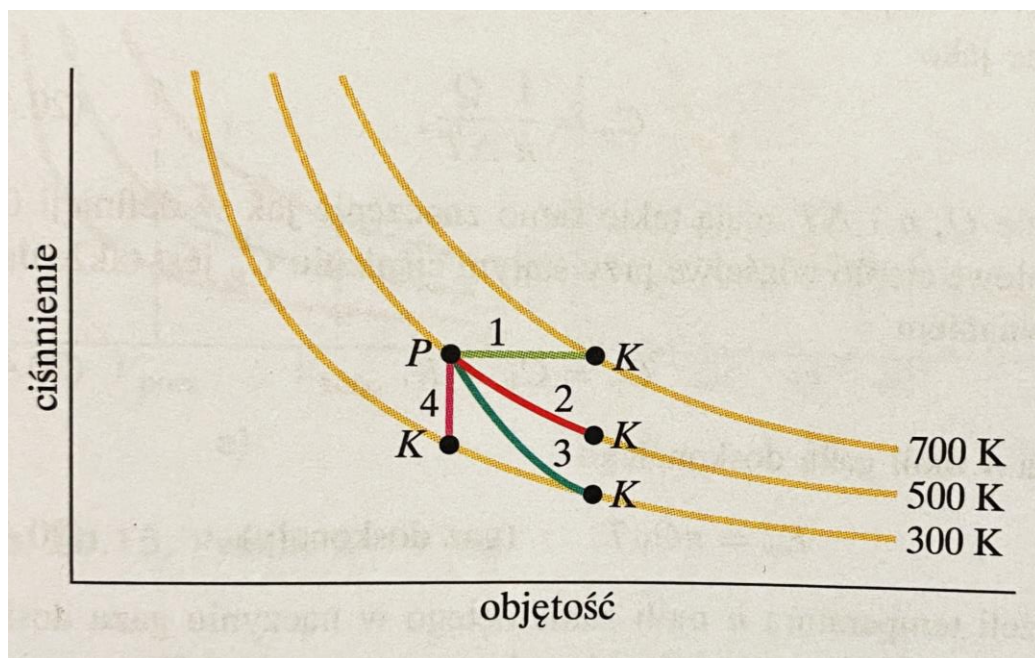
W procesie **adiabatycznej ekspansji** temperatura gazu maleje i ciśnienie spada szybciej niż w odpowiadającym mu procesie ekspansji izotermicznej.

W procesie **adiabatycznego ściskania** gazu jego ciśnienie rośnie szybciej niż podczas ściskania izotermicznego.

Wzrost temperatury w wyniku sprężania adiabatycznego jest wykorzystywany w silniku tłokowym wysokoprężnym, gdzie celem jest uzyskanie odpowiednio wysokiej temperatury powietrza umożliwiającej samozapłon mieszanki paliwowo-powietrznej.

Fala akustyczna w powietrzu powstaje na skutek szybkiego lokalnego sprężania i rozprężania powietrza. Dla fal o częstotliwościach słyszalnych przez człowieka procesy te są na tyle szybkie, że można je uznać za adiabatyczne.

# Przemiany gazu doskonałego



$$(\Delta E_w = Q - W = nC_V \Delta T)$$

Przemiana na rys. 20.14	Wielkość stała	Nazwa przemiany	Równania
1	$p$	izobaryczna	$Q = nC_p \Delta T$ $W = p \Delta V$
2	$T$	izotermiczna	$Q = W$ $= nRT \ln(V_{\text{końc}}/V_{\text{pocz}})$ $\Delta E_w = 0$
3	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$	adiabatyczna	$Q = 0; W = -\Delta E_w$
4	$V$	izochoryczna	$Q = \Delta E_w$ $= nC_V \Delta T;$ $W = 0$



# Prawdopodobieństwo termodynamiczne

Dla danego stanu pewnego układu ciał **prawdopodobieństwo termodynamiczne** określa liczbę kombinacji pojedynczych elementów układu realizujących ten stan. Czas przebywania układu w danym stanie jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa termodynamicznego tego stanu.

Ciało poruszające się z prędkością  $v$  zderzające się niesprężysto ze ścianą doznaje zwiększenia energii wewnętrznej z  $U_1$  na  $U_2$  kosztem utraty energii kinetycznej  $E_k$ :

$$E_k = U_2 - U_1 + Q$$

$Q$  – ilość ciepła przekazana do otoczenia (ściana, powietrze, itd.),  $E_k$  – en. kin. ciała przed zderzeniem

Zamiana energii mechanicznej na energię wewnętrzną to proces przejścia ze stanu o małym prawdopodobieństwie termodynamicznym do stanu z większym prawdopodobieństwem termodynamicznym. Przy dużej liczbie cząstek proces odwrotny ma prawdopodobieństwo w przybliżeniu równe 0.

**Prawdopodobieństwo termodynamiczne jest wielkością charakteryzującą kierunek procesów cieplnych** (przejście zachodzi ze stanu o mniejszym prawdopodobieństwie termodynamicznym do stanu o większym prawdopodobieństwie termodynamicznym).

# Przemiany odwracalne i nieodwracalne

**Termodynamiczna przemiana odwracalna** przebiegając od punktu początkowego do końcowego jak i odwrotnie zawsze posiada te same stany pośrednie i tak samo oddziałuje na otoczenie (na wykresie  $p - V$  w obydwu kierunkach zachodzi wzdłuż tej samej linii).

Jeżeli w czasie przemiany wystąpi różnica temperatur pomiędzy czynnikiem a źródłem ciepła to ciepło przejdzie z obszaru o temperaturze wyższej do obszaru o temperaturze niższej, a odwrócenie tego procesu jest niemożliwe, ponieważ ciepło nie przepłynie z obszaru o temperaturze niższej do obszaru o temperaturze wyższej.

**Aby zapewnić odwracalność przemiany, przeprowadza się ją bardzo wolno, tak że gaz na końcu każdego kroku przemiany znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej!**

W **procesie kwazistatycznym** nieskończenie mała zmiana wartości parametrów wystarczy do odwrócenia kierunku tego procesu (idealizacja procesu rzeczywistego) – proces jest odwracalny.

**Przemiany rzeczywiste są nieodwracalne!**

**Omówione przemiany gazów doskonałych są odwracalne!**

Przemiana adiabatyczna gazu nielepkiego (przemiana bez tarcia) nazywana jest **adiabatą odwracalną**, natomiast przemiana gazu lepkiego – **adiabatą nieodwracalną**.

**Entropia nie zmienia się w przemianach adiabatycznych odwracalnych, a rośnie w przemianach adiabatycznych nieodwracalnych (rzeczywistych).** W obliczeniach przemian adiabatycznych zakłada się wstępnie, że przemiana jest odwracalna, a następnie uwzględnia się odpowiednie straty.

# Kierunek przebiegu procesów spontanicznych

---

Dwa ciała o różnych temperaturach po zetknięciu się wymieniają ciepło, które przepływa

**ZAWSZE**

od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej.

**Nigdy nie obserwuje się procesu odwrotnego (proces nieodwracalny), chociaż I zasada termodynamiki temu nie zaprzecza!**

Zachodzi potrzeba sformułowania jeszcze jednej zasady w termodynamice

(II zasada termodynamiki).

Nigdy nie obserwuje się procesu odwrotnego do spadku książki z biurka na ziemię (proces nieodwracalny).

Uporządkowana talia kart po tasowaniu (idealnym, każdy stan mikroskopowy jest tak samo prawdopodobny) nigdy nie wróci już do stanu początkowego.

# Statystyczne spojrzenie na entropię. Wzór Boltzmannna

---

$$S = k \ln \Delta \Gamma$$

$\Delta \Gamma$  – liczba stanów mikroskopowych odpowiadających danemu stanowi makroskopowemu

Przykład: entropia stanów talii kart (tasowanie idealne)

$$S_A = k \ln(1) = 0, S_B = k \ln(52! - 1) \approx 156k$$

$S_A$  - entropia stanu uporządkowanego  $A$

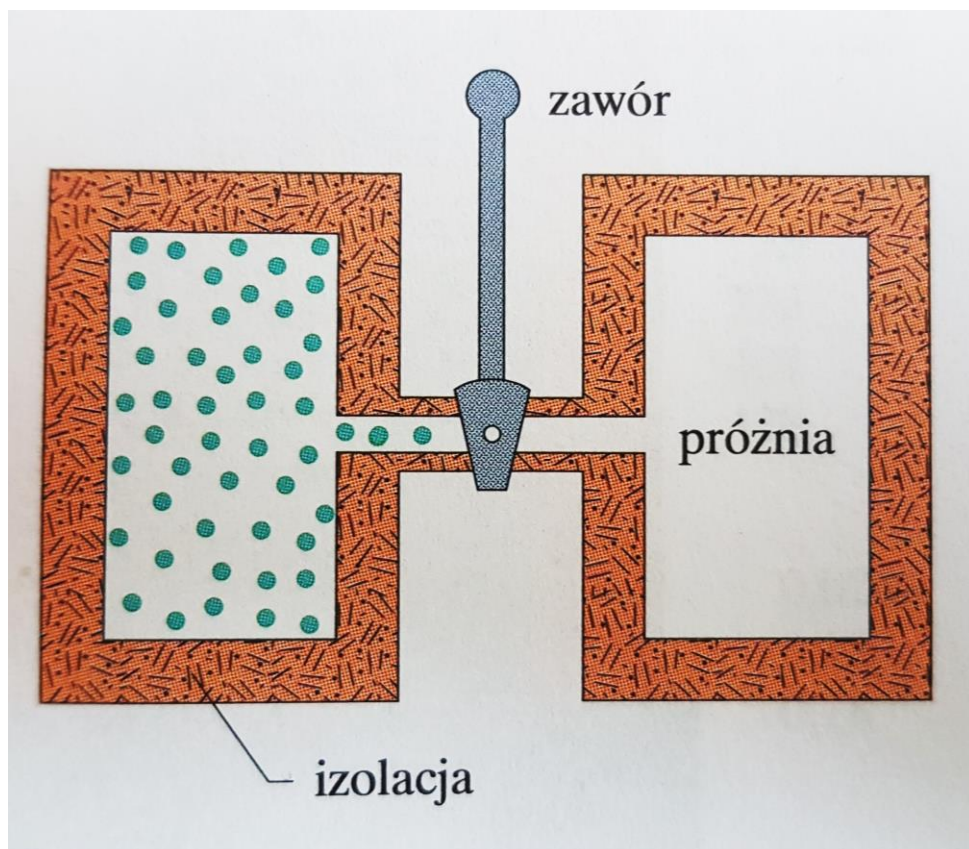
$S_B$  - entropia dowolnego innego stanu kart  $B$

W przykładzie z książką na skutek rozproszonej energii wzrosła liczba mikrostanów dostępnych otoczeniu, które razem z książką stanowią układ izolowany.

Układ znajdujący się w stanie, gdzie entropia ma maksymalną wartość znajduje się w równowadze pełnej.



# Przemiana adiabatyczna – rozprężanie swobodne



D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 2, PWN, W-wa 2011 str. 207

**To również proces izotermiczny ( $T_{pocz} = T_{koń}$ )!**  
 **$dU = 0$**

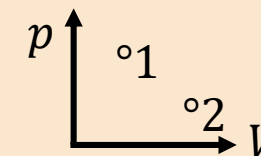
Gaz rozpręża się do próżni, nie wykonuje on pracy, ponieważ po otwarciu zaworu nie napotyka żadnego oporu w postaci ciśnienia.

**Rozprężania swobodnego nie można zrealizować powoli w kontrolowany sposób!**

**Brak równowagi termodynamicznej!**

**Nie da się wykreślić krzywej  $p(V)$  – stany pośrednie nie są stanami równowagi!**

$$Q = W = 0$$



# Zmiana entropii

$$\Delta S = S_K - S_P = \int_P^K \frac{dQ}{T}$$

**Nie można wyznaczyć zależności  $Q$  od  $T$  dla rozprężania swobodnego gazu doskonałego!**

$S_K - S_P$  zależy tylko od stanów początkowego ( $P$ ) i końcowego ( $K$ ), a nie od przemiany, która przeprowadziła układ ze stanu  $P$  w stan  $K$ !

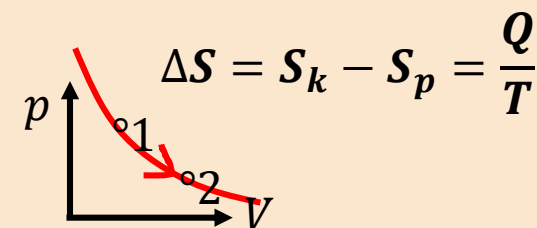
Stany  $P$  i  $K$  leżą na wykresie  $p - V$  na tej samej izotermie!

Rozprężanie swobodne można zastąpić odwracalnym rozprężaniem izotermicznym (całkowicie różnym pod względem fizycznym)!

**Aby wyznaczyć zmianę entropii w przemianie nieodwracalnej zachodzącej w układzie zamkniętym, należy zastąpić tą przemianę dowolną przemianą odwracalną, która ma taki sam stan początkowy i końcowy!**

$Q$  - energia pobierana lub oddawana w postaci ciepła przez układ w trakcie procesu

$T$  - temperatura układu w kelwinach



# Entropia jako funkcja stanu

Na każdym etapie przemiany odwracalnej energia dostarczona lub odebrana od gazu w postaci ciepła jest równa  $dQ$ , praca wykonana przez gaz jest równa  $dW$ , a zmiana energii wewnętrznej gazu  $dU = nC_V dT = \delta Q - p dV$

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\int_P^K \frac{dQ}{T} = nR \int_P^K \frac{dV}{V} + nC_V \int_P^K \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_K - S_P = nR \ln \frac{V_K}{V_P} + nC_V \ln \frac{T_K}{T_P}$$

**Słuszne dla każdej przemiany odwracalnej P-K !**

**Entropia zależy tylko od właściwości stanu początkowego i końcowego!**

# II zasada termodynamiki

---

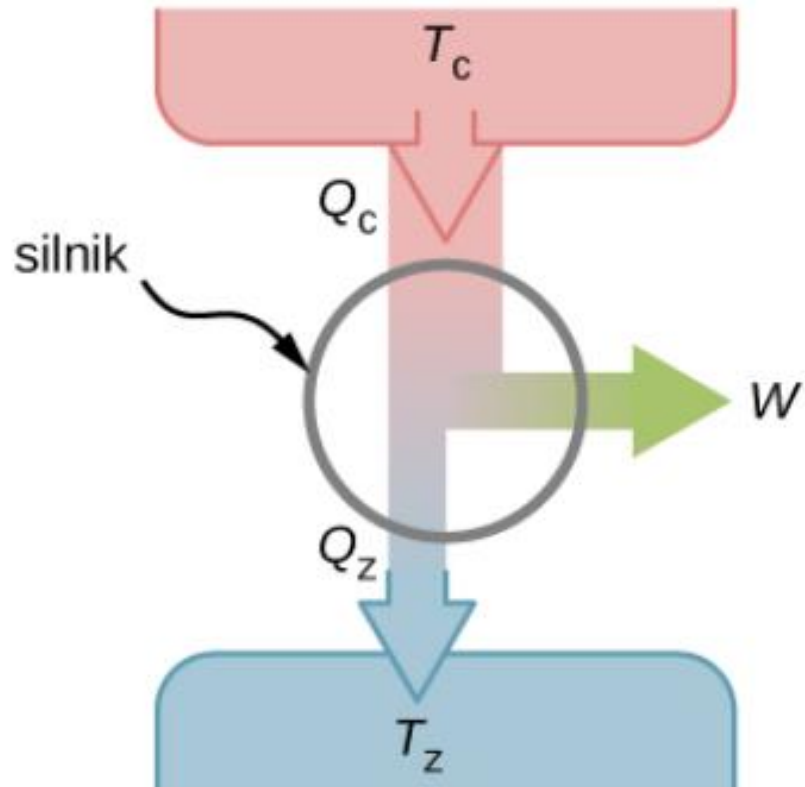
Entropia w układach izolowanych (zamkniętych):

**W procesach nieodwracalnych entropia rośnie!**

**W przemianach odwracalnych entropia nie zmienia się!**

$$\Delta S \geq 0$$

# Silniki cieplne



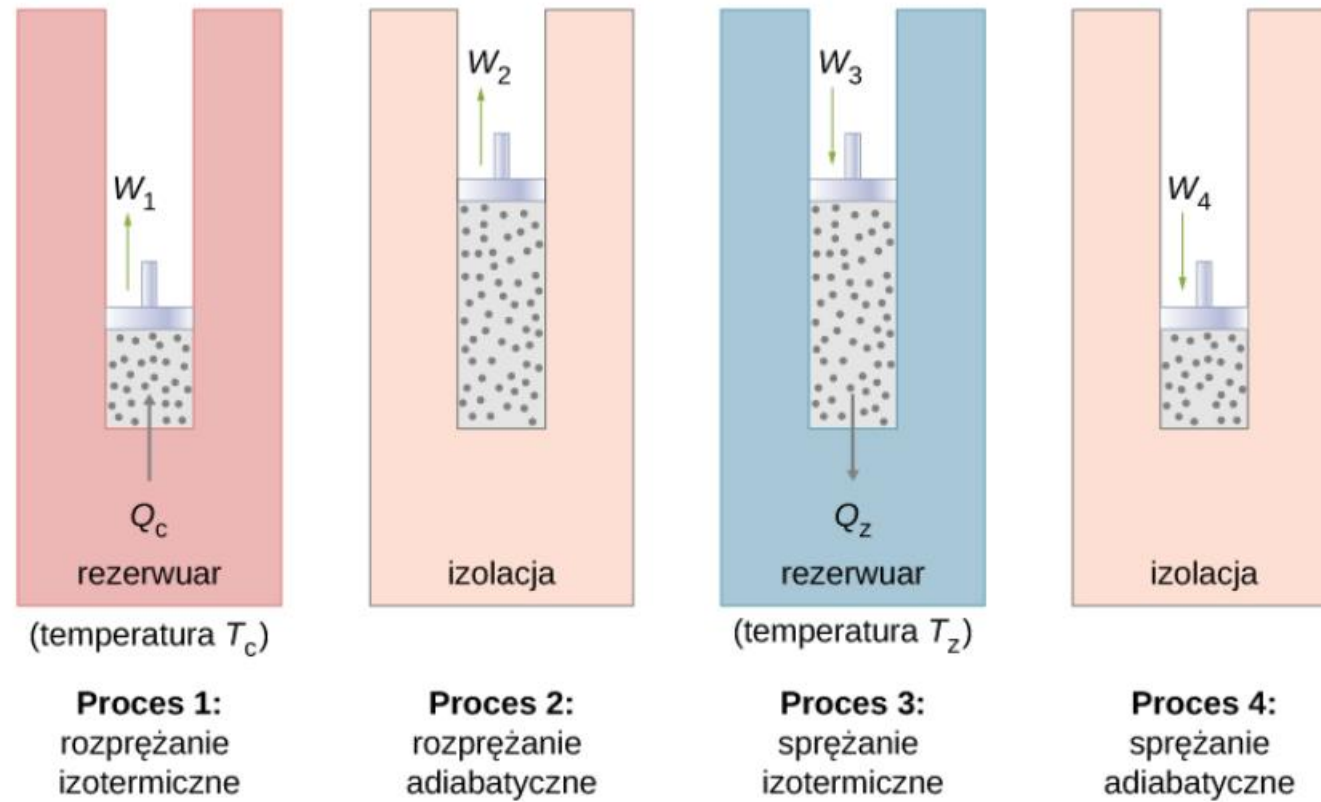
Dla jednego cyklu odwracalnych silników cieplnych

$$W = Q - \Delta U = (Q_c - Q_z) - 0J$$

$$W = (Q_c - Q_z)$$

***Sprawność ( $\eta$ ) =  $\frac{\text{wykonana przez silnik praca}}{\text{dostarczone do silnika ciepło}}$***

# Cykl Carnota



# Silnik Carnota

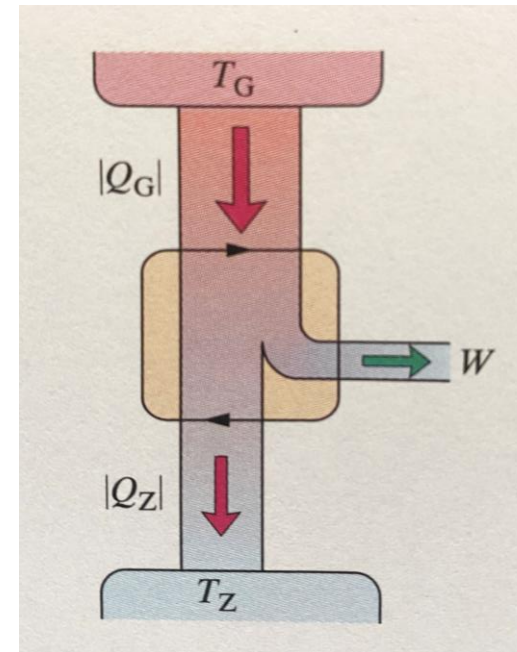
Każdy gaz rzeczywisty zachowuje się w przybliżeniu jak gaz doskonały jeżeli jego gęstość jest dostatecznie mała!

**W silniku idealnym wszystkie przebiegające procesy są odwracalne i nie ma strat związanych z niepożądanymi przemianami energii spowodowanymi tarcie lub turbulencjami!**

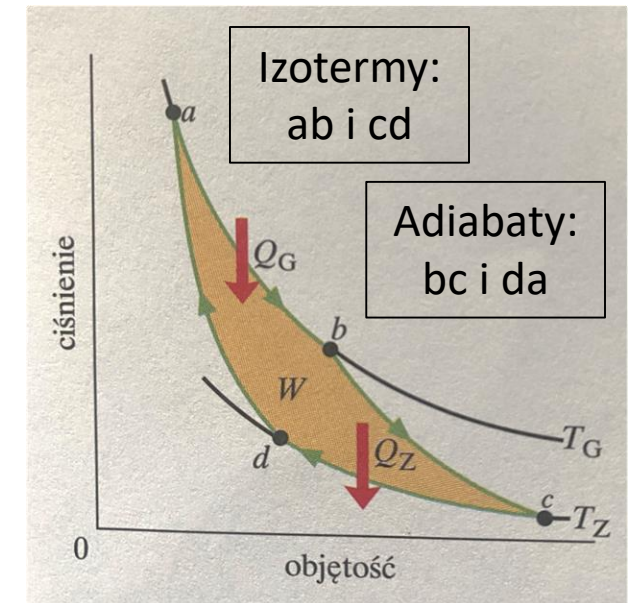
**Silnik Carnota osiąga największą sprawność  $\eta$  w zamianie ciepła na użyteczną pracę!**

$$\eta = \frac{\text{energia uzyskana}}{\text{energia dostarczona}} = \frac{|W|}{|Q_G|} = \frac{|Q_G| - |Q_Z|}{|Q_G|}$$

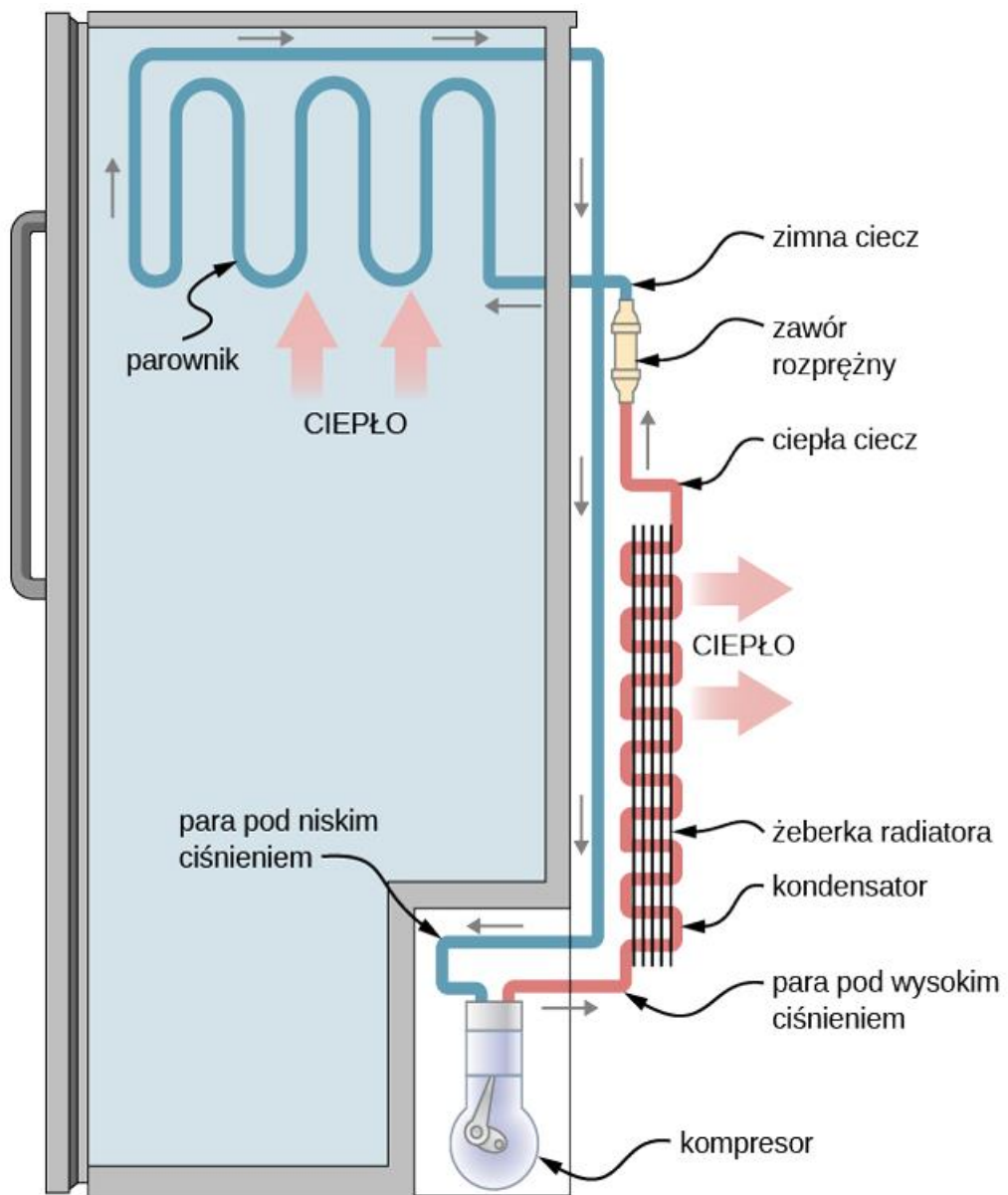
$$\eta = 1 - \frac{|Q_Z|}{|Q_G|} = 1 - \frac{T_Z}{T_G}$$



$$\Delta S = 0$$
$$\frac{|Q_G|}{T_G} = \frac{|Q_Z|}{T_Z} \rightarrow \frac{|Q_Z|}{|Q_G|} = \frac{T_Z}{T_G}$$

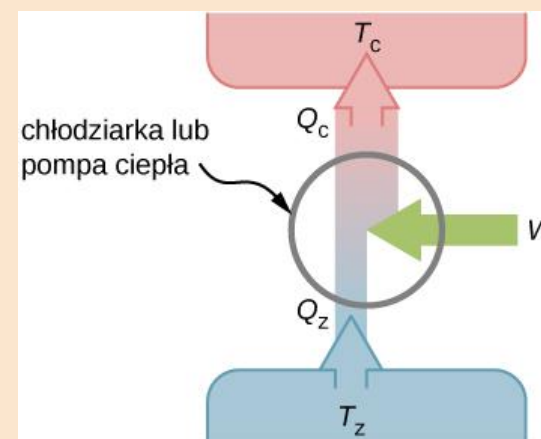






# Jak działa lodówka?

$$\text{Sprawność}_{\text{chłodziarki}} = \frac{\text{ciepło usunięte z ciepłego rezerwuaru}}{\text{praca wykonana przez czynnik roboczy}} = \frac{Q_z}{W} = \frac{Q_z}{Q_c - Q_z}$$



$$\text{Sprawność}_{\text{p.ciepła}} = \frac{\text{ciepło dostarczone}}{\text{praca wykonana przez czynnik roboczy}} = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_z}$$



# Inne sformułowanie II zasady termodynamiki

---

**Niemożliwe jest przekształcenie ciepła z pojedynczego źródła w pracę bez żadnego skutku ubocznego.**

Treści dostępne za darmo na <https://openstax.org/books/fizyka-dla-szkół-wyższych-tom-2>

# Przykłady

---

**Zad. 1.** Wyznaczyć prędkość najbardziej prawdopodobną cząsteczek gazu odpowiadającą maksimum funkcji rozkładu korzystając z prawa rozkładu prędkości Maxwella.

**Zad. 2.** Wyprowadź wzór na pracę wykonywaną przez gaz doskonały:

a) w stałej temperaturze, b) przy stałej objętości, c) przy stałym ciśnieniu.

**Zad. 3.** Jak zmieni się entropia dwóch mas wody:  $m_1$  o temperaturze  $T_1$  i  $m_2$  o temperaturze  $T_2$  po ich wymieszaniu. Temperaturę końcową mieszaniny przyjąć równą  $T$ .

**Zad. 4.** Maszyna pracuje zgodnie z cyklem Carnota przy temperaturze grzejnika  $T_1$  i temperaturze chłodnicy  $T_2$ . Ciśnienie substancji roboczej o masie  $m$  na końcu procesu izotermicznego rozprężania jest równe ciśnieniu początkowemu przy adiabatycznym sprężaniu. Znajdź wyrażenie na pracę wykonaną podczas jednego cyklu Carnota.

# Literatura

---

1. D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 2, PWN, W-wa 2011 (lub inne wydania)
2. B. M. Jaworski, A. A. Dietłaf, Fizyka Poradnik encyklopedyczny, PWN, W-wa 1996 (lub inne wydania)
3. R. G. Gieworkian, W. W. Szepiel, Fizyka, PWN, W-wa, 1977 (lub inne wydania)
4. B. M. Jaworski, A. A. Piński, Elementy Fizyki Tom 1, PWN, W-wa, 1977 (lub inne wydania)
5. K. Zalewski, Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej, W-wa 1978 (lub inne wydania)