

Elementy termodynamiki

DR DOROTA JAKUBCZYK

KATEDRA FIZYKI I INŻYNIERII MEDYCZNEJ

WYDZIAŁ MATEMATYKI I FIZYKI STOSOWANEJ

POLITECHNIKA RZESZOWSKA

Podójście statystyczne i termodynamiczne

1 [cm³] gazu w warunkach normalnych (ciśnienie: 101325 [Pa] = 1013,25[hPa] = 1[atm], temperatura: 273,15 [K]= 0[°C]) zawiera **2,7 · 10¹⁹ cząsteczek**. W **1 [cm³] fazy skondensowanej ciekłej i stałej** znajduje się około **10²² cząsteczek**.

Niemożliwe jest zbadanie równań ruchu wszystkich cząsteczek!

Właściwości 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 energię. 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°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 .

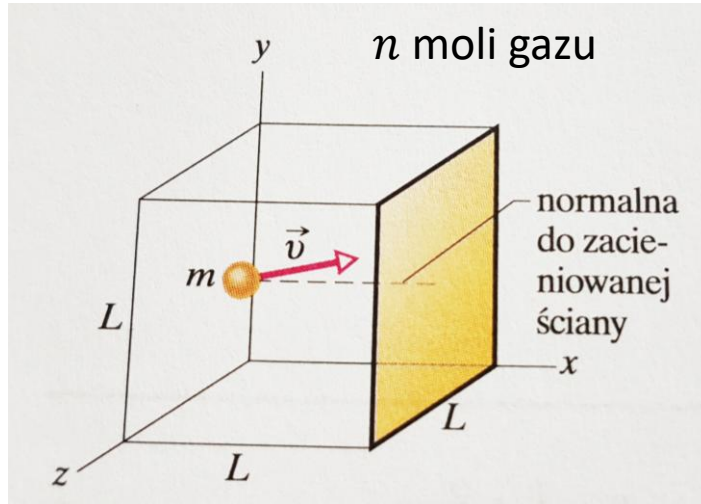
Cząsteczki podlegają prawom dynamiki Newtona i znajdują się w nieustannym ruchu, który jest przypadkowy i izotropowy (nie zależy od kierunku) - jest równie prawdopodobny w każdym z kierunków.

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

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

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

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

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

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

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

Zderzenia sprężyste z prawą ścianką (oś x; $v_x > 0$):

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

Pęd przekazany ściance: $2mv_x$

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:

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

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

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

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

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

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

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

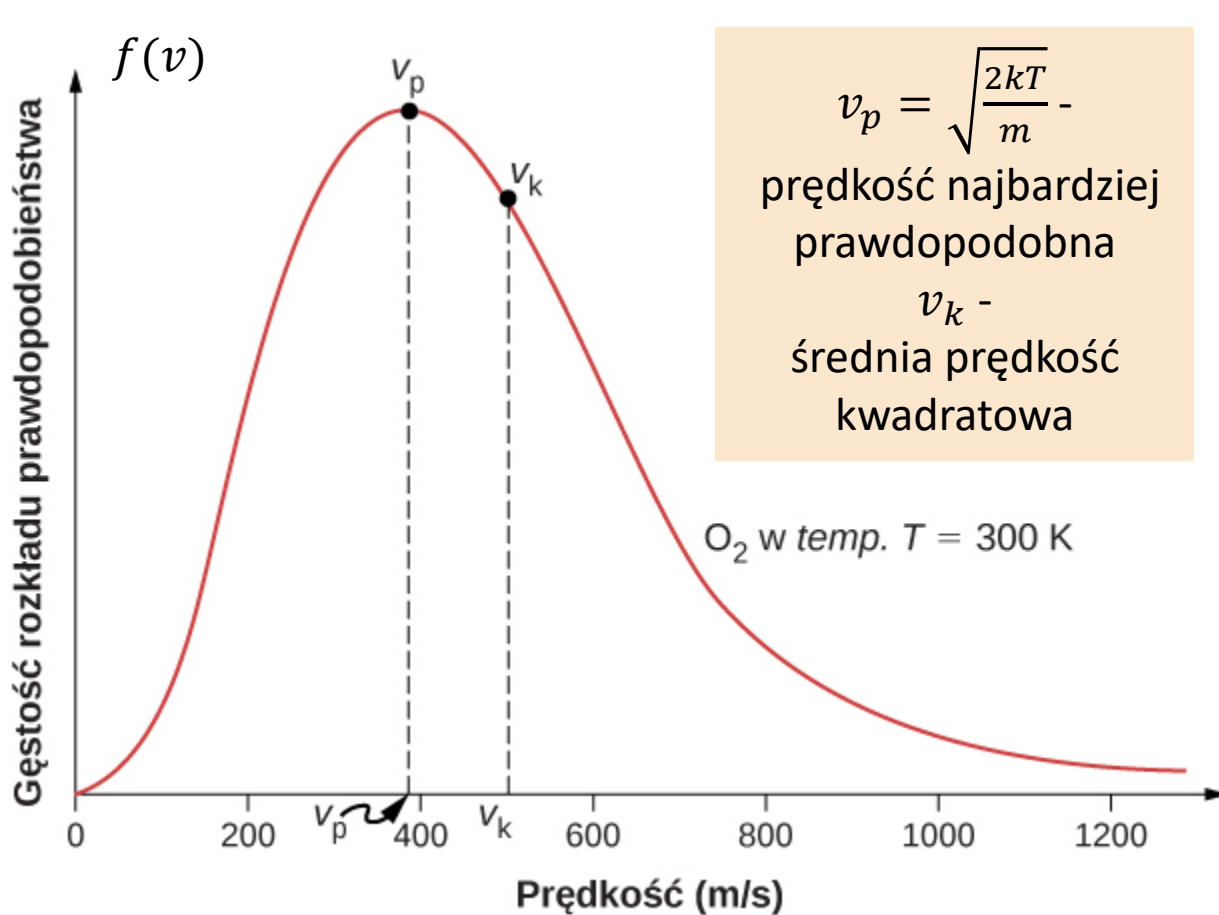
$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right)$$

$$(i = x, y, z)$$

v – prędkość cząsteczki o masie m

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

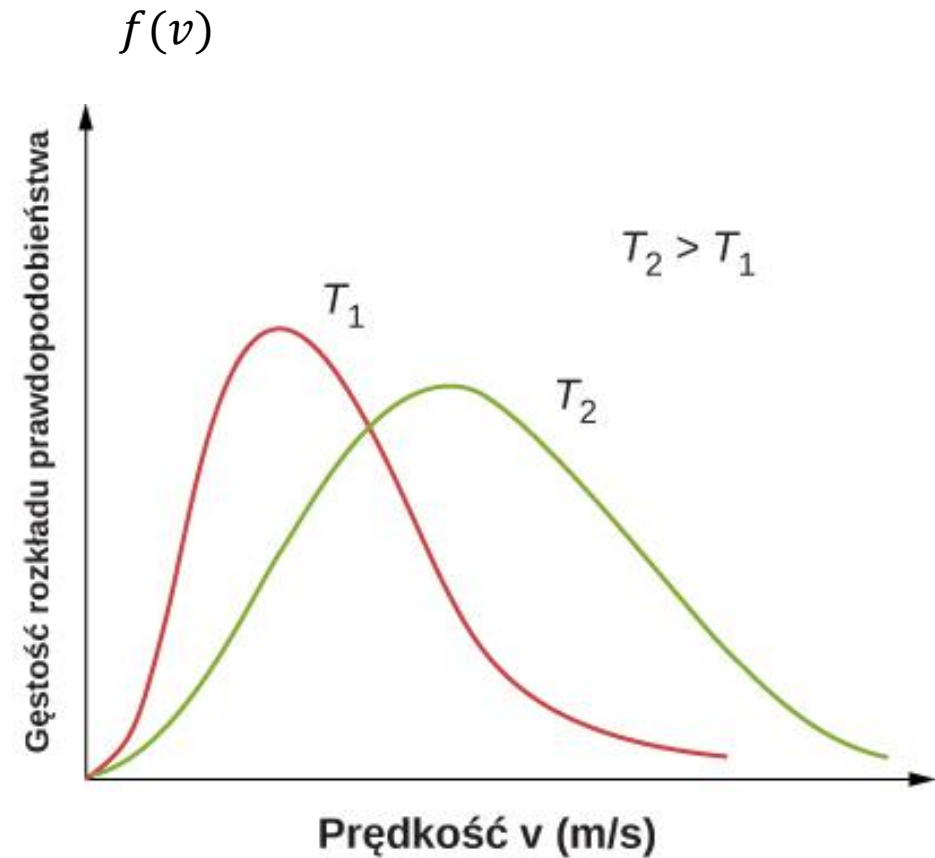
Rozkład Maxwella



$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

prędkość najbardziej prawdopodobna

v_k -
średnia prędkość kwadratowa



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 - $T = const$, przemiana izochoryczna - $V = const$, przemiana izobaryczna - $p = const$, 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.

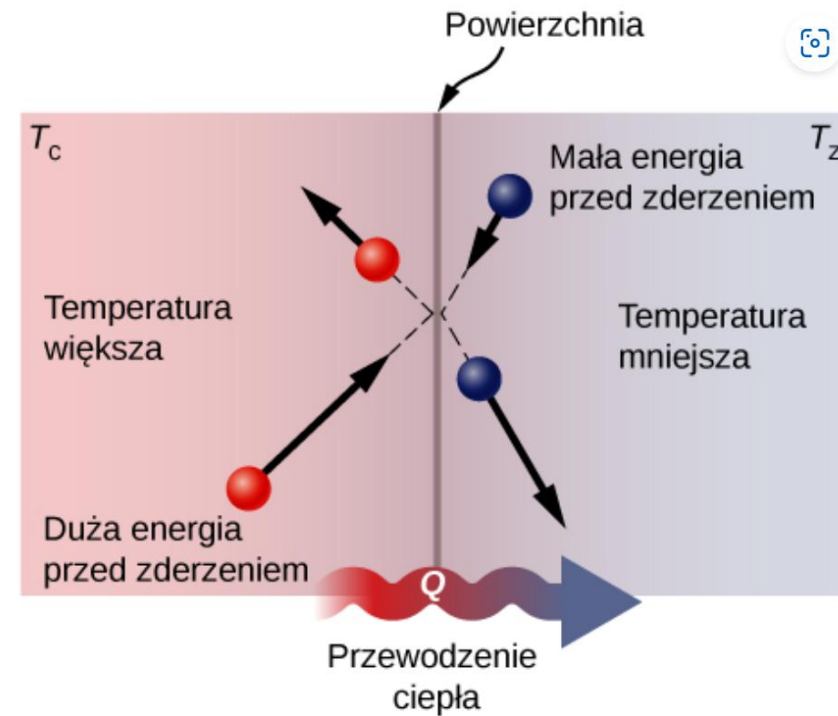
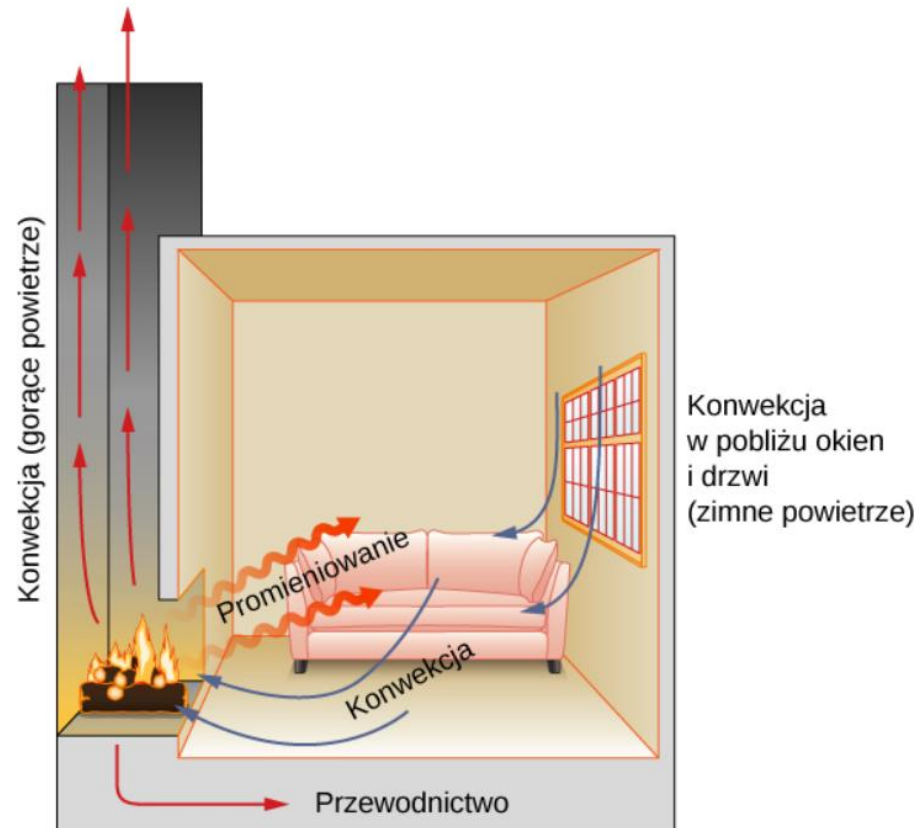
Układ zawiera pewną ilość ciepła – NIEPOPRAWNIE

Układ pobrał z otoczenia pewną ilość ciepła – POPRAWNIE

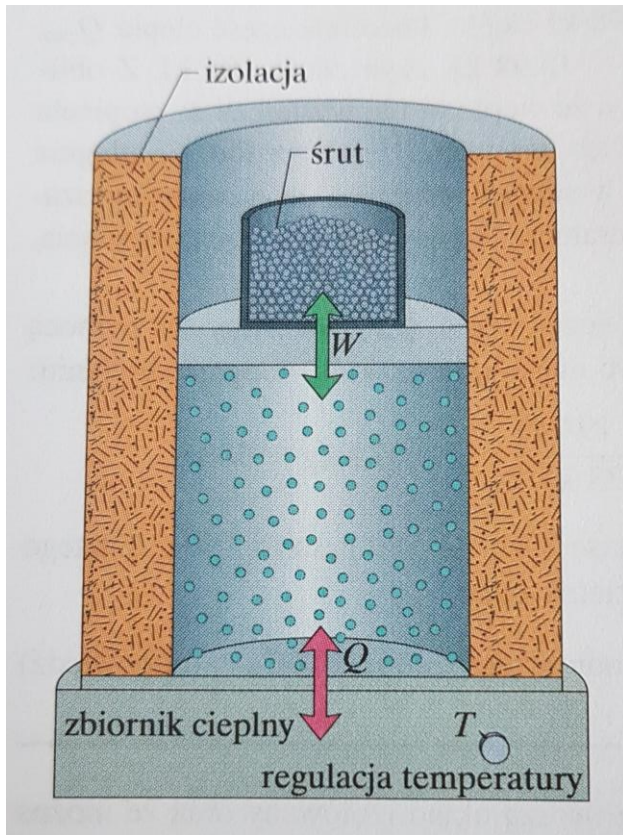
Wymiana cieplna zachodzi między ciałami różniącymi się wartością temperatury. Wymiana ciepła zachodzi za pomocą **konwekcji, przewodnictwa cieplnego oraz promieniowania.**

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 ΔU 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) skład 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/nie możliwa 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 ΔU_{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 δQ , elementarnej pracy δW i nieskończenie małej zmiany energii wewnętrznej dU (na każdym etapie przemiany energia dostarczona do lub odebrana od gazu w postaci ciepła jest równa δQ , praca wykonana przez gaz jest równa δW , a zmiana energii wewnętrznej gazu dU)

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

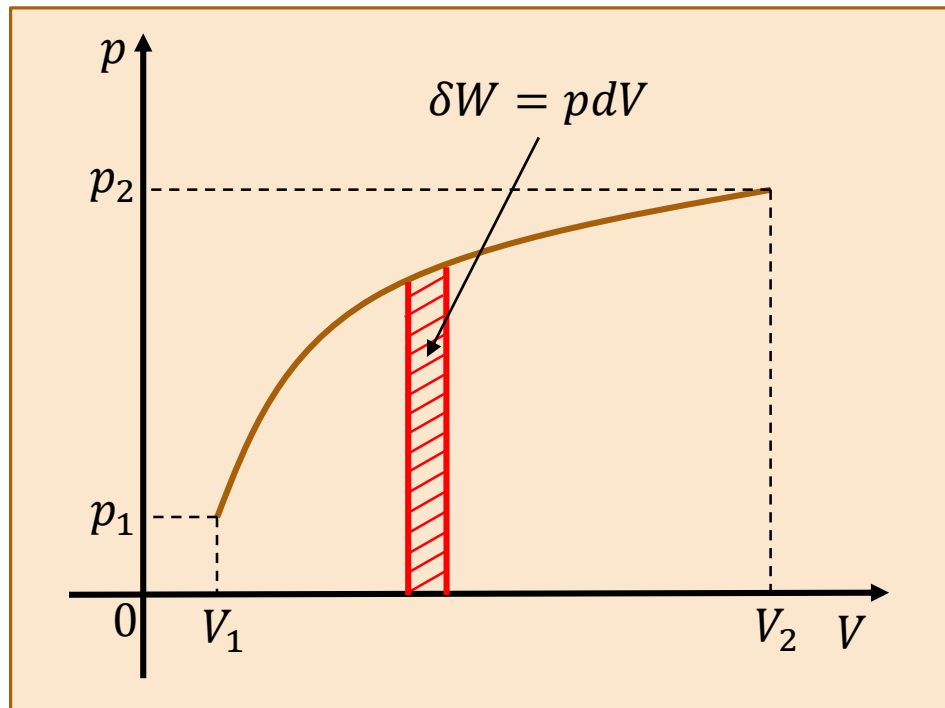
δQ i δW to nie różniczki zupełne!

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

Dla cyklu zamkniętego:

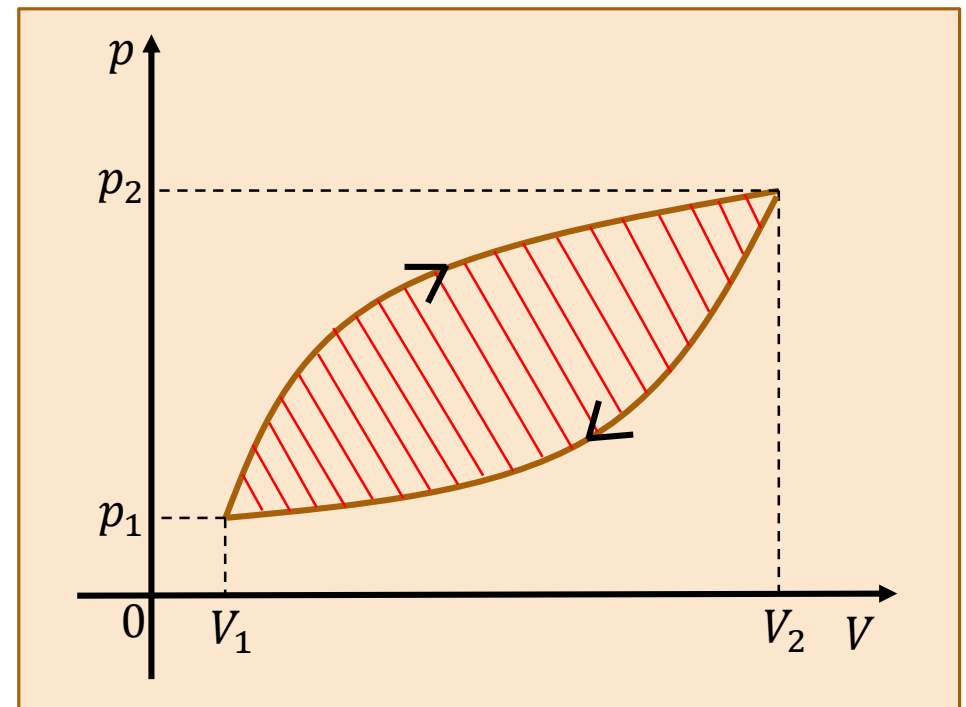
$$\Delta U_{11} = 0 \rightarrow Q = W$$

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 ΔT

$$Q = C\Delta T$$

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

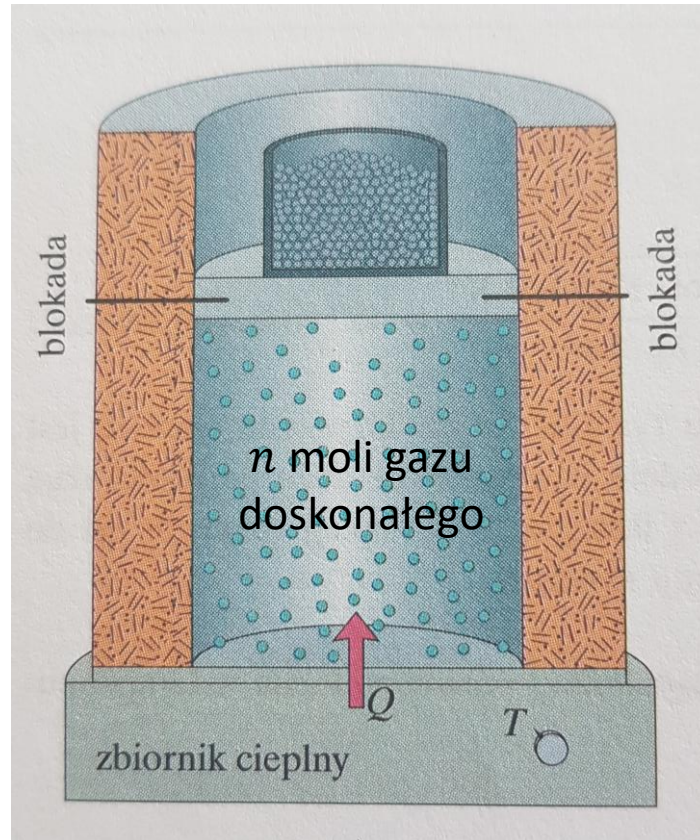
$$c_p > c_v$$

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


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



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

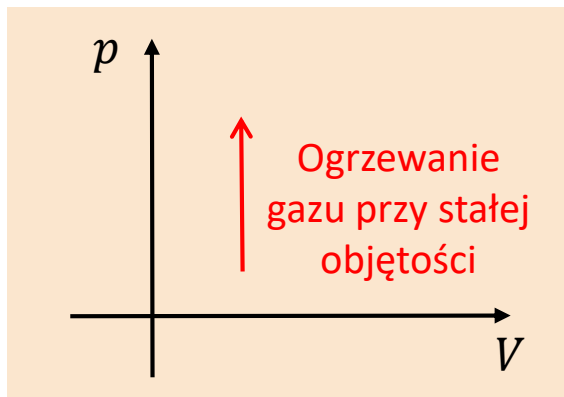
Cząsteczka		Gaz	C_V [J/(mol · K)]
Jednoatomowa	doskonały		$\frac{3}{2}R = 12,5$
	rzeczywiste:	He	12,5
		Ar	12,6
Dwuatomowa	doskonały		$\frac{5}{2}R = 20,8$
	rzeczywiste:	N ₂	20,7
		O ₂	20,8
Wieloatomowa	doskonały		$3R = 24,9$
	rzeczywiste:	NH ₄	29,0
		CO ₂	29,7

Przemiana izochoryczna - prawo Charlesa

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

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

$$dU = \delta Q$$



M – masa próbki

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

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

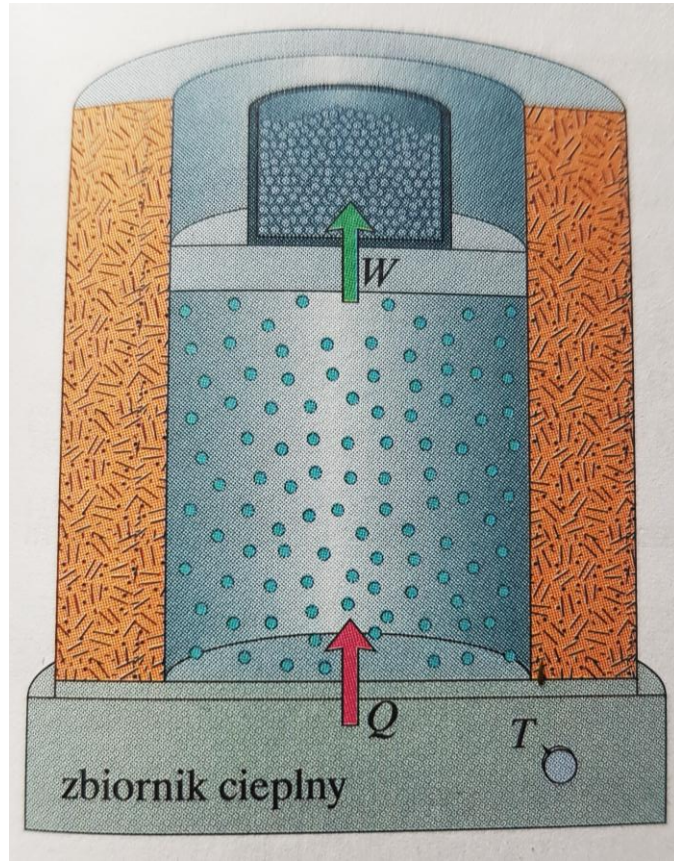
Zmiana energii wewnętrznej zachodzi kosztem doprowadzonego do gazu ciepła!

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

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

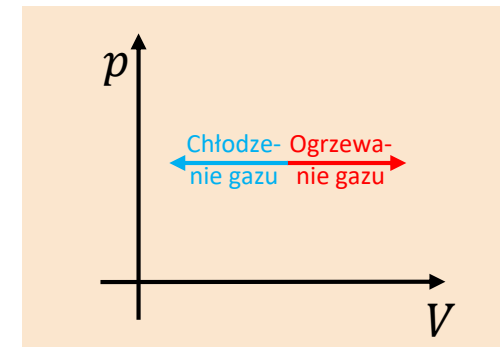
Wzory te są słuszne dla gazu doskonałego (dwu- lub wieloatomowego), dla gazów rzeczywistych – tylko w PROCESIE IZOCHORYCZNYM.

Przemiana izobaryczna – molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu



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

$$dV = \frac{nR}{p} dT = \frac{MR}{\mu p} dT$$



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 δQ 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:

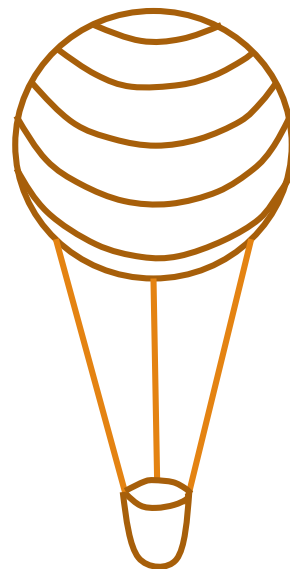
$$C_{p,\mu} - C_{V,\mu} = R$$

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

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

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!



$$V = T * const$$

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!

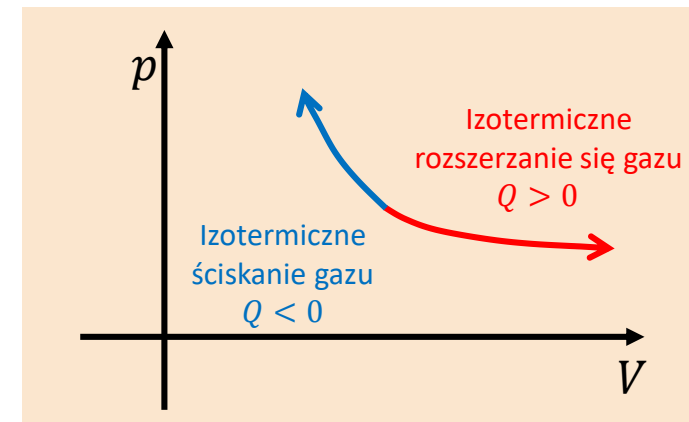
W procesie izotermicznym energia wewnętrzna nie ulega zmianie i całe ciepło ulega zamianie na pracę!

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

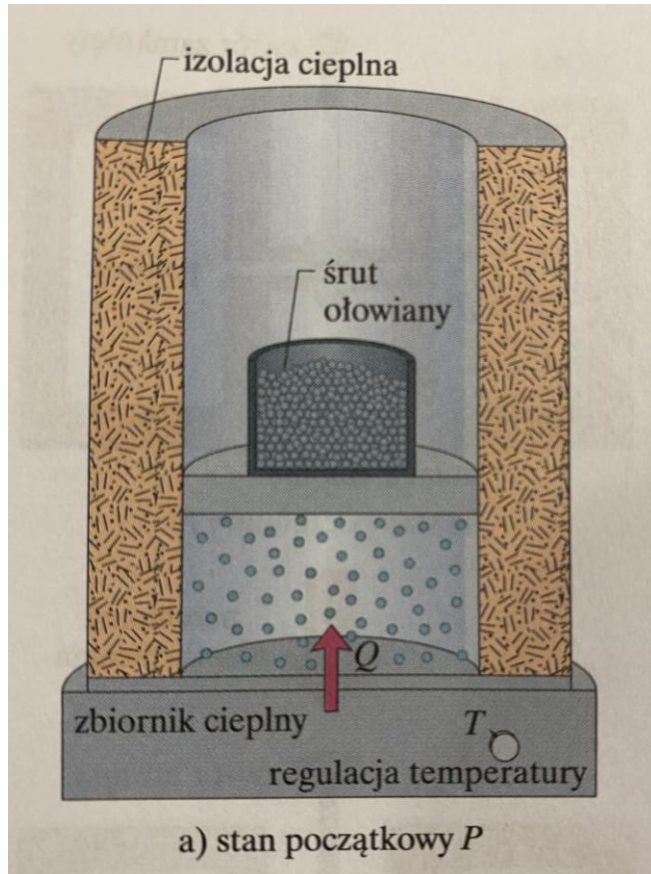
W procesie izotermicznym pojemność cieplna jest nieskończenie duża!

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

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{E_k} \quad \begin{matrix} \overline{E_k} = const, N = const \\ \rightsquigarrow \end{matrix} \quad pV = const$$



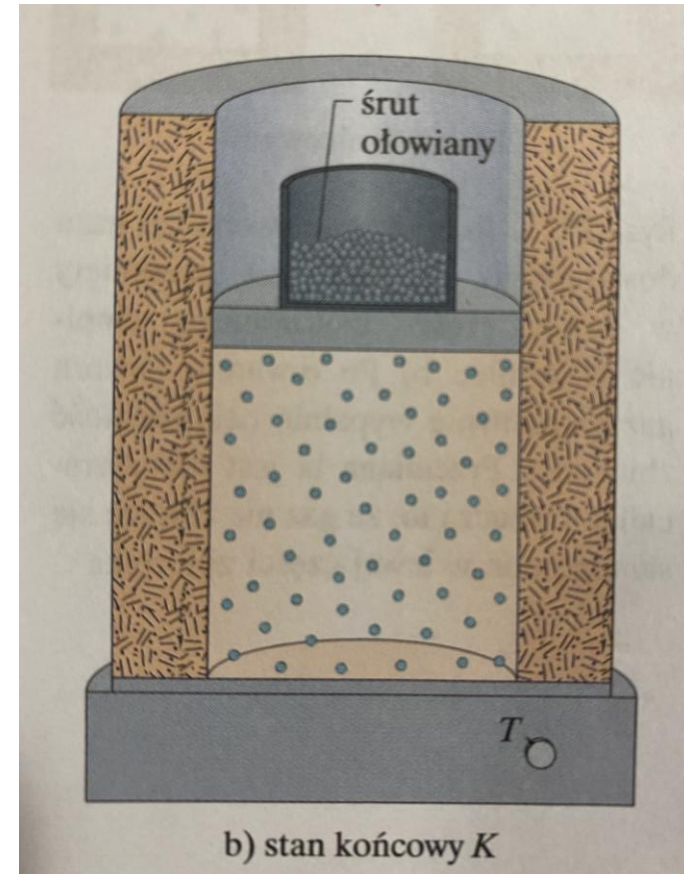
Odwracalne rozprężenie izotermiczne



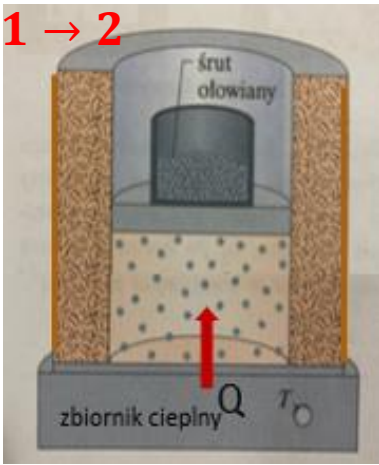
Przemiana
odwracalna



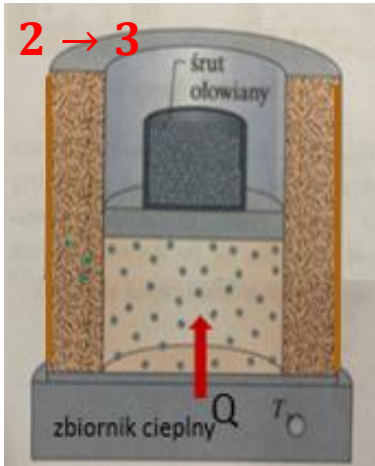
$$T = \text{const.}$$



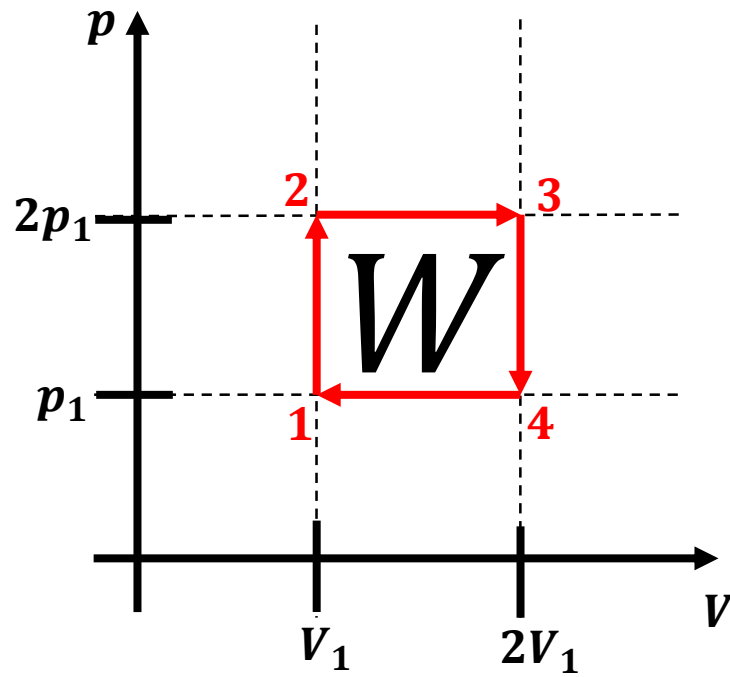
Silnik tłokowy podnoszący żwir



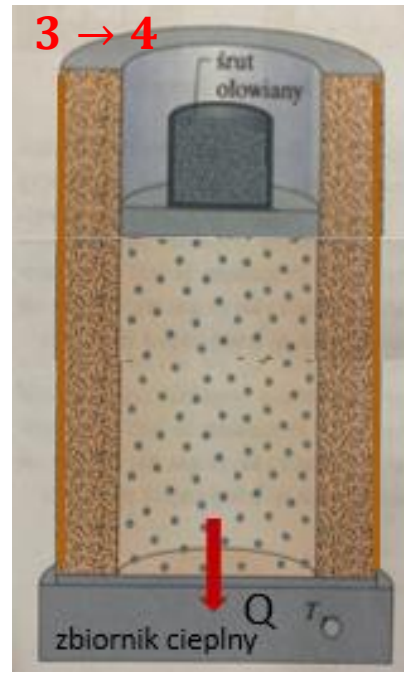
$$T_1, p_1, V_1$$



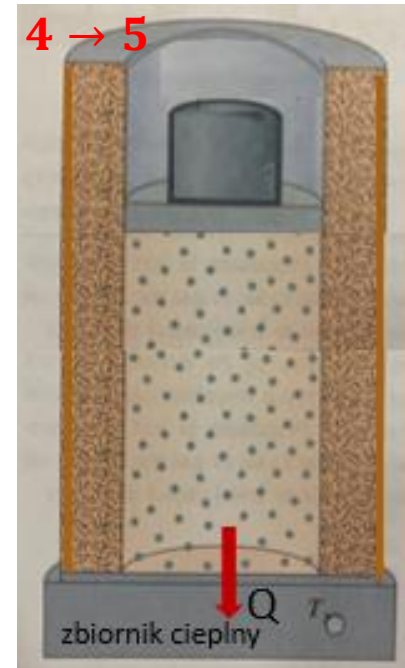
$$2T_1, 2p_1, V_1$$



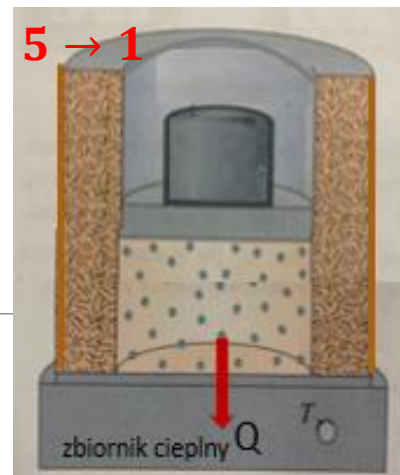
$$W = Q_{dostarczone} - Q_{oddane}$$



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



$$2T_1, p_1, 2V_1$$



$$T_1, p_1, V_1$$

Przemiana adiabatyczna

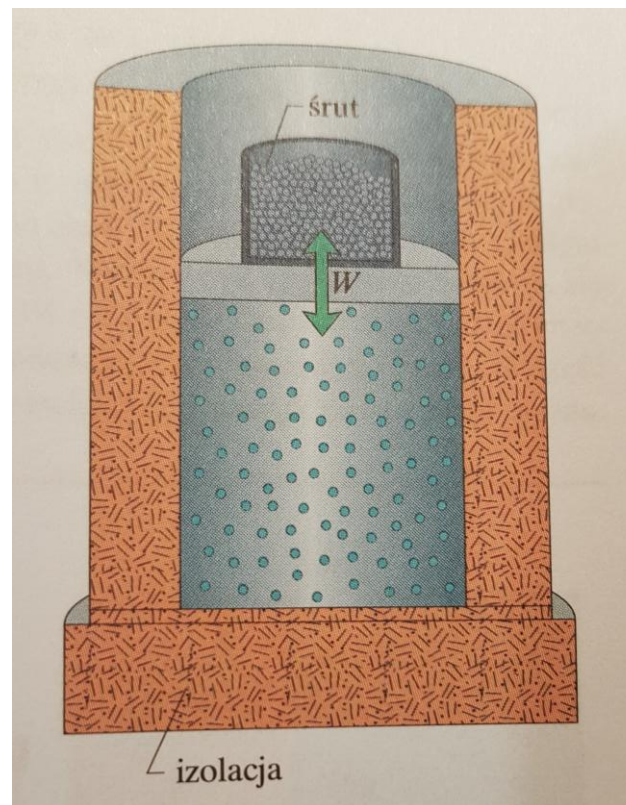
Przemiana zachodzi gwałtownie lub układ jest tak izolowany, że nie wymienia ciepła z otoczeniem:

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

Całość energii jest dostarczana lub odbierana z układu jako praca!

$$\delta W > 0 \quad \rightarrow \quad dT < 0$$

$$\delta W < 0 \quad \rightarrow \quad dT > 0$$



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

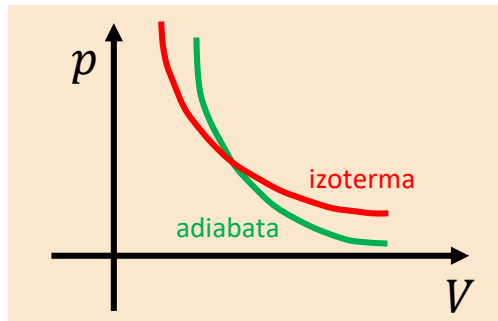
Brak wymiany ciepła z
otoczeniem:

$$\delta Q = 0$$

Przemiana adiabatyczna

Równowagowy proces adiabatyczny spełnia równanie Poissona:

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



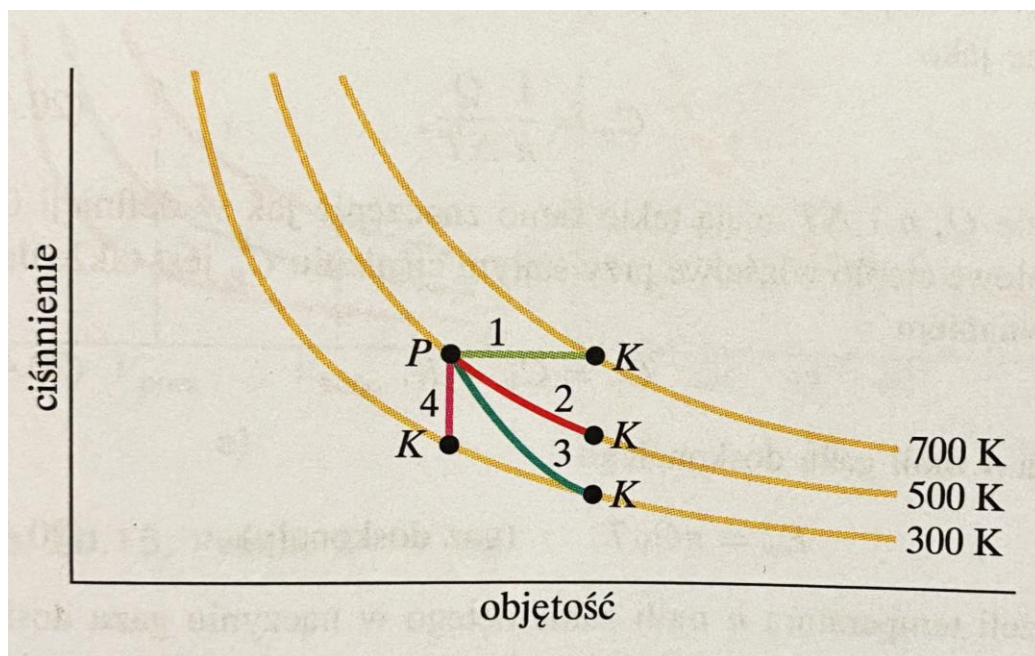
W procesie **adiabatycznej ekspansji** temperatura gazu maleje i ciśnienie spada szybciej niż w odpowiadającym mu procesie ekspansji izotermicznej.

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 makrostanu (np. T, V, p) **prawdopodobieństwo termodynamiczne Ω** to **liczba mikrostanów** (dokładnych „ustawień” wszystkich cząstek), które dają ten sam makrostan. Im większe Ω , tym taki stan jest **bardziej typowy** i „łatwiej” się pojawia.

Ciało poruszające się z prędkością v uderza niesprężyste w ścianę.

Część energii ruchu zamienia się na **energię wewnętrzną** (odkształcenia, tarcie, drgania), a część może zostać oddana jako ciepło do otoczenia.

Dlaczego procesy zachodzą „w jedną stronę”?

Gdy energia mechaniczna (uporządkowana) zamienia się na energię wewnętrzną (bardziej „rozproszoną”), rośnie liczba możliwych mikrostanów — czyli rośnie Ω .

Dlatego układy spontanicznie przechodzą od stanów o mniejszym Ω do stanów o większym Ω .

Proces odwrotny (np. samoczynne „zebranie” energii cieplnej w uporządkowany ruch jednego ciała) jest **tak mało prawdopodobny**, że w praktyce go nie obserwujemy, zwłaszcza gdy cząstek jest bardzo dużo.

Przemiany odwracalne i nieodwracalne

Proces odwracalny to taki, który można odwrócić tak, by układ i otoczenie wróciły dokładnie do stanów początkowych.

Przykład: idealnie powolne sprężanie i rozprężanie gazu w cylindrze z tłokiem bez tarcia – po odwróceniu ruchu tłoka wszystko „cofa się” bez strat.

Proces odwracalny przebiega przez te same stany pośrednie w obu kierunkach (ta sama krzywa na wykresie $p - V$).

Przykład: bardzo wolna (kwazistatyczna) izoterma gazu doskonałego w kontakcie z termostatem – przy odwróceniu znaku dV wracasz po tej samej izotermie.

Kwazistatyczny proces nie musi być odwracalny: jeśli występuje dyssypacja, proces staje się nieodwracalny mimo „powolności”.

Przykład: bardzo wolne przesuwanie tłoka, ale z tarciami tłok-cylinder: energia mechaniczna przechodzi w ciepło tarcia, więc „powrót” nie odtworzy dokładnie otoczenia.

Odwracalność wymaga znikomo małych „sił napędowych” (gradientów), np. $\Delta T \rightarrow 0, \Delta p \rightarrow 0$.

Przykład: przekazywanie ciepła między układem a termostatem o temperaturze różniącej się o ułamek kelwina (prawie brak gradientu).

Kontrprzykład: kontakt z grzałką znacznie cieplejszą od układu (ΔT duże) \rightarrow nieodwracalność.

W procesie nieodwracalnym zachodzi dodatnia wewnętrzna produkcja entropii $\sigma > 0$; w odwracalnym $\sigma = 0$.

Przykład (nieodwracalny): swobodne rozprężanie gazu do próżni (Joule’a) – brak pracy, brak kontrolowanej trajektorii, rośnie entropia.

Przykład (odwracalny idealny): odwracalne rozprężanie w cylindrze bez tarcia i z minimalną różnicą ciśnień.

Przemiany odwracalne i nieodwracalne

Ciepło samorzutnie płynie z wyższej temperatury do niższej, a odwrócenie tego bez wykonania pracy jest niemożliwe.

Przykład: gorąca herbata stygnie w pokoju – nie zaobserwujesz samoczynnego przepływu ciepła z chłodnego powietrza do herbaty tak, by ją podgrzać.

Przykład „odwrócenia z pracą”: lodówka pompuje ciepło z wnętrza (zimnego) do kuchni (cieplejszej) kosztem pracy sprężarki.

Procesy rzeczywiste są z reguły nieodwracalne, ale mogą być bliskie odwracalnym, jeśli straty są bardzo małe.

Przykład „bliski odwracalnemu”: bardzo powolne sprężanie gazu w dobrze nasmarowanym cylindrze i przy małych różnicach ciśnień.

Przykład „wyraźnie nieodwracalny”: szybka ekspansja z turbulencją i falami uderzeniowymi (np. gwałtowne wypuszczenie powietrza z balonu).

Dla przemiany adiabatycznej odwracalnej entropia układu się nie zmienia: $\Delta S = 0$ (proces izentropowy).

Przykład (modelowy): idealna, odwracalna ekspansja gazu w termicznie izolowanym cylindrze bez tarcia.

Dla przemiany adiabatycznej nieodwracalnej entropia układu rośnie: $\Delta S > 0$.

Przykład: adiabatyczne sprężanie z tarciem w tłoku – praca częściowo zamienia się w ciepło tarcia wewnątrz układu, rośnie S .

Przykład: nieodwracalne rozprężanie adiabatyczne z turbulencją (dyssypacja energii kinetycznej).

Model „gazu doskonałego” nie oznacza automatycznie odwracalności: odwracalność zależy od sposobu prowadzenia procesu, nie od równania stanu.

Przykład: gaz doskonały może się rozprężać odwracalnie (powoli, bez tarcia) albo nieodwracalnie (swobodnie do próżni) – mimo, że w obu przypadkach $pV = nRT$.

Statystyczne spojrzenie na entropię. Wzór Boltzmannna

$$S = k \ln \Omega$$

Ω – 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

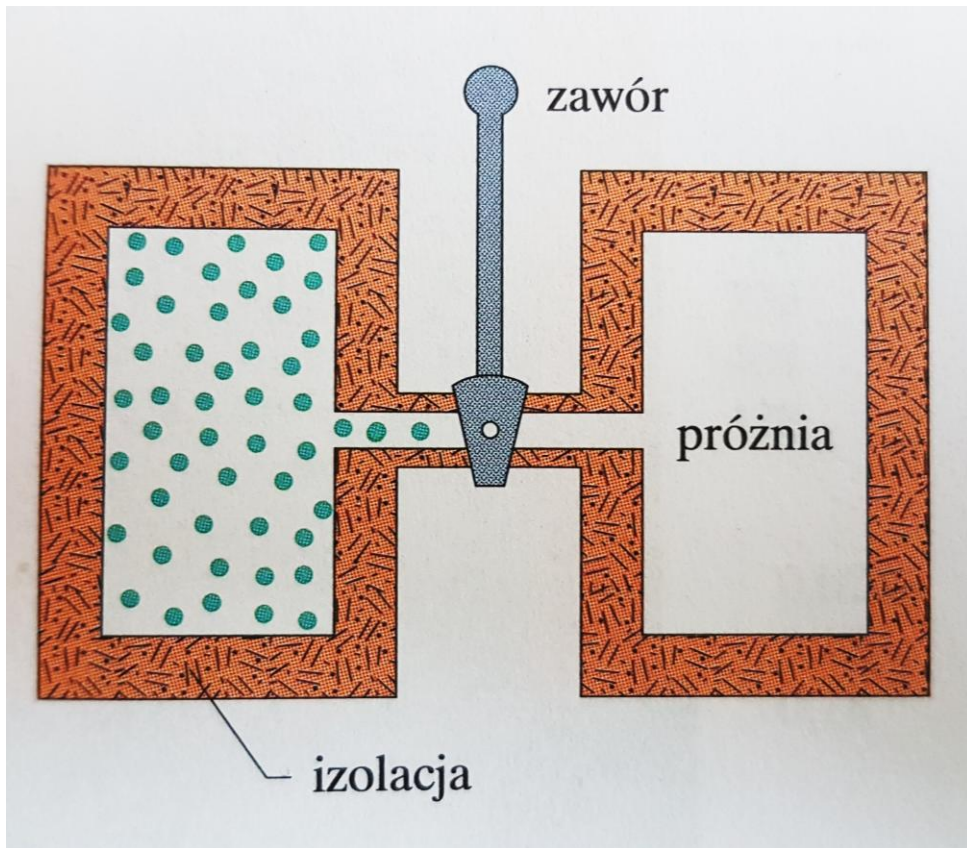
S_B - entropia dowolnego innego stanu kart B

Stan o większej liczbie dostępnych mikrostanów Ω ma większą entropię S .

Układ ewoluuje w kierunku stanów o większym Ω (a więc większym S), ponieważ są statystycznie najbardziej prawdopodobne.

Stan o maksymalnej entropii (dla danych ograniczeń) odpowiada równowadze termodynamicznej.

Rozprężanie swobodne



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

dla gazu doskonałego

$$U=U(T)$$

$$\Delta U = 0$$



$$T_{pocz} = T_{koń} !!!$$

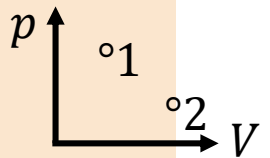
Gaz rozpręża się do próżni, nie wykonuje on pracy, ponieważ po otwarciu zaworu nie napotyka żadnego oporu w postaci ciśnienia.

Rozprężania swobodnego nie można zrealizować powoli w kontrolowany sposób!

Proces jest silnie nieodwracalny i nie jest kwazistatyczny; w trakcie rozprężania układ przechodzi przez stany nierównowagowe.

Nie wyznacza się jednoznacznie $p(V)$!

$$Q = W = 0$$



Zmiana entropii

$$\Delta S = S_K - S_P = \int_P^K \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Dla rozprężania swobodnego (nieodwracalnego) nie można obliczyć

ΔS jako $\int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ po rzeczywistej drodze.

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

Dla gazu doskonałego w izolacji stany P i K leżą na wykresie $p - V$ na tej samej izotermie!

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

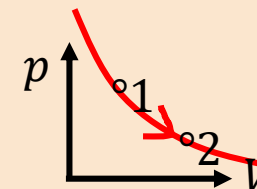
Aby wyznaczyć zmianę entropii w przemianie nieodwracalnej zachodzącej w układzie zamkniętym, należy zastąpić tą przemianę dowolną przemianą odwrotną, która ma taki sam stan początkowy i końcowy!

Q_{rev} - ciepło wymienione w przemianie odwrotalnej

T - temperatura układu w kelwinach

$$\Delta S = S_K - S_P = \frac{Q_{rev}}{T}$$

(dla $T = const$)



Entropia jako funkcja stanu

W przemianie odwracalnej energia dostarczona lub odebrana od gazu w postaci ciepła jest równa δQ_{rev} , praca wykonana przez gaz jest równa δW_{rev} , a zmiana energii wewnętrznej gazu $dU = nC_{V\mu} dT = \delta Q_{rev} - p dV$

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}$$

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

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

Obowiązuje dla każdej przemiany odwracalnej gazu doskonałego, $C_V = const.$

Entropia zależy tylko od właściwości stanu początkowego i końcowego!

II zasada termodynamiki

W procesach nieodwracalnych entropia rośnie $\Delta S > 0$!

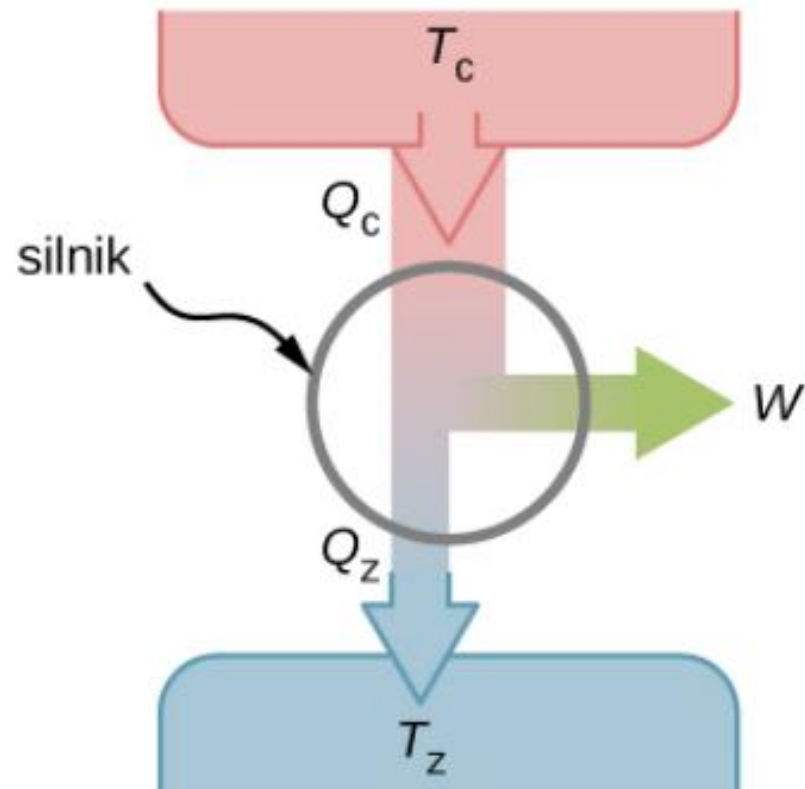
(Stygnąca herbata w pokoju, perfuma/odświeżacz w powietrzu (dyfuzja), kostka lodu w napoju, hamowanie roweru / samochodu, mieszanie mleka z kawą, sprężone powietrze wypuszczone z dętki.)

W przemianach odwracalnych w układach izolowanych (brak wymiany ciepła i pracy z otoczeniem) entropia nie zmienia się $\Delta S = 0$!

(ΔS jest ideałem. W życiu szukamy procesów bardzo powolnych, bez tarcia i bez wymiany ciepła — wtedy ΔS jest małe, czyli $\Delta S \approx 0$.)

$$\Delta S \geq 0$$

Silniki cieplne



Dla jednego zamkniętego cyklu silnika cieplnego ($\Delta U = 0$):

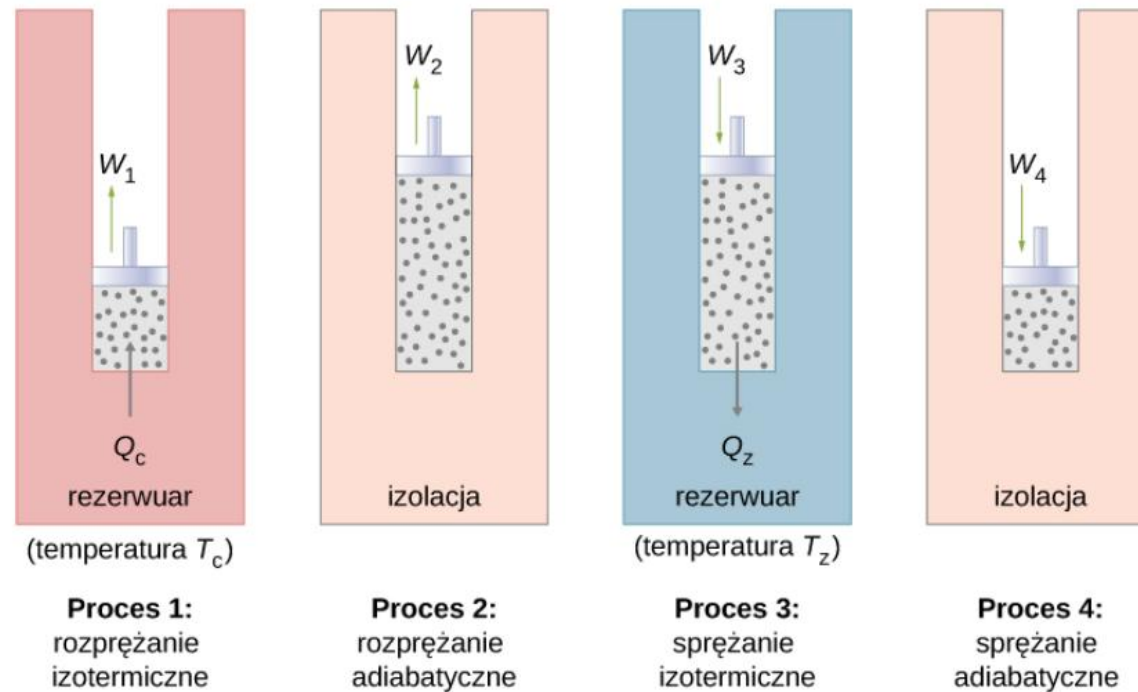
$$W = Q - \Delta U = (Q_c - Q_z)$$

$$W = (Q_c - Q_z)$$

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

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{Q_z}{Q_c}$$

Cykl Carnota



W cyklu Carnota praca mechaniczna jest wykonywana przez **bardzo powolne, stopniowe zdejmowanie i dokładanie małych ciężarków na tłoku**, co minimalnie zmienia ciśnienie zewnętrzne i pozwala gazowi kolejno **rozprężać się (wykonywać pracę)** oraz **sprężać się (przyjmować pracę)** w sposób kwazistatyczny i odwracalny.

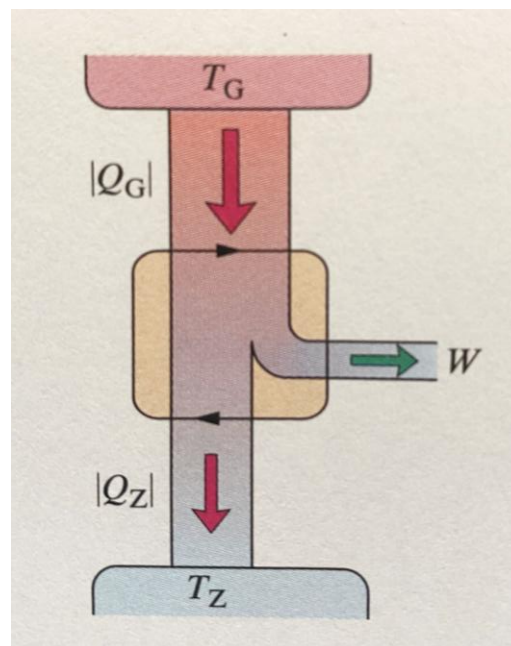
Silnik Carnota

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 tarciem lub turbulencjami!
Silnik Carnota osiąga największą sprawność η w zamianie ciepła na użyteczną pracę!

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

$$Q_G > 0, Q_Z > 0$$



D. Holliday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki T. 2,
PWN, W-wa 2011 str. 268

$$\Delta S_{gaz} = 0 \text{ (cykl)}$$

$$\Delta S_{całk} = \Delta S_{gaz} + \Delta S_G + \Delta S_Z$$

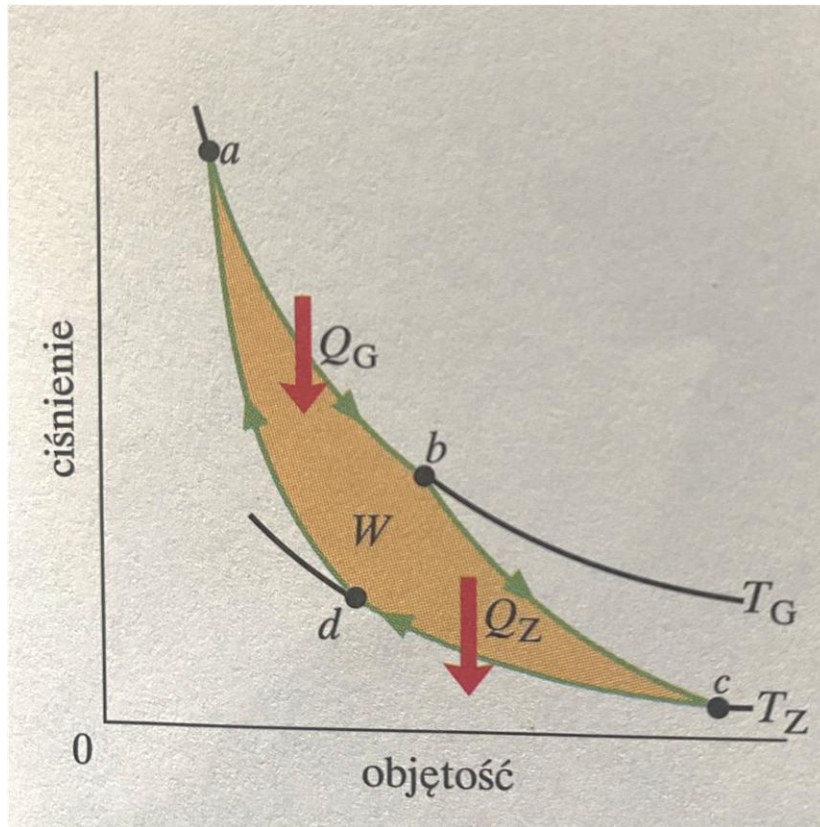
$$\Delta S_{całk} = 0 \text{ (proces odwracalny)}$$

$$\Delta S_{całk} = 0 - \frac{Q_G}{T_G} + \frac{Q_Z}{T_Z} = 0$$

$$\frac{Q_Z}{Q_G} = \frac{T_Z}{T_G}$$

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

Silnik Carnota



$a \rightarrow b$: izoterma T_G

$$Q = Q_G > 0, W > 0, \Delta S_{gaz} = +\frac{Q_G}{T_G}$$

$b \rightarrow c$: adiabata (izentropowa)

$$Q = 0, W > 0, \Delta S_{gaz} = 0, T: T_G \rightarrow T_Z$$

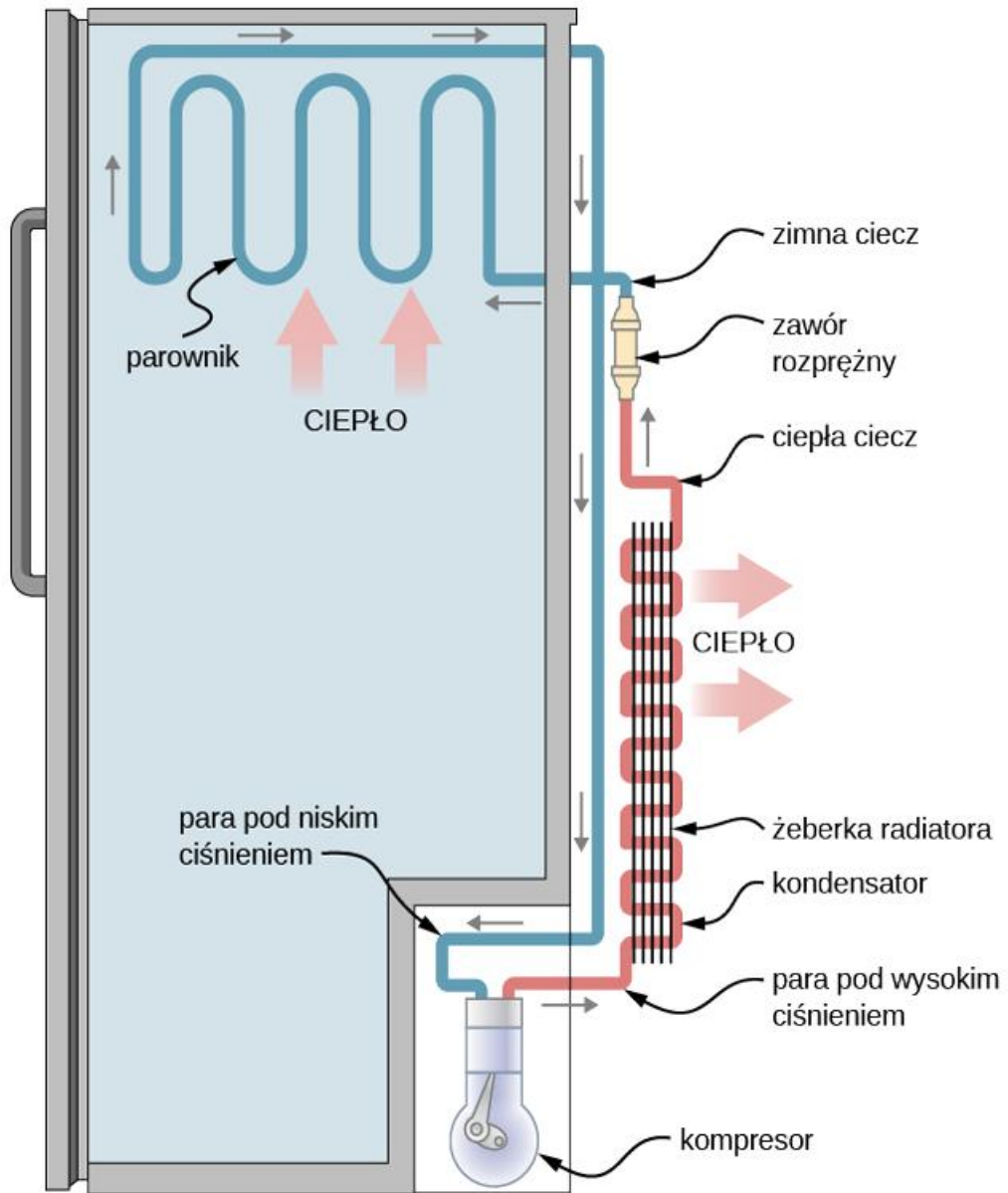
$c \rightarrow d$: izoterma T_Z

$$Q = -Q_Z < 0, W < 0, \Delta S_{gaz} = -\frac{Q_Z}{T_Z}$$

$d \rightarrow a$: adiabata (izentropowa)

$$Q = 0, W < 0, \Delta S_{gaz} = 0, T: T_Z \rightarrow T_G$$

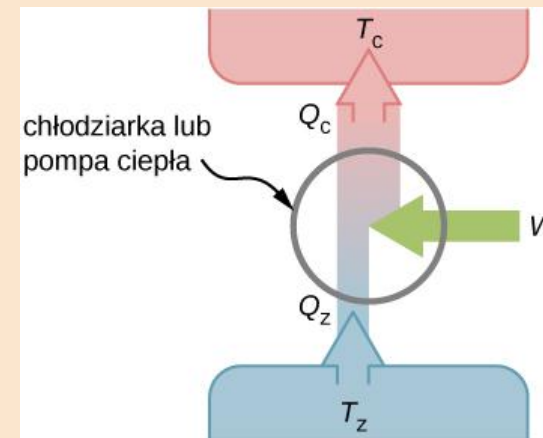
Pole obszaru na wykresie $W_{cykl} = \oint pdV$



Jak działa lodówka?

$$\text{współczynnik wydajności lodówki} = \frac{Q_z}{W} = \frac{Q_z}{Q_c - Q_z}$$

(ciepło usunięte z zimnego rezerwuaru / praca doprowadzona)



$$\text{współczynnik wydajności p.ciepła} = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_z}$$

(ciepło dostarczone do ciepłego rezerwuaru / praca doprowadzona)

Przykłady

Zad. 1. Wyznacz 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 przyjmij równą T .

Zad. 4. Maszyna cieplna pracuje w cyklu Carnota pomiędzy temperaturą grzejnika T_1 temperaturą chłodnicy T_2 z n molami gazu doskonałego jako substancją roboczą. Podczas izotermicznego rozprężania w temperaturze T_1 ciśnienie spada z p_1 do p_2 . Wyznacz pracę wykonaną przez maszynę w czasie jednego pełnego cyklu.

Przykłady

Zad. 5.

W cylindrze z ruchomym, beztarciowym tłokiem znajduje się $n = 1$ mol gazu doskonałego jednoatomowego. Tłok jest obciążony stałym ciężarem, a proces ogrzewania przebiega **kwazistatycznie**, dlatego w procesie ogrzewania ciśnienie gazu można uznać za stałe (**przemiana izobaryczna**). Gaz ogrzewamy od temperatury $T_1 = 300\text{ K}$ do $T_2 = 400\text{ K}$. Załóż, że jedyną pracą wymienianą z otoczeniem jest praca objętościowa.

Wiedząc, że dla gazu doskonałego jednoatomowego $C_{V,\mu} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,\mu} = \frac{5}{2}R$, a $R = 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ oblicz:

- zmianę energii wewnętrznej ΔU ,
- pracę wykonaną przez gaz W ,
- ciepło dostarczone do gazu Q_p ,
- zmianę entalpii ΔH i pokaż, że w izobarze $Q_p = \Delta H$.

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)
6. W. Moebis, S. J. Ling, J. Sanny , Fizyka dla szkół wyższych Tom II, ISBN-13: 978-83-948838-4-3