

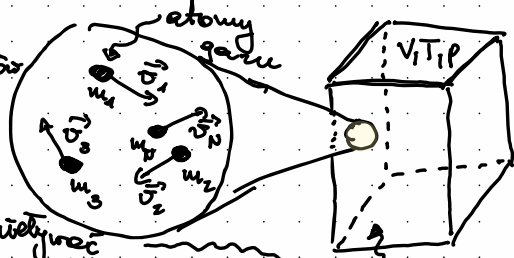
## #1. Termodynamika - podstawy

Tegoroczne koto rozpoczniemy od dokladnego omowienia termodynamiki fenomenologicznej oraz elementow kinetycznej teorii gazow. Jest to temat, ktory czesto sprawia problemy dlatego przedyskutujemy go bardzo starannie, aby nabrac sprawnosci w rozwiazywaniu problemow z tego zakresu.

### POJECIA PODSTAWOWE

#### Wielkosci mikroskopowe i makroskopowe

Wszystkie ciala dookola nas skladaja sie z atomow i molekul, ktore znajduja sie w nieustannym ruchu oraz moga ze soba oddzialywac za posrednictwem sil elektrycznych. Ruch atomow jest opisany przez sily dzialajace na nie oraz ich masy i predkosci. Wielkosci te sa wielkosiami mikroskopowymi, bo odnotuja sie do budowy molekularnej danego ciala w ktorym znajduje sie zwykle ok.  $10^{23}$  czasteczek. Co oznacza, ze aby znalezc zachowanie takiego ciala nalezyloby znalezc rozwiazania rownan ruchu, co nie jest mozliwe.



nacynie z gazem i predkosci.

Ultrad taki mozemy jednak opisac za pomoca parametrów makroskopowych takich jak objętość naczynia  $V$ , temperatura  $T$  oraz ciśnienie gazu  $p$ . Wielkości te możemy zmieniç nie odwołując się do mikroskopowej budowy ciala.

Okazuje się, że uśredniając po wszystkich cząsteczkach w gazie wielkość jak energia kinetyczna możemy tę uśrednioną wielkość mikroskopową powiązać z własnościami makroskopowymi. Na przykład, gdy gaz jest jednoatomowy i jego atomy nie oddziałują ze sobą (np. gazowy hel He), wtedy

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_k \quad (N - \text{liczba cząsteczek gazu})$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{k_B} \bar{E}_k \quad (k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} - \text{stała Boltzmana})$$

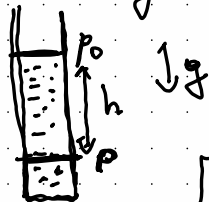
gdzie  $\bar{E}_k$  to średnia energia kinetyczna cząstelek gazu. Więcej na ten temat opowiem sobie później, wtedy też spróbujemy uzasadnić powyższe równania i trochę je uogólnić.

### ► Wielkości intensywne i ekstensywne

Parametry intensywne mają charakter lokalny, są one określone w danym miejscu układu i mogą przyjmować różne wartości w różnym miejscu. Przykładami parametrów intensywnych jest temperatura, ciśnienie, gęstość, itd. Gdy układ fizyczny jest w równowadze, wtedy wszystkie parametry intensywne mają ustaloną i jednolitą wartość w każdym punkcie danego ciała. Nie musi to być spełnione, gdy układ znajduje się w zewnętrznym polu np. grawitacyjnym. Na przykład ciśnienie w cieczy zwiększającej się w polu grawitacyjnym zależy od wysokości słupa cieczy:

$$p = p_0 + \rho g h$$

gdzie  $\rho$  to gęstość cieczy. Ciecz w tym jest w równowadze.

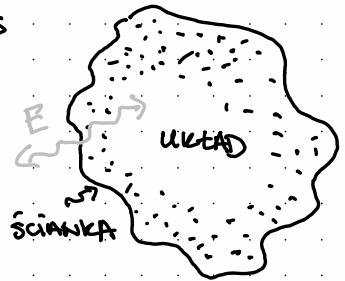


Z kolei parametry ekstensywne zależą od masy układu. Ich przykładem jest objętość i masa układu. Dwukrotnie większa masa gazu zajmuje dwukrotnie większą objętość. Do pełnego scharakteryzowania stanu układu należy podać przynajmniej jedną wielkość ekstensywną.

### ► Układ, otoczenie i granica między nimi

- Układ jest wydzieloną przez nas częścią przyrody, którą chcemy zbadać.

- otoczenie jest wszystkim, co nie jest interesującym nas układem

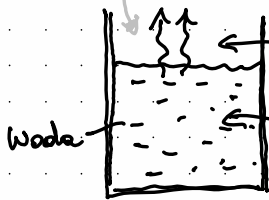


- układ i otoczenie są rozdzielone ściankami, które mogą mieć różne własności

Wyróżniamy kilka rodzajów ścianek:

1°) Brak ścianek - pozwala na przepływ materii oraz energii między układem i otoczeniem (np. szklanka z wodą)

brak ścianki

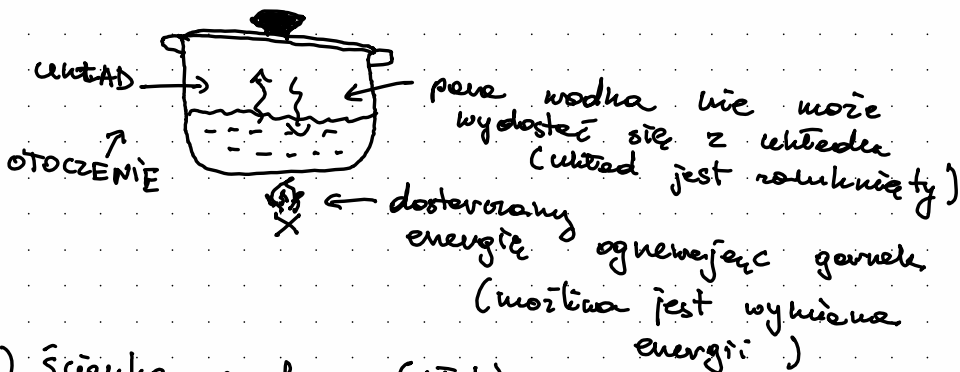


woda może parować (ubywa masa)

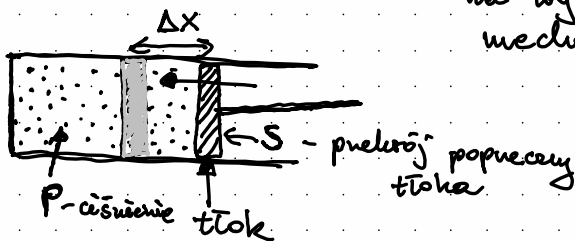
parują najszystsze czasteczki, które unoszą ze sobą także część energii zgromadzonej w substancji (ubywa energia)

2°) ścianka adiabatyczna - pozwala na przepływ energii między układem, a otoczeniem, ale nie pozwala na przepływ materii

Punktadom utadke z tuda ssaaka bytby garnek, ktory jest zamknity szorenie pokrywka.



3° Scianka mechna (tlok) - pozwala na zmianę objętości utadku, czyli na wykonanie pracy mechanicznej



Praca wykonywana przy przesunięciu tloka o  $dx$  wynosi

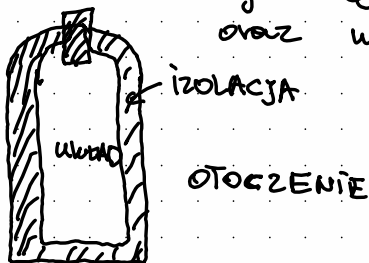
$$praca \rightarrow dW = F(x) dx = \underbrace{-p(x)S}_{F(x)} dx = -p(V) dV$$

*o cisnienie wewnętrzne*

Znak minus "-" w wyrażeniu powyżej ma wskazywać, że energia jest dostarczana do utadku przy zmniejszaniu objętości utadku.

4° Scianka izolująca (adiabetyczna) - nie pozwala na wymianę energii oraz materii.

Punktadom jest termos (tzw. naczynie Dewara)



Gdy ścianki pozwalają tylko na wymianę energii między układem, a otoczeniem na sposób pracy, wtedy nazywamy je ściankami adiabatycznymi.

## ► Stan układu i równowaga termodynamiczna

Wielkości które określają stan danego układu nazywamy parametrami stanu. To które z parametrów makroskopowych są konieczne do określenia stanu układu zależy od jego budowy. Układy bardziej złożone wymagają podania większej ilości parametrów, a układy proste opisywane są mniejszą ilością parametrów.



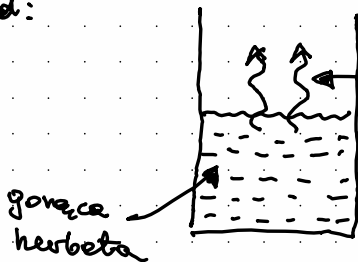
Przykładem układu prostego jest gaz zamknięty w naczyniu do samowolnego wyrównania jego stanu wystarczy podać:

- temperaturę  $T$
- ciśnienie wywierane na ścianki  $p$
- objętość gazu  $V$
- masę  $m$  lub liczbę moli  $n$  gazu.

Jeżeli parametry stanu w układzie nie ulegają zmianie w czasie, a także wewnątrz układu nie występują makroskopowe przepływy, wtedy stan taki nazywamy stanem równowagi termodynamicznej.

Przez makroskopowe przepływy rozumiemy przepływy energii lub materii, którymi może być zaobserwowany w skali makro.

Przykład:



strumień panujących cząsteł, który prowadzi do ubytku masy, a także unosi energię (makroskopowy przepływ)

Jeżeli jednak układ obserwujemy na tyle krótko, że makroskopowy przepływ nie powoduje traktować jak układ w równowadze. Stan taki nazywamy stanem równowagi niepełnej.

Najważniejszą cechą układów izolowanych jest dążenie do równowagi termodynamicznej

Czasem potrzebnym na to, aby układ osiągnął stan równowagi nazywamy czasem relaksacji  $\tau_{rel}$ . Czas ten jest tym krótszy im mniejsze jest odchylenie od stanu równowagi porządkowej, a także im lepiej mogą oddziaływać ze sobą cząstki składowe układu.

Na diagramie stanów układu termodynamicznego punkt odpowiada danemu stanowi równowagi.

Na przykład dla gazu o temperaturze  $T_0$ , ciśnieniu  $p_0$  oraz objętości  $V_0$  (niech liczbę moli będzie wam wiec ustalone) mamy

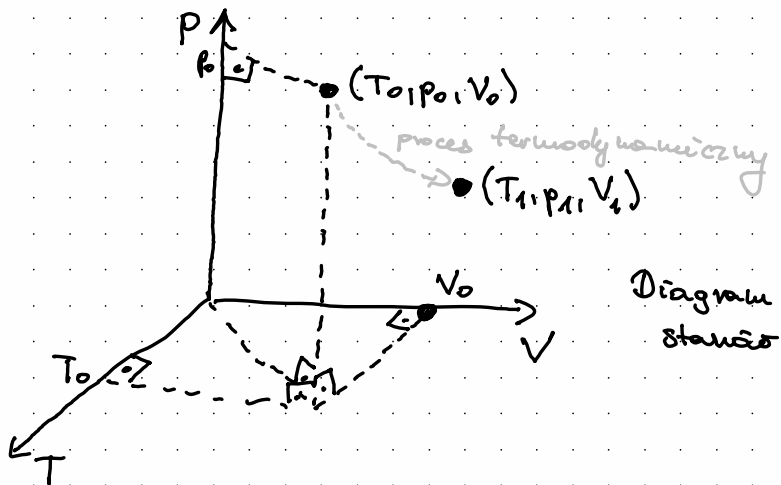
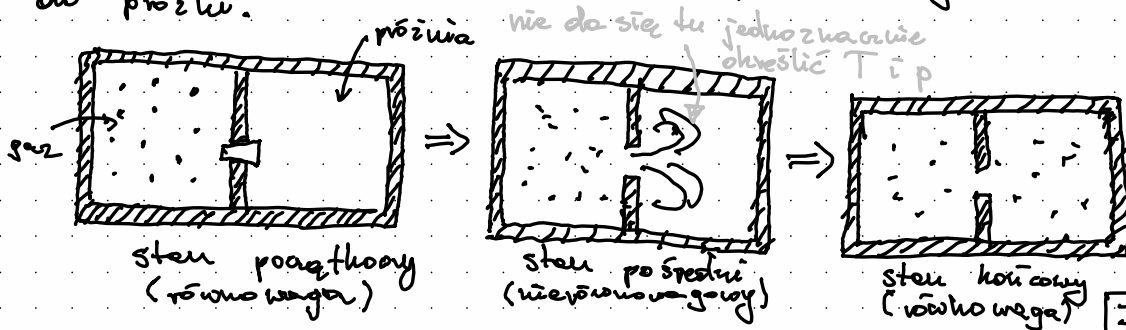


Diagram stanów

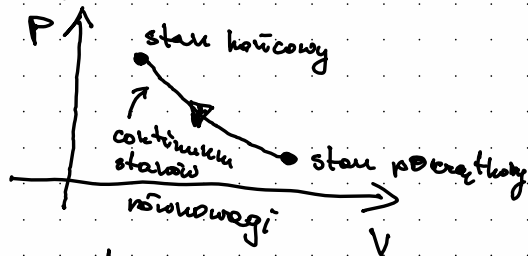
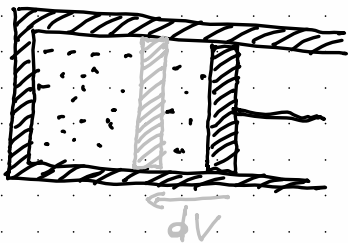
Procesem termodynamicznym nazywamy przejście od jednego stanu równowagi układu do innego stanu równowagi:

$$(T_0, p_0, V_0, \dots) \rightarrow (T_1, p_1, V_1, \dots)$$

Nie zawsze proces termodynamiczny możemy przedstawić jako pewną trajektorię na diegramie stanów. Dzieje się tak, gdy stany pośrednie nie są stanami równowagi. Sytuację taką obserwujemy np. w trakcie rozprężania gazu do próżni.



Jeżeli proces prowadzimy odpowiednio wolno tak iż układ nie biega co utrudniaje stan równowagi, wtedy taki proces nazywamy kwazi statycznym. Między stanem początkowym i końcowym układ przechodzi, wtedy przez continuum stanów równowagi.



(powolne przesunięcie tłoka o  $dV$ )  $\rightsquigarrow$

układ reaguje zmienia ciśnienia gazu i potrzebuje na to czasu relaksacji  $\tau_{rel}$

Gdy proces trwa  $t_{procesu} \gg \tau_{rel}$ , wtedy proces ten możemy traktować jak proces kwazi statyczny.

Ostatnim typem procesu o którym tutaj wspomniemy nazywa się procesem odwracalnym. Jest to proces odwracalny to taki który można przeprowadzić w kierunku odwrotnym ze stanu końcowego przez ten sam ciąg stanów pośrednich i przywrócić układ do stanu początkowego nie wywołując przy tym zmiany stanu otoczenia.

Więcej na temat tego typu procesów opowie przy okazji omawiania II zasady termodynamiki. 18



## ► Równanie stanu

Parametry stanu nie są względem siebie niezależne i zmiana jednego z nich wpływa na pozostałe. Równanie, które wiąże temperaturę z parametrami mechanicznymi takim jak objętość i ciśnienie nazywamy równaniem stanu i ma ono postać:

$$f(T, p, V, \dots) = 0$$

Jego postać zależy od tego jakim układem się zajmujemy. Na przykład:

- równanie stanu gazu doskonałego (Clapeyrona)

$$pV - nRT = 0, \text{ gdzie } R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

- uniwersalna stała gazowa

- równanie stanu gazu van der Waalsa

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) - RT = 0, \text{ gdzie}$$

$a, b$  - to pewne stałe, a  $V_m = \frac{V}{n}$  jest to tzw. objętość molowa.

- równanie stanu paramagnetyka

$$M = \frac{CH}{T} \quad (\text{prawo Curie}),$$

gdzie  $M$  to magnetyzacja,  $H$  - natężenie pola magnetycznego, a  $C$  to pewna stała jest to tylko przybliżenie dla małych pól  $H$

$$M = a \frac{e^{bH/T} - e^{-bH/T}}{e^{bH/T} + e^{-bH/T}}, \text{ gdzie } a, b - \text{stałe}$$

## ■ PRAWO STYGNIECIA NEWTONA

Z doświadczenia wiemy, że ciele o temperaturze  $T$  będące w kontakcie z otoczeniem o temperaturze  $T_{ot}$  dąży do stanu równowagi, czyli stanu w którym temperatura ciała i otoczenia wyrównuje się. Proces ten jest opisywany empirycznym prawem stygnięcia Newtona, które mówi, że szybkość zmian temperatury ciała jest proporcjonalna do różnicy temperatury ciała i otoczenia:

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_{ot}),$$

u  
szybkość  
zmian  
temp.

gdzie stała  $k$  zależy od własności danego ciała i od natury kontaktu termicznego z otoczeniem.

Jeżeli temperatura otoczenia nie zmienia się w czasie, tj.  $T_{ot} = \text{const}$ , wtedy wygodnie jest wprowadzić zmienną:  $\tilde{T} = T - T_{ot}$ , wtedy

$$\frac{d\tilde{T}}{dt} = \frac{dT}{dt} + \frac{dT_{ot}}{dt} = \frac{d\tilde{T}}{dt}, \text{ czyli}$$

~  
~  
~  
pochodne  
funkcji  
stałej = 0

$$\frac{d\tilde{T}}{dt} = -k\tilde{T}$$

Możemy to równanie różniczkowe rozwiązać przy pomocy separacji: zmiennej (przenosimy na jedną stronę wszystko zależne od  $\tilde{T}$ , a na drugiej stronie wszystko zależne od  $t$ ), wtedy:

$$\frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}} = -k dt$$

Obustronnie wykonujemy całkowanie:

$$\int \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}} = \ln \tilde{T} + \text{const}_1$$

↑ stała

$$-\int k dt = -k \int dt = -kt + \text{const}_2$$

całkowania

a zatem

$$\ln \tilde{T} + \text{const}_1 = -kt + \text{const}_2$$

$$\Rightarrow \ln \tilde{T} = -kt + \text{const} \Rightarrow \tilde{T} = e^{-kt + \text{const}} =$$

$$= e^{\text{const}} e^{-kt}$$

↑ stała

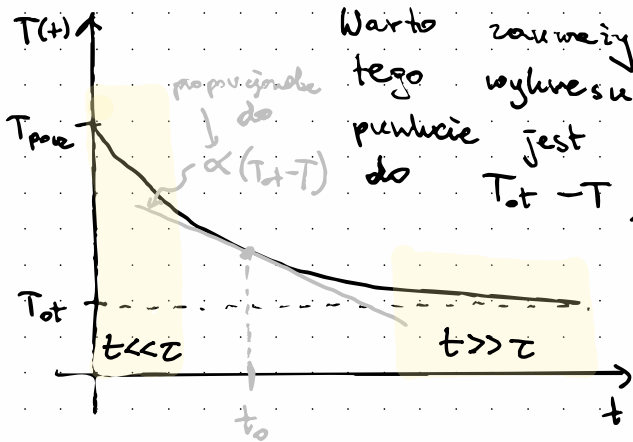
a zatem  $\tilde{T} = T_1 e^{-kt}$

Musimy znaleźć jeszcze wartość  $T_1$ .  
 Jeżeli  $T(t=0) = T_{\text{pozi}}$  jest temperaturą w chwili początkowej, wtedy

$$\tilde{T}(t=0) = T_{\text{pozi}} - T_{\text{ot}} = T_1 e^{-k \cdot 0} = T_1 \Rightarrow T_1 = T_{\text{pozi}} - T_{\text{ot}}$$

czyli

$$T(t) = (T_{\text{pozi}} - T_{\text{ot}}) e^{-kt} + T_{\text{ot}}$$



Warto zauważyć, że nachylenie tego wykresu w każdym punkcie jest proporcjonalne do  $T_0 - T$ , bo  $\frac{dT}{dt} = \text{nachylenie wykresu } T(t) \text{ w danym punkcie}$

Możemy wprowadzić pewną charakterystyczną skalę czasu dla tego procesu jako  $\tau = \frac{1}{k}$ , wtedy

$$T(t) = (T_{\text{pocz}} - T_{\text{ot}}) e^{-t/\tau} + T_{\text{ot}}$$

wtedy gdy  $t \ll \tau$ , ciało ma temperaturę w zakresie zbliżonym do  $T_{\text{pocz}}$ .

Z kolei, gdy  $t \gg \tau$ , wtedy temperatura ciała jest zbliżona do  $T_{\text{ot}}$ .

Oznacza to, że w tym modelu czas  $\tau$  możemy traktować jako czas relaksacji.

Inną ważną charakterystyką, którą możemy wprowadzić w tym przypadku jest czas połowicznego zaniku  $\tau_{1/2}$  po którym

$$\tilde{T}(t = \tau_{1/2}) = \frac{1}{2} \tilde{T}_{\text{pocz}}, \text{ gdzie } \tilde{T}_{\text{pocz}} = T_{\text{pocz}} - T_{\text{ot}},$$

czyli

$$\frac{1}{2} \tilde{T}_{\text{pocz}} = \tilde{T}_{\text{pocz}} e^{-\tau_{1/2} k} \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2) = -k \tau_{1/2}$$

$$\Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Analogiczne równania występują n.p. w zagadnieniu rozpadu promieniotwórczego, wtedy szybkość rozpadu atomów pierwiastka promieniotwórczego jest proporcjonalna do ilości atomów w próbce (mówiąc inaczej rozpad jest bardziej prawdopodobny, gdy mamy próbkę składającą się z większej liczby atomów):

(prawa rozpadu)

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

stała rozpadu  
wyznaczane eksperymentalnie

znak oznacza,  
że atomów ubywa w czasie

Jeżeli  $N(t=0) = N_0$  jest początkową liczbą atomów, wtedy

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

W tym przypadku analogicznie definiujemy czas połowicznego zaniku:

$$N(t=\tau_{1/2}) = \frac{1}{2} N_0 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$