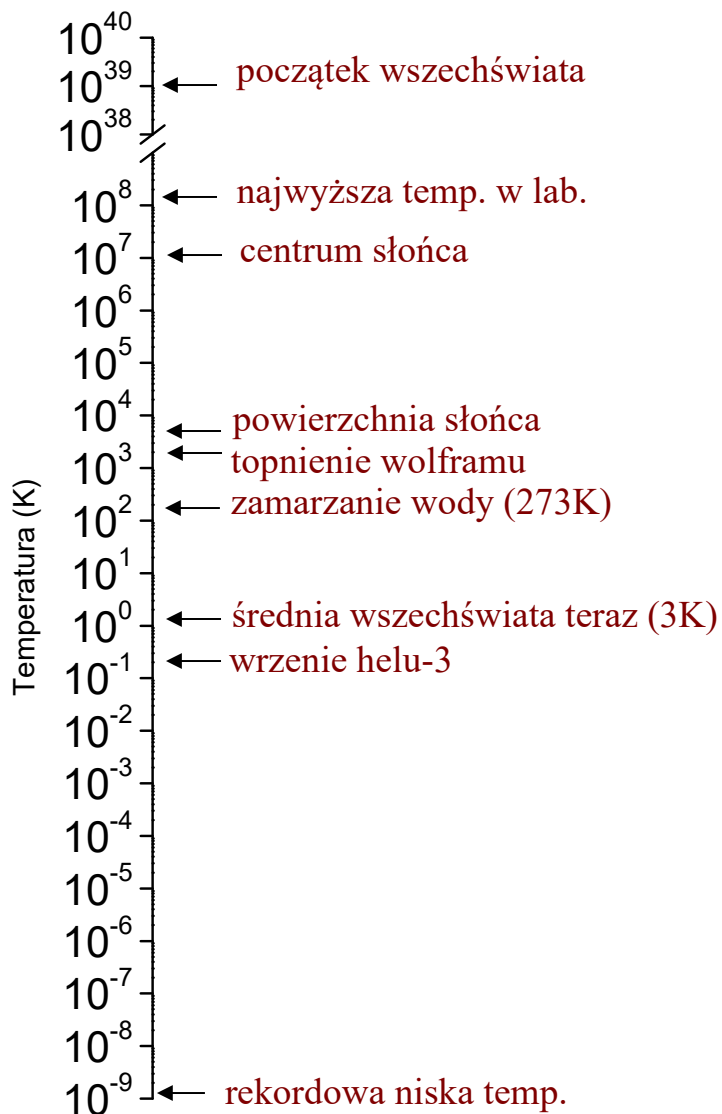


Podstawy termodynamiki

- ♦ Temperatura i ciepło
- ♦ Praca jaką wykonuje gaz
- ♦ I zasada termodynamiki
- ♦ Przemiany gazowe
 - izotermiczna
 - izobaryczna
 - izochoryczna
 - adiabatyczna

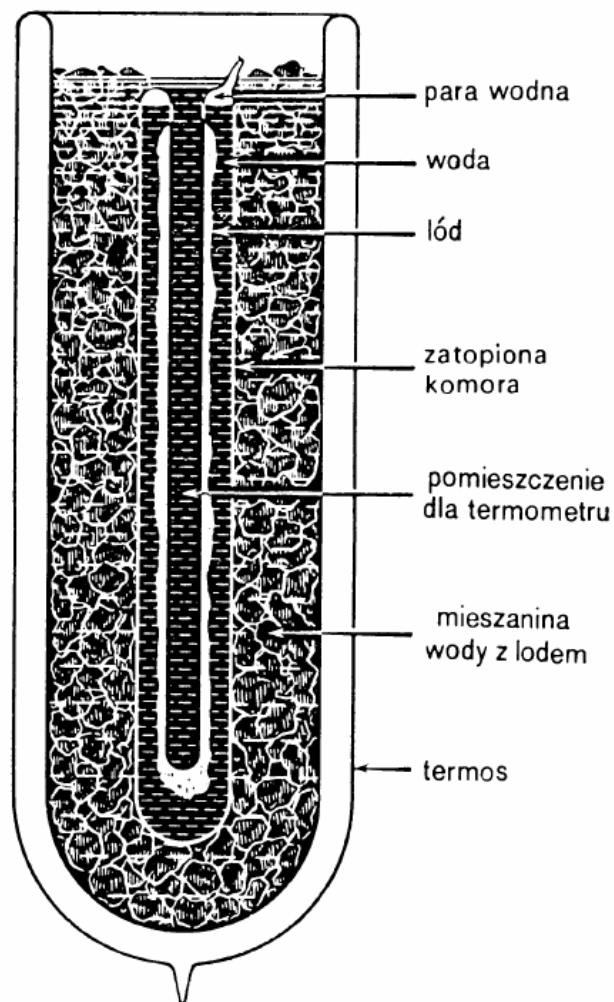
Co to jest temperatura?



- pojęcie związane z naszym odczuciem ciepła i zimna
 - każde ciało fizyczne ma własność zwaną **temperaturą** - kiedy dwa ciała są w równowadze termicznej to mają tę samą temperaturę (zerowa zasada termodynamiki)
- jednostka podstawowa w układzie SI to K (kelwin)
- jest miarą ruchu cieplnego cząstek
 - t. jest proporcjonalna do średniej energii kinetycznej cząstek.
- dolny limit (0 K) – zero absolutne !

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Punkt potrójny wody - wzorzec



Rys. 21-1. Komora do wyznaczania temperatury punktu potrójnego wody znajdująca się w Narodowym Biurze Wzorców. Zawiera ona czystą wodę; po całkowitym usunięciu powietrza komora została zatopiona, a następnie zanurzona w kąpeli wody z lodem. Gdy w komorze znajduje się w stanie równowagi równocześnie woda, para wodna i lód, mówimy, że układ jest w punkcie potrójnym. Termometr, który ma być wyskalowany, umieszcza się w centralnym kanale

Pomiar temperatury

Dla *wszystkich* termometrów temperatura w punkcie potrójnym wynosi

$$T(X_{tr}) = 273,16 \text{ K},$$

tak że

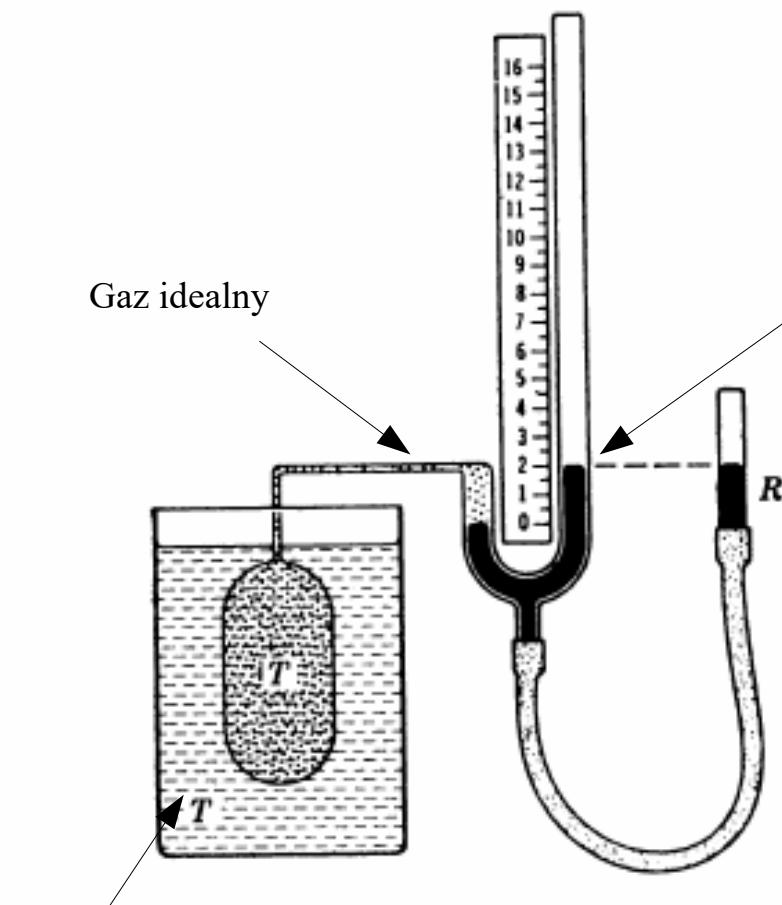
$$T(X) = 273,16 \text{ K} \frac{X}{X_{tr}}.$$

Przykład 1. Gdy czujnik pewnego platynowego termometru oporowego jest umieszczony w naczyniu do mierzenia punktu potrójnego wody (takim jak na rysunku 21-1), ma on wówczas opór $90,35 \Omega$. Jaką temperaturę obliczymy na podstawie równania (21-2), gdy czujnik zostanie umieszczony w takim środowisku, że jego opór będzie równy $96,28 \Omega$?

Z równania (21-2)

$$T(X) = 273,16 \text{ K} \frac{X}{X_{tr}} = 273,16 \text{ K} \frac{96,28}{90,35} = 280,6 \text{ K}.$$

Termometr gazowy o stałej objętości



Gaz idealny

Odczyt wysokości słupa cieczy jest proporcjonalny do wartości ciśnienia w zbiorniku

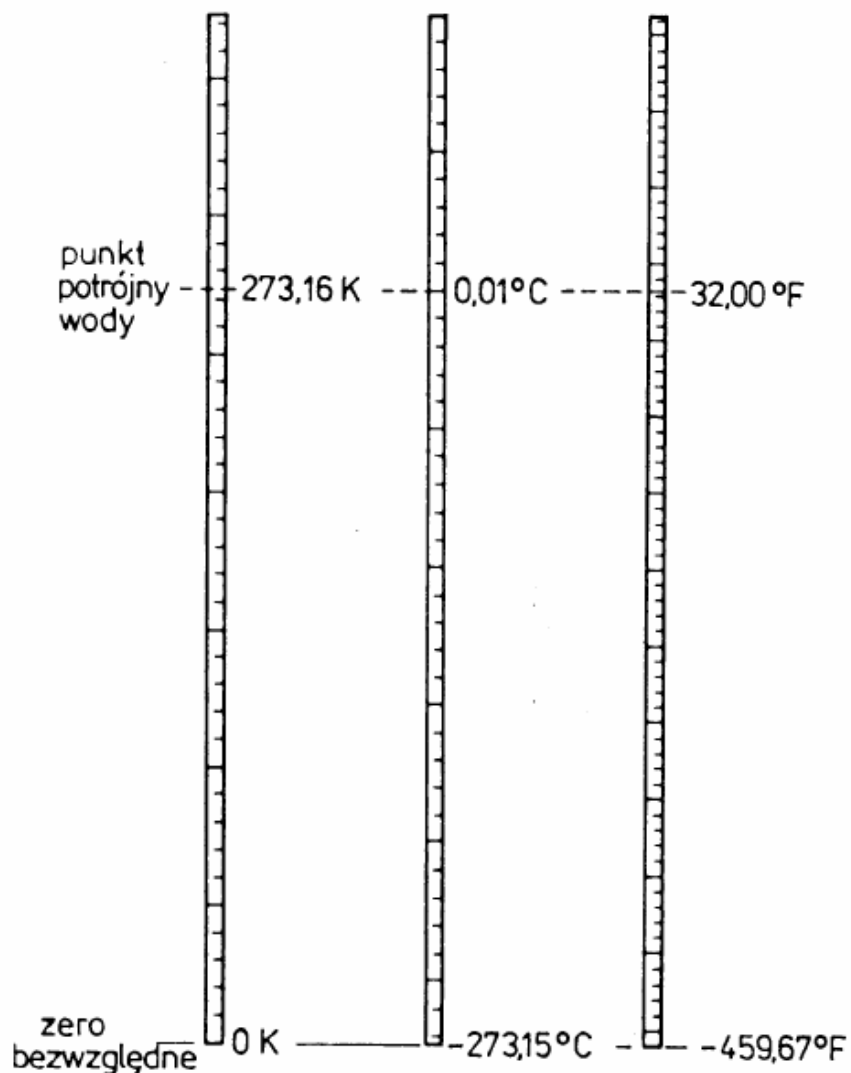
Substancja której temperaturę T chcemy mierzyć

Rys. 21-2. Termometr gazowy o stałej objętości. Dopóki rtęć w lewym ramieniu manometru pozostaje w tym samym położeniu na skali (zero), objętość zamkniętego gazu jest stała. Menisk można zawsze doprowadzić do położenia zerowego przez podnoszenie lub opuszczanie zbiornika R

$$T(P) = 273,16 \text{ K} \frac{P}{P_{tr}} \quad (V = \text{const}).$$

Korzystamy tutaj z faktu, że dla gazu doskonałego, gdy utrzymujemy stałą objętość, $P \sim T$ ponieważ $PV = nRT$

Skale temperatur



$$T_C = T - 273,15^\circ\text{C}$$

$$T_F = 32 + \frac{9}{5} T_C.$$

Rys. 21-4. Skala temperatur Kelvina, Celsjusza i Fahrenheita

Temperatury niektórych obiektów

Tablica 21-1

Niektóre temperatury** (K)

węglowa reakcja termojądrowa	$5 \cdot 10^8$
helowa reakcja termojądrowa	10^8
wnętrze Słońca	10^7
korona Słońca	10^6
fala uderzeniowa w powietrzu, przy liczbie Macha 20	$2,5 \cdot 10^4$
mgławica świecąca	10^4
powierzchnia Słońca	$6 \cdot 10^3$
topnienie wolframu	$3,6 \cdot 10^3$
topnienie ołowiu	$6,0 \cdot 10^2$
zamarzanie wody	$2,7 \cdot 10^2$
skraplanie tlenu (1 atm)	$9,0 \cdot 10^1$
skraplanie wodoru (1 atm)	$2,0 \cdot 10^1$
skraplanie helu (^4He , 1 atm)	4,2
skraplanie helu (^3He) w najniższym osiągalnym ciśnieniu	$3,0 \cdot 10^{-1}$
adiabatyczne rozmagnesowanie soli paramagnetycznych	10^{-3}
adiabatyczne rozmagnesowanie jąder atomowych	10^{-6}

** Patrz: *Scientific American*, September 1954, numer specjalny, poświęcony ciepłu.

Punkty stałe na międzynarodowej praktycznej skali temperatur

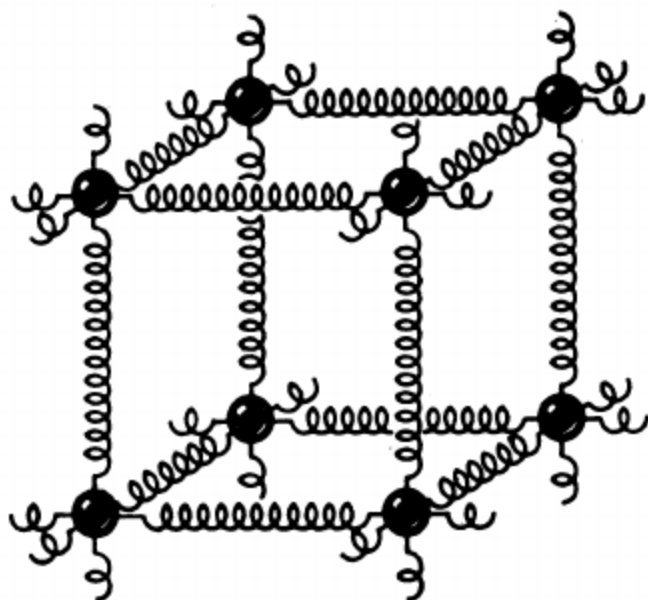
Substancja	Stan	Temperatura	
		K	°C
wodór	punkt potrójny	13,81	−259,34
wodór	punkt wrzenia**	17,042	−256,108
wodór	punkt wrzenia	20,28	−252,87
neon	punkt wrzenia	27,102	−246,048
tlen	punkt potrójny	54,361	−218,789
tlen	punkt wrzenia	90,188	−182,962
woda***	punkt potrójny	273,16	0,01
woda***	punkt wrzenia	375,15	100
cynk	punkt zamarzania	692,73	419,58
srebro	punkt wrzenia	1235,08	961,93
złoto	punkt wrzenia	1337,58	1064,43

* Tak zwanej skali IPTS-68, przyjętej w roku 1968 na Generalnej Konferencji Miar w Paryżu.

** Ten punkt wrzenia odnosi się do ciśnienia 25/76 atm. Wszystkie inne punkty wrzenia (i wszystkie punkty zamarzania) odnoszą się do 1 atm.

*** Woda powinna mieć skład izotopowy taki jak woda morska.

Rozszerzalność cieplna



Dzięki temu, dla wielu substancji, objętość/rozmiar liniowo zmienia się wraz z temperaturą

Rys. 21-5. Ciało stałe zachowuje się pod wieloma względami podobnie do mikroskopijnego „materaca sprężynowego”, w którym cząsteczki utrzymywane są razem przez siły sprężyste

$$\Delta l = \alpha l \Delta T,$$

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T},$$

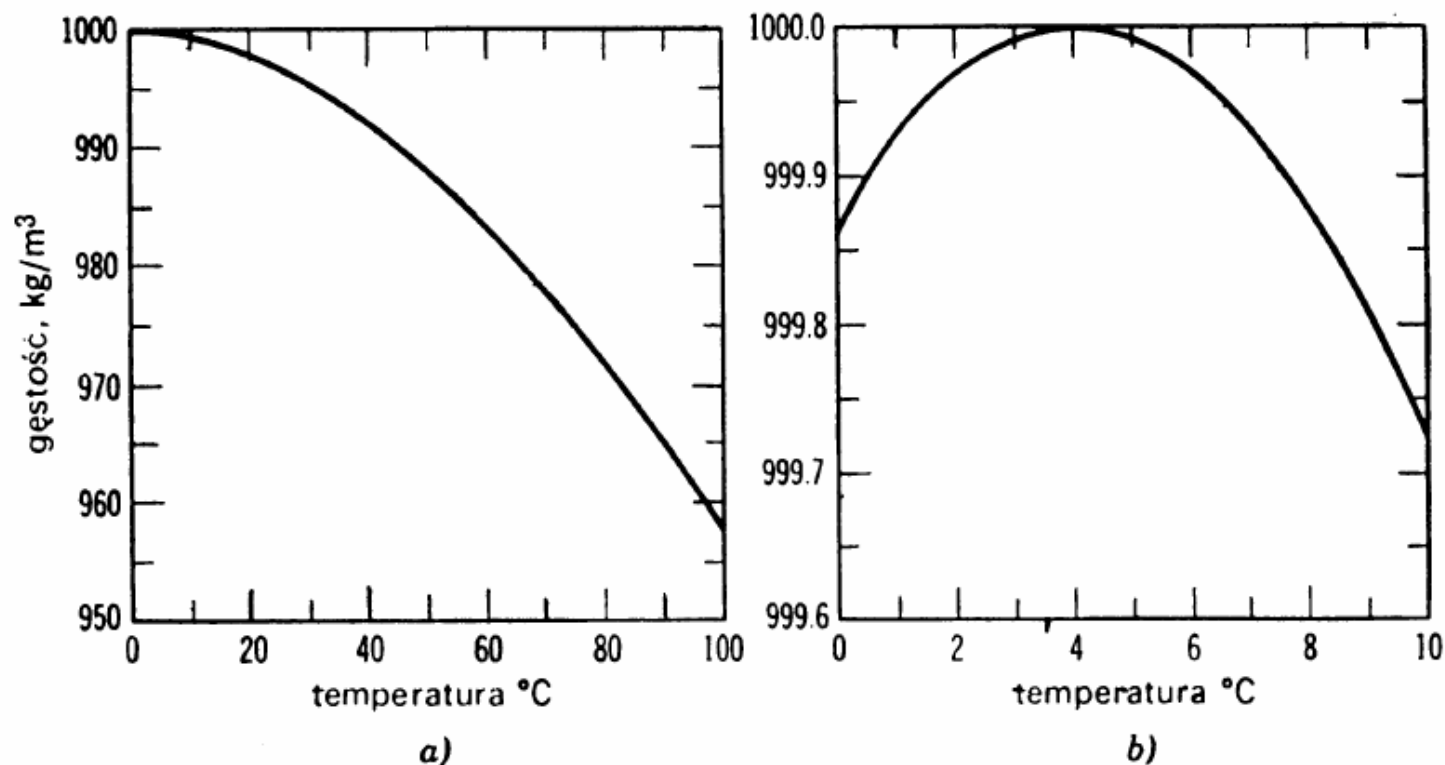
$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T},$$

Niektóre wartości** $\bar{\alpha}$

Substancja	$\bar{\alpha} \text{ (K)}^{-1}$	Substancja	$\bar{\alpha} \text{ (K)}^{-1}$
glin	$23 \cdot 10^{-6}$	twarda guma	$80 \cdot 10^{-6}$
mosiądz	$19 \cdot 10^{-6}$	lód	$51 \cdot 10^{-6}$
miedź	$17 \cdot 10^{-6}$	inwar	$0,7 \cdot 10^{-6}$
szkło (zwykajne)	$9 \cdot 10^{-6}$	ołów	$29 \cdot 10^{-6}$
szkło (pyrex)	$3,2 \cdot 10^{-6}$	stal	$11 \cdot 10^{-6}$

** Dla zakresu temperatur od 0°C do 100°C; dla lodu od -10°C do 0°C.

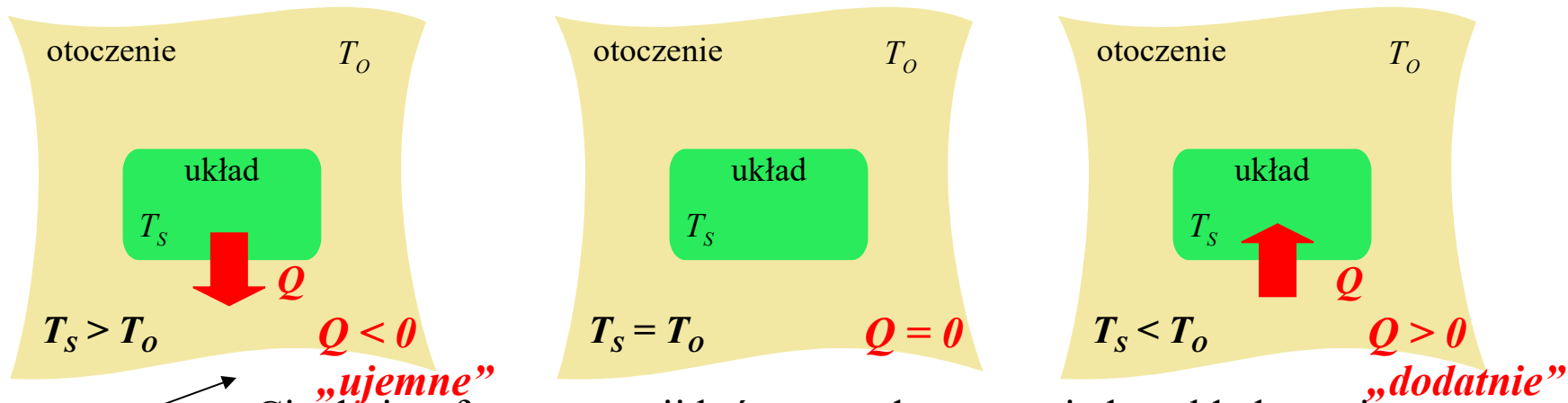
„Dziwne zachowanie” wody



Rys. 21-8. (a) Zmiany gęstości wody odpowiadające zmianom temperatury pod stałym ciśnieniem. (b) Zmiany na odcinku od 0°C do 10°C, przedstawione bardziej szczegółowo

Temperatura i ciepło

- Zmiana temperatury układu związana jest z przepływem energii z lub do otoczenia – energia ta zwana jest **ciepłem**



Znak Q jest sprawą umowną, tutaj będziemy stosować że jest ono dodatnie gdy układ pobiera ciepło

- Ciepło jest formą energii która przepływa pomiędzy układem a jego otoczeniem spowodowanym różnicą temperatur
- Ciepło i praca nie są cechami układu, opisują przepływ energii (przeciwnie do temperatury, która charakteryzuje układ i jest parametrem stanu układu)
- Jednostka ciepła to J (dżul), dawniej używano *kalorii* $1 \text{ cal} = 4.1860 \text{ J}$

Absorpcja ciepła – ciepło właściwe

- Def. pojemności cieplnej C

$$\Delta Q = C \Delta T = C (T_f - T_i)$$

temp. końcowa - temp. początkowa

$$C = \frac{\Delta Q}{T_f - T_i} \quad [\text{J/K}]$$

- Def. ciepła właściwego c (na jednostkę masy)

$$\Delta Q = c m \Delta T = c m (T_f - T_i)$$

masa $\nearrow$

$$c = \frac{\Delta Q}{m(T_f - T_i)} \quad [\text{J}/(\text{kg K})]$$

- Def. ciepła właściwego molowego c

$$\Delta Q = c n \Delta T = c n (T_f - T_i)$$

liczba moli substancji $\nearrow$

$$c = \frac{\Delta Q}{n(T_f - T_i)} \quad [\text{J}/(\text{mol K})]$$

Jeśli ΔQ było wyznaczone w przemianie izochorycznej
to wyznaczone ciepło właściwe oznaczamy przez

c_V

Jeśli ΔQ było wyznaczone w przemianie izobarycznej
to wyznaczone ciepło właściwe oznaczamy przez

c_P

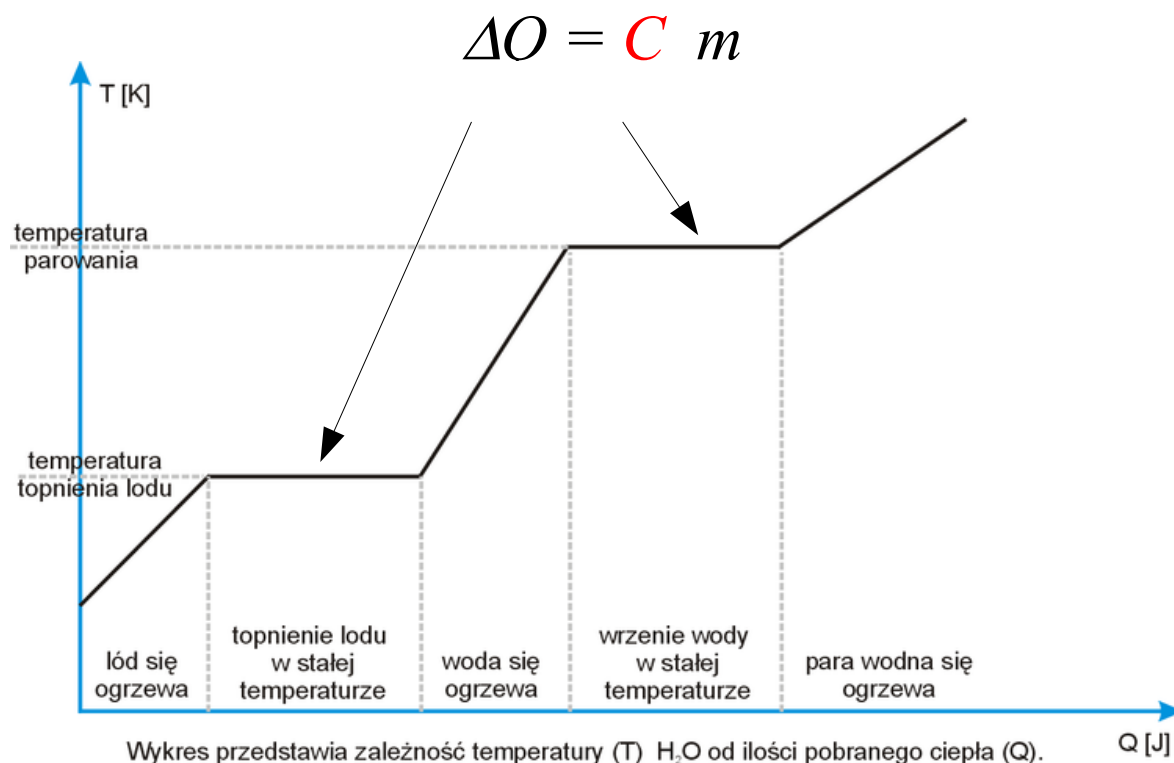
Wartości c_p dla niektórych ciał stałych

(w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem $p = 1,0 \text{ atm}$)

Substancja	Ciepło właściwe cal/g · K	Ciepło właściwe J/g · K	Masa molowa g/mol	Ciepło molowe cal/mol · K	Ciepło molowe J/mol · K
glin	0,215	0,900	27,0	5,82	24,4
węgiel	0,121	0,507	12,0	1,46	6,11
miedź	0,0923	0,386	63,5	5,85	24,5
ołów	0,0305	0,128	207	6,32	26,5
srebro	0,0564	0,236	108	6,09	25,5
wolfram	0,0321	0,134	184	5,92	24,8

Przepływ ciepła w przemianach fazowych

- W trakcie przemiany fazowej
(ciało stałe- ciecz -gaz)
temperatura nie zmienia się, ale substancja pobiera/oddaje energię
w postaci ciepła na zmianę stanu skupienia



Praca jaką wykonuje gaz przy ogrzewaniu i chłodzeniu

$$dW = \vec{F} \circ d\vec{s} = (pA)(ds) \\ = p(A ds) = p dV$$

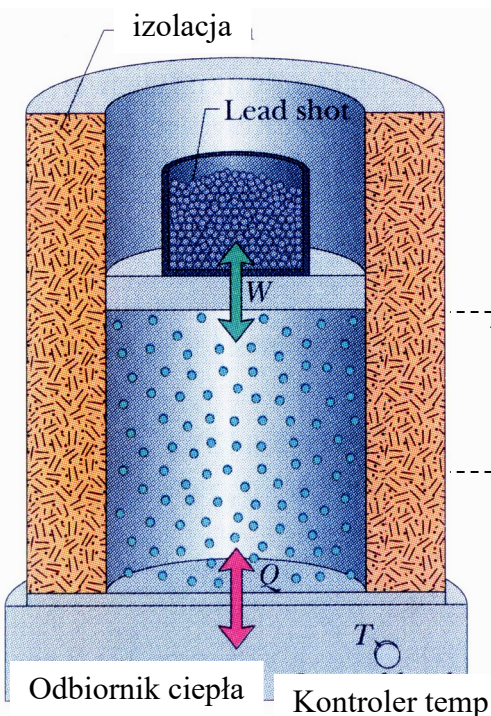
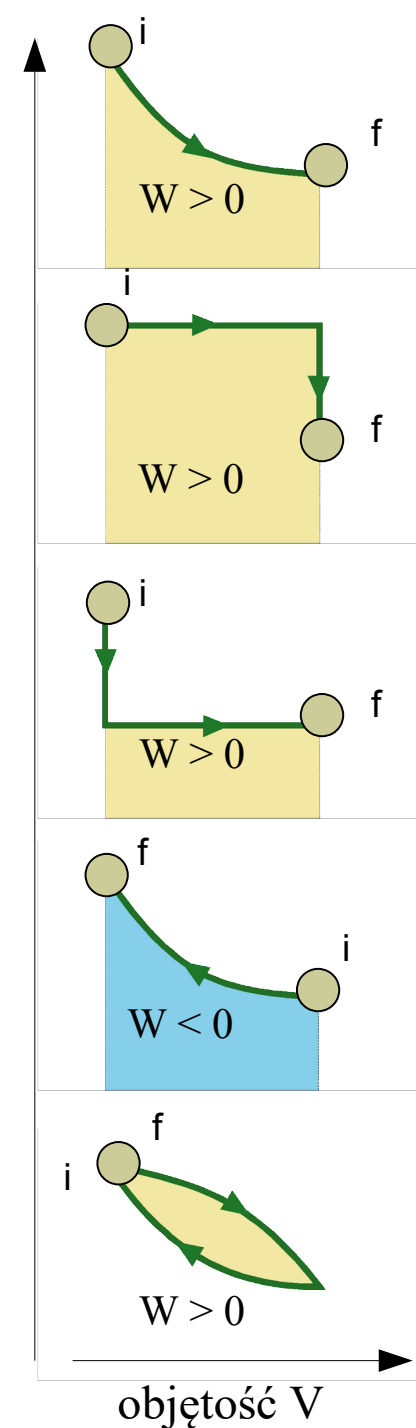
$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

- dostarczane/odbierane ciepło powoduje że gaz wykonuje pracę przesuwając tłok

- wartość pracy (i przekazywanego ciepła) zależy od sposobu przemiany od stanu początkowego (i) do stanu końcowego (f) (zależy od „drogi” przemiany)

- okazuje się, że różnica $Q - W$ jest taka sama dla każdej z tych przemian

ciśnienie p



I zasada termodynamiki

- W izolowanym układzie różnica pomiędzy pracą wykonaną przez gaz a ciepłem dostarczonem do układu w danej przemianie termodynamicznej jest równa **zmianie energii wewnętrznej gazu**

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

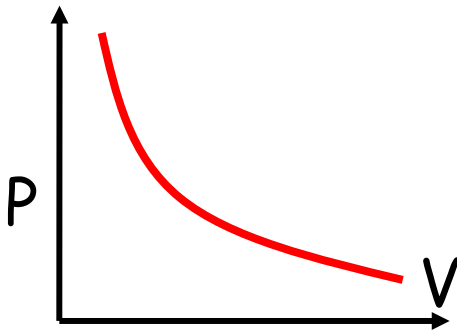
- ♦ Zmiana energii wew. ΔU zależy wyłącznie od ostatecznych zmian **stanu gazu** (temperatury, ciśnienia i objętości) – nie zależy od sposobu w jaki nastąpiła przemiana – tzn. U jest jednoznaczłą **funkcją stanu gazu** ($\Delta U = U_f - U_i$)
- ♦ Energia wew. zawiera w sobie energie wszystkich postaci ruchów wewnętrznych w układzie (energię ruchu postępowego i obrotowego i wszelkich oscylacji cząstek) oraz energię oddziaływania wzajemnego wszystkich cząstek
- ♦ I zasada termodynamiki jest zasadą zachowania energii dla procesów termodynamicznych

En. wew. gazu doskonałego sprowadza się tylko to energii kinetycznej wszystkich rodzajów ruchu cząsteczek gazu

„Izoprocesy”

■ Proces izotermiczny

- przemiana w której temperatura jest stała $T = \text{const.}$
 - ♦ zatem gaz wykonuje pracę która równa się



$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- ♦ w tej przemianie $pV = \text{const.}$ (wynika to z $pV = nRT$)
- ♦ zmiana energii wewnętrznej jest równa 0

$$\Delta U = 0 \quad \text{zatem} \quad Q = W$$

tutaj ciepło jest całkowicie zamienione na pracę

Uwaga!

Zmianę en.
wew. dla gazu
doskonałego
można zawsze
policzyć z :

$$\Delta U = n c_v (T_f - T_i)$$

„Izoprocesy”

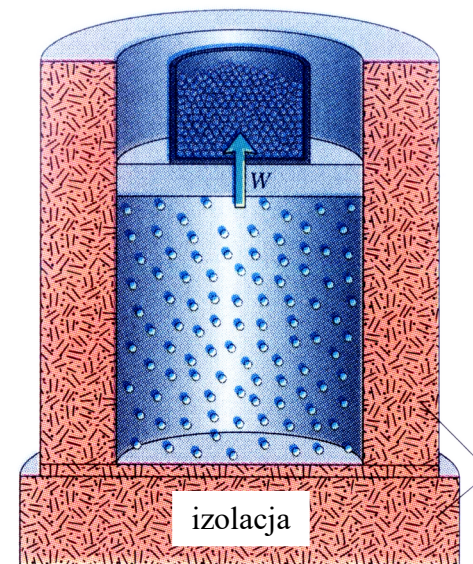
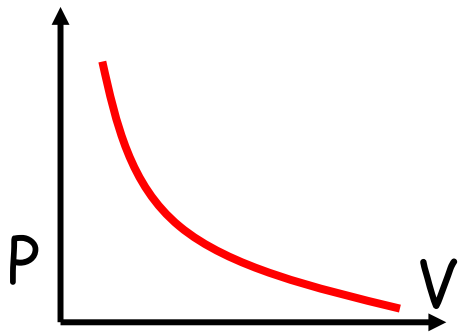
■ Proces adiabatyczny

- układ nie wymienia ciepła z otoczeniem $Q = 0$

$$\Delta U = -W$$

- ♦ praca gazu odbywa się kosztem jego energii wewnętrznej
- ♦ jednocześnie spełnione jest:

$$\Delta U = n c_v (T_f - T_i)$$



„Izoprocesy”

■ Proces adiabatyczny

$$dU = -pdV$$

$$, dU = c_v dT$$

$$n dT = -\left(\frac{p}{c_v}\right) dV$$

$$, pV = nRT$$

$$p dV + V dp = nR dT$$

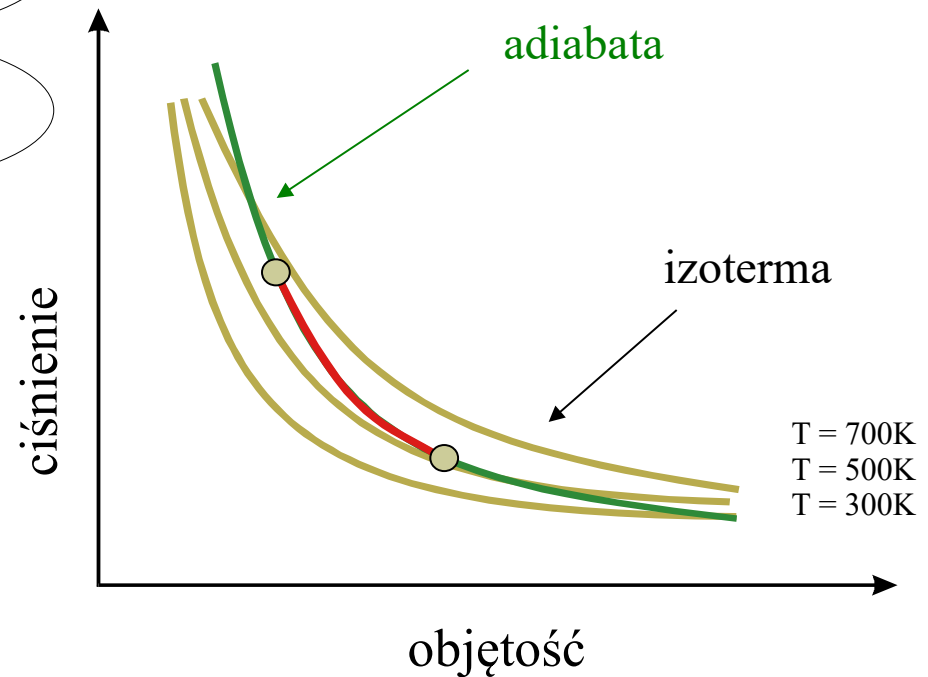
$$\frac{dp}{p} + \left(\frac{c_p}{c_v}\right) \frac{dV}{V} = 0$$

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$c_p - c_v = R$$

← dla gazu doskonałego



„Izoprocesy”

■ Proces izochoryczny

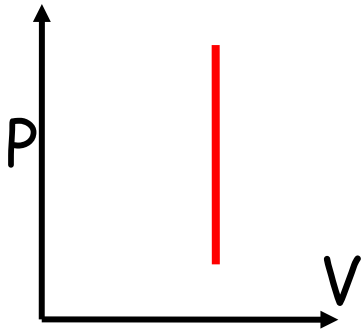
- Przemiana w której objętość jest stała $dV = 0$, $V = \text{const.}$

- ♦ zatem gaz nie wykonuje pracy $W = 0$; $dW = p dV = 0$

$$\Delta U = Q$$

- ♦ zmiana energii wewnętrznej wołana jest dostarczaniem/obieraniem ciepła do/z układu
- ♦ w tej przemianie $p/T = \text{const.}$ (wynika to z $pV = nRT$)
- ♦ jednocześnie spełnione jest:

$$\Delta U = n c_v (T_f - T_i)$$



„Izoprocesy”

■ Proces izobaryczny

- Przemiana w której ciśnienie jest stałe $p = \text{const.}$

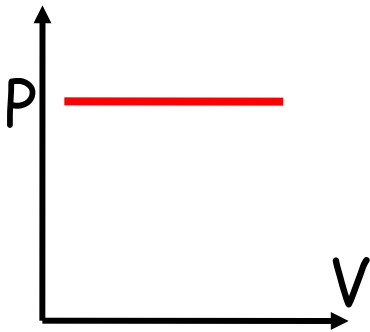
- ♦ zatem gaz wykonuje pracę która równa się

$$W = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p (V_f - V_i)$$

- ♦ zmiana energii wewnętrznej wołana jest dostarczaniem/obieraniem ciepła do/z układu
- ♦ w tej przemianie $V/T = \text{const.}$ (wynika to z rów. $pV=nRT$)

$$\Delta U = Q - W = n c_p (T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$\Delta U = n c_v (T_f - T_i)$$



p.izotermiczna

- 1) $\Delta T = 0$; $T = \text{const}$
- 2) $pV = \text{const}$
- 3) $Q - W = 0$
- 4) $W = nRT \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right)$
- 5) $Q = W$
- 6) $\Delta U = 0$

p.adiabatyczna

- 1) $Q = 0$
- 2) $pV^\gamma = \text{const}$
 $pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const}$
 $VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const}$
- 3) $\Delta U = -W$
- 4) $W = -\Delta U$
- 5) $Q = 0$
- 6) $\Delta U = nc_v \Delta T$

Legenda:

- 1) Warunki procesu
- 2) Zależności
- 3) I zasada termodynamiki
- 4) Praca układu w procesie
- 5) Ciepło pobrane w procesie
- 6) Zmiana energii wewnętrznej

inne:

$$pV = nRT$$
$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$
$$c_p - c_v = R$$

p.izochoryczna

- 1) $\Delta V = 0$; $V = \text{const}$
- 2) $\frac{p}{T} = \text{const}$
- 3) $\Delta U = Q$
- 4) $W = 0$
- 5) $Q = nc_v \Delta T$
- 6) $\Delta U = nc_v \Delta T$

p.izobaryczna

- 1) $\Delta p = 0$; $p = \text{const}$
- 2) $\frac{V}{T} = \text{const}$
- 3) $\Delta U = Q - W$
- 4) $W = p\Delta V$
- 5) $Q = nc_p \Delta T$
- 6) $\Delta U = nc_v \Delta T$