

# Kto olimpijskie (klasy III)

17.10.2020

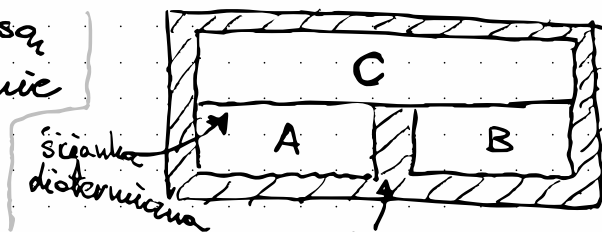
## #2 Termodynamika fenomenologiczna

### ■ Zerowa zasada termodynamiki

Rozważmy trzy układy A, B i C.

Układ A i C są w kontakcie ze sobą za pośrednictwem ścianki diatermicznej. Podobnie układ B i C kontaktują się ze sobą za pośrednictwem ścianki diatermicznej. Układ A i B są jednak od siebie odizolowane (patrz rys.).

Układy A, B i C są z osobna w stanie równowagi.



Jeżeli układy

A i C dostarczają tych samych "warzeń temperaturowych", wtedy mówimy, że układ A i C są w relacji bycia w równowadze termicznej (lub krócej: A i C są w równowadze termicznej).

Relacje bycia w równowadze termicznej będziemy symbolicznie oznaczać jako  $\sim_T$  czyli

$A \sim_T C$  oznacza: A i C są w równowadze termicznej.

W termodynamice fenomenologicznej wprowadza się bardzo ważny postulat zwany zerową zasadą termodynamiki:

$$\bullet (A \sim_T C) \text{ i } (B \sim_T C) \Rightarrow (A \sim_T B)$$

Także własność relacji nazywamy transytywnością (przechodnością).

Ponadto relacja  $\sim_T$  ma dwie inne własności (które są oczywiste i nie trzeba ich postulować):

•  $A \sim_T A$  (zwrotność), tj. układ jest w równowadze termicznej sam ze sobą.

•  $A \sim_T B \Rightarrow B \sim_T A$  (symetryczność), tj. jeżeli układ A jest w równowadze termicznej z układem B, wtedy także układ B jest w równowadze termicznej z układem A.

Relacje, które posiadają te trzy własności nazywamy relacjami równoważności.

Relacje równoważności na danym zbiorze pozwalają na dokonanie podziału tego zbioru na podzbiory zwane klasami

poprzez porównanie ze sobą wszystkich elementów i sprawdzenie czy spełniają one relację.

## Przykład 1

Rozważmy zbiór osób w której znajdują się osoby o zielonym, brązowym i piwnym kolorze oczu. Niech relacja na tym zbiorze będzie posiadanie tego samego koloru oczu i oznaczmy ją jako  $\sim_K$ , ponadto niech  $l_i$  oznacza kolejne osoby z rozważanego zbioru; wtedy:

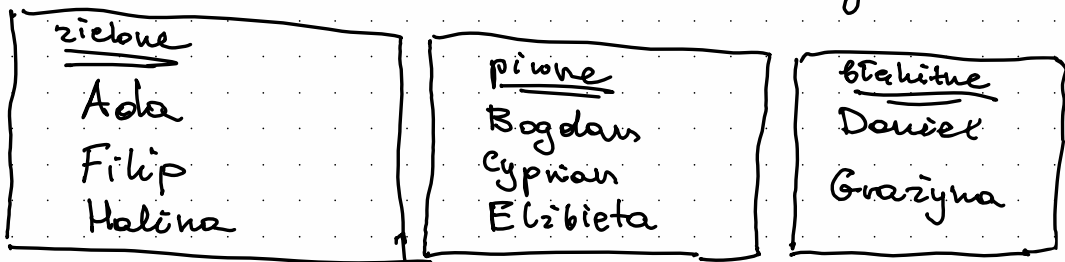
1°)  $l_i \sim_K l_i$ , tj. domy odpowiednik z tego zbioru ma ten sam kolor oczu co on sam (zwrotność)

2°)  $l_i \sim_T l_j \Rightarrow l_j \sim_K l_i$ , tj. jeżeli  $l_i$  (symetryczność) ma ten sam kolor oczu co  $l_j$ , wtedy  $l_j$  ma ten sam kolor oczu co  $l_i$

3°)  $(l_i \sim_K l_j) \wedge (l_j \sim_K l_k) \Rightarrow l_i \sim_T l_k$ , tj. jeżeli (przechodność)

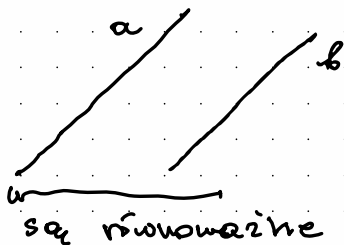
$l_i$  ma ten sam kolor oczu co  $l_j$  i  $l_j$  ma ten sam kolor oczu co  $l_k$  wynika stąd, że  $l_i$  ma ten sam kolor oczu co  $l_k$ , czyli  $\sim_K$  jest relacją równoważności.

Powiedzmy, że rozważamy zbiór ma postać:  
 Ada (z), Bogdan (p), Cyprian (p), Daniel (b),  
 Elżbieta (p), Filip (z), Grażyna (b), Halina (z)  
 w nawiasach oznaczone są ich kolory  
 omy: p = piwny, n = niebieski, z = zielony.  
 Wykonując relacje  $\sim_k$  mogą podzielić  
 ten zbiór na 3 podzbiory (klasy):

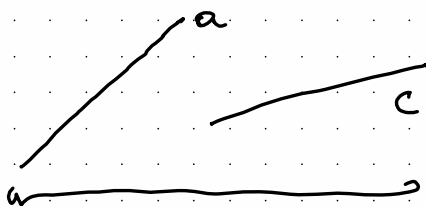


Przykład 2:

Niech moim zbiorem będzie zbiór prostych  
 na płaszczyźnie, wtedy prosta a i b  
 są równoważne, gdy są równoległe. W tym  
 przypadku klasami są odpowiednie kierunki.

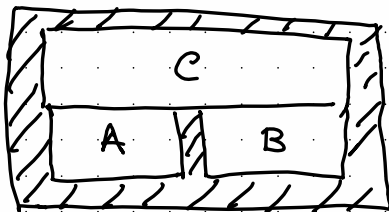


- wyznaczają  
 ten sam  
 kierunek



- odpowiadają różnym  
 kierunkom.

Wróćmy do problemu zerowej zasady termodynamiki.



$\sim_T$  jest relacją równoważności, która dzieli zbiór wszystkich stanów równowagi na podzbiory (klasy) wewnątrz których znajdują się te stany wszystkich układów, które są w równowadze termicznej. W dwóch różnych klasach są stany, które nie są ze sobą w stanie równowagi termicznej.


Tak zdefiniowane klasy możemy ponumerować (liczbami rzeczywistymi)  $\theta$ , które nazywamy temperaturą empiryczną.


Aby jednocześnie przypisać wartości  $\theta$  możemy uporządkować te układy tak, że

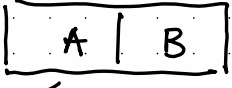
Gdy zestaw ukł. A i B i są one ze sobą w równowadze, wtedy  $\theta_A = \theta_B$ .

Gdy zestaw je ze sobą i energia przepływa od układu A do B, wtedy  $\theta_B < \theta_A$

i vice versa


 $\Rightarrow \theta_A = \theta_B$  temp. empiryczna  
 biada przepływu energii


 $\Rightarrow \theta_A > \theta_B$


 $\Rightarrow \theta_B > \theta_A$

oczywiście wybór obokowej tutaj jest arbitralny

Układ C z zerowej zasady termodynamiki, który służy do porównywania temperatur między układami A i B nazywamy termometrem.

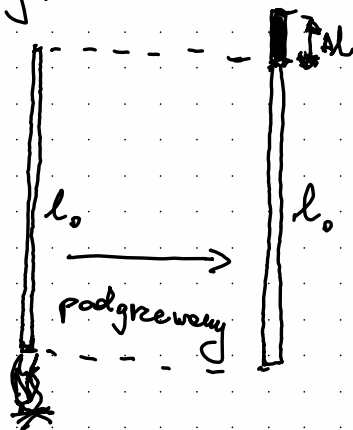
## Temperatura empiryczna i jej pomiar Skala temperatur Celsjusza i Farenheita

Istnienie temperatury empirycznej wynikające z zerowej zasady termodynamiki pozwala na konstruowanie termometrów i skali temperatury.

W celu konstrukcji termometru musimy wybrać tzw. cieczo termometryczne, które charakteryzuje się pewną mianową cieką

ulegająca zmianie i gdy badany układ przechodzi od jednego stanu równowagi termicznej do jakiegoś innego stanu równowagi termicznej.

Na przykład metalowy pręt (ciężko termometryczne) zwiększa swoją długość (cednia) przy jego dogrzewaniu.



Najlepiej nadają się do konstrukcji termometrów

też ciężko termometryczne, których cednia zmienia się liniowo w interesującym nas zakresie temperatur, tj.

$$\begin{array}{l} \text{temp.} \\ \text{empiryczna} \end{array} \rightarrow \theta(x) = ax + b,$$

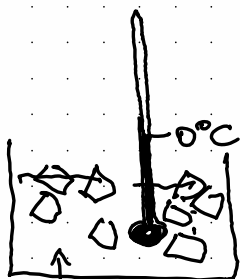
↑  
cednia

gdzie  $a, b$  to pewne stałe, które zależą od wyboru skali temperatur.

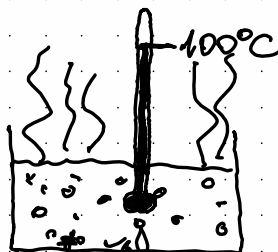
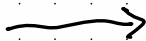
• Skala temperatur Celsjusza

Jest definiowana przez przypisanie temperaturze zamarzania wody  $0^{\circ}\text{C}$ , a temperaturze jej wrzenia  $100^{\circ}\text{C}$ .

Aby wycedować termometr rtęciowy zgodnie z tą skalą najpierw wstawiam go do mieszaniny lodu i wody w stosunku 1:1 i zaznaczam wysokość stupa rtęci w rurce, a następnie wstawiam go do wrzącej wody i po ustaleniu stupa rtęci zaznaczam tę wartość, a następnie dzielę odległość między jedną, a drugą kreską na 100 równych odcinków.



mieszanka wody z lodem



wrząca woda

[Więcej o rozszerzalności termicznej powiemy następnym razem]

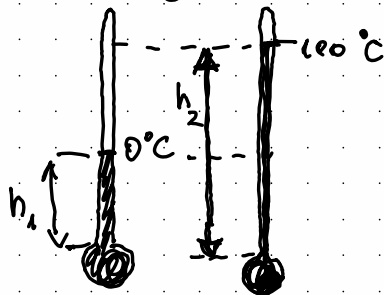
w tym przypadku

$$\theta_c(h) = ah + b$$

$\theta_c$   
temp.

w skali Celsjusza

wysokość  
stupa Hg





przy czym stałe  $a$  i  $b$  są dobrane tak, że (patrz. rys.):

$$\begin{cases} 0^\circ\text{C} = a h_1 + b \\ 100^\circ\text{C} = a h_2 + b \end{cases}$$

## • Skala Farenheita

Definiujemy ją za pomocą trzech punktów:

- mieszanina wody, lodu i solwianku (chlorku amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) w stosunku 1:1:1 ma temperaturę  $0^\circ\text{F}$
- mieszanina wody i lodu w stosunku 1:1 ma temperaturę  $32^\circ\text{F}$
- wrząca woda ma temperaturę  $212^\circ\text{F}$

Zakładając, że skala niżej tegu punktemi referencyjnymi jest liniowa dostaje się skalę Farenheita.

Związek skali Farenheita i Celsjusza jest dany równaniem:

$$\theta_F = 32^\circ\text{F} + \frac{9}{5} \left( \frac{\theta_C}{1^\circ\text{C}} \right)^\circ\text{F}$$

temp. w skali Farenheita  $\theta_F$       temp. w skali Celsjusza  $\theta_C$

$$\theta_C = \frac{5}{9} \left( \left[ \frac{\theta_F}{1^\circ\text{F}} \right] - 32 \right)^\circ\text{C}$$

Szerególną rolę w fizyce pełni skala temperatur bezwzględnych Kelvina (oznaczenia litera  $T$ ), ale o niej opowiem więcej, gdy wprowadzimy pojęcie gazu doskonałego.

## ■ Równowaznik mechaniczny ciepła

Zgodnie z tym czego usylishie sie na lekcjach fizyki jeszcze przed liceum ciepło dostarczone do ciała jest związane ze zmianą jego temperatury (tutej beda już konstant z oznaczenia  $T$  dla temperatury - niezależnie od skali).

ciepło  $\rightarrow$   $Q = mc_w \Delta T$ ,



$m$  to masa podgrzewanego ciała,  
 $c_w$  to stała charakterystyczna  
dane ciało zwana ciepłem

właściwym, a  $\Delta T$  to zmiana temp.  
tego ciała. Do pomiaru  $Q$  używa  
sie 1 cal (kalorii), która jest definiowana jako  
ilości ciepła potrzebna do podgrzania 1g

wody od temp.  $14,5^{\circ}\text{C}$  do  $15,5^{\circ}\text{C}$ .

Co oznacza, że ciepło właściwe wody wynosi  $c_{w, H_2O} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}}$ .

W ogólności ciepło właściwe danego ciała może zależeć od temperatury i wtedy ciepło dostarczone do ulepsdu wynosi:

$$Q = m \int_{T_{\text{poc.}}}^{T_{\text{konc.}}} c_w(T) dT$$

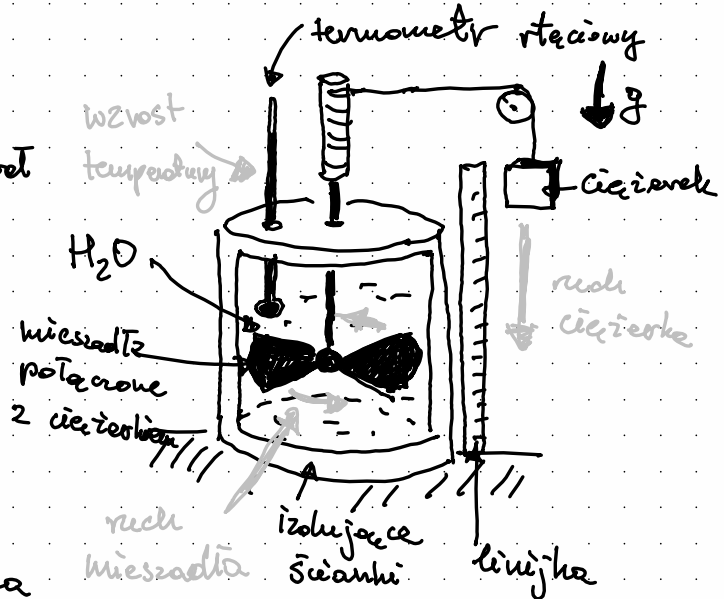
W 1850 roku Joule zaprojektował doświadczenie, które pokazało, że ciepło jest formą energii.

W eksperymencie tym spadający ciężarek powodował ruch mieszadła w naczyniu z wodą, które było odizolowane od otoczenia.

Praca w ten sposób wykonana

spowodowała wzrost temperatury wody i na tej podstawie Joule był w stanie pokazać, że

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}.$$

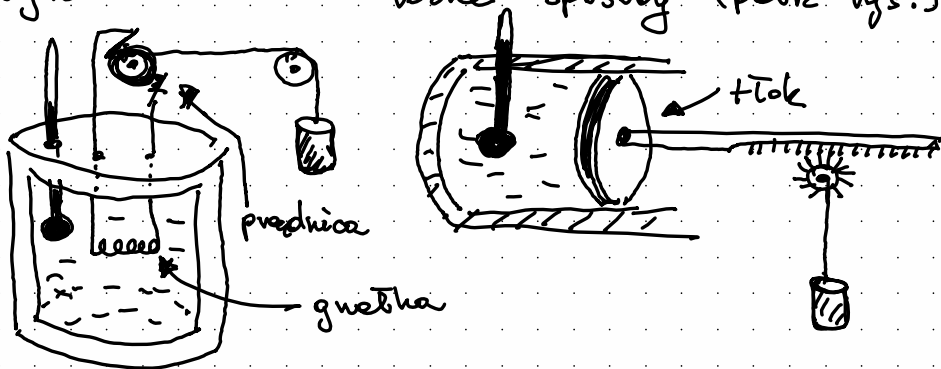


[Dawyświe jednostkę energii dżul, ]  
zdefiniowano później].

Wynik ten jest nazywany mechanizmem  
równoważeniem ciepła.

## I Zasada termodynamiki

Eksperyment Joule można zmodyfikować  
w taki sposób, że praca nad układem  
ostoiętym ścieżkami adiabatycznymi można  
wykonać na różne sposoby (patrz rys.).



Pomiary wykazują we wszystkich tych  
przypadkach, że stan układu we  
wszystkich tych przypadkach zmieni się  
tak samo, czyli mówiąc inaczej:

Do przeprowadzenia adiabatycznie ostoiętego  
układu od stanu początkowego do końcowego  
potrzebna jest zawsze ta sama ilość  
pracy, niezależnie od sposobu

przewadzenia tego procesu.

Z tego faktu wynika istnienie pewnej funkcji stanu zwanej energią wewnętrzną, której zmiana w procesie adiabatyicznym wynosi:

$$(\Delta U)_{\text{adiabat.}} = W$$

Funkcja stanu to taka funkcja, której zmiana w danym procesie zależy tylko od stanu początkowego i końcowego:

$$\Delta U = U_{\text{końc.}} - U_{\text{poc.}}$$

Powyższe sformułowanie nazywa się I zasadą termodynamiki. Gdy układ nie jest ostygnięty adiabatycznie, wtedy praca wykonywana w tym procesie zależy od tego w jaki sposób jest on prowadzony. Z tego powodu I zasadę termodynamiki uogólnie się dla dowolnego procesu do postaci:

$$\Delta U = W + Q$$

Formalnie dopiero to równanie definiuje ciepło w tej sposób, że suma  $W+Q$  ma dawać funkcję stanu  $\Delta U$ , która zależy tylko od stanu początkowego i końcowego. Funkcje  $Q$  i  $W$  z osobna zależą od sposobu prowadzenia procesu i z tego powodu nazywamy je funkcjami procesu.

Przykłady funkcji stanu:  $T, p, V, U, \dots$

Przykłady funkcji procesu:  $W, Q$

Przykład:

Rozważmy dwa procesy termodynamiczne prowadzone dla 1 mol gazu doskonałego (r. stanu:  $pV=RT$ ). Stan początkowy układu jest dany przez temp.  $T_1$  i obj.  $V_1$ , a stan końcowy przez obj.  $V_2$  ( $V_2 > V_1$ ).

Pierwszy proces jest dany równaniem:

$$a) p(V) = \gamma - \alpha(V - V_1),$$

a drugi:

$$b) p(V) = \gamma - \beta(V - V_1)^2$$

Znaleźć  $W$  i  $T_{\text{końc.}}$  w obu z nich.

$$\alpha = - \frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1}$$

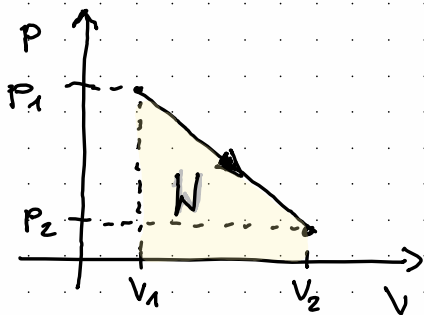
$$\beta = - \frac{p_2 - p_1}{(V_2 - V_1)^2}$$

$$\gamma = p_1 = \frac{RT_1}{V_1}$$

a) Temperatura:

$$T(V) = \frac{p(V)V}{R} =$$

$$= \left[ p_1 - \alpha(V - V_1) \right] \frac{V}{R} =$$



$$= T_1 \frac{V}{V_1} - \frac{\alpha}{R} (V - V_1)V = T_1 \frac{V}{V_1} - \frac{P_1 - P_2}{R} \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} V =$$

$$= T_1 \frac{V}{V_1} - \left( \frac{T_1}{V_1} - \frac{P_2}{R} \right) \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} V, \text{ czyli}$$

$$T_2 = T_2(V_2) = T_1 \frac{V_2}{V_1} - \left( \frac{T_1}{V_1} - \frac{P_2}{R} \right) \frac{V_2 - V_1}{V_2 - V_1} V_2 = \frac{P_2 V_2}{R} = T_2$$

Praca:

$$W_a) = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} [p_1 - \alpha(V - V_1)] dV =$$

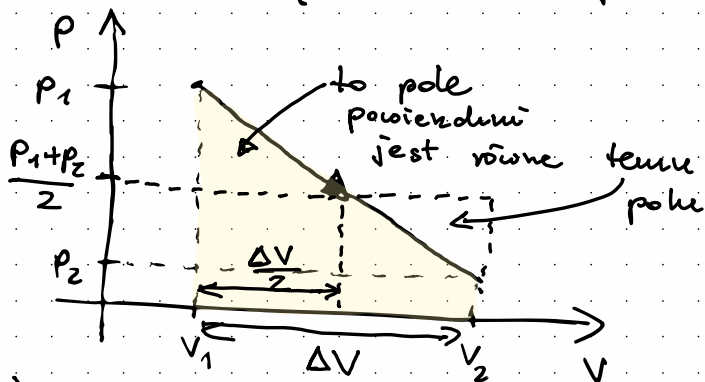
$$= -p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV + \alpha \int_{V_1}^{V_2} V dV - \alpha V_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = \left\{ \begin{array}{l} \text{Przypomnienie:} \\ \int_A^B V^n dV = \frac{1}{n+1} V^{n+1} \Big|_A^B = \\ = \frac{1}{n+1} (B^{n+1} - A^{n+1}) \end{array} \right.$$

$$= -p_1(V_2 - V_1) + \frac{\alpha}{2}(V_2^2 - V_1^2) - \alpha V_1 V_2 + \alpha V_1^2 =$$

$$= \left[ -p_1 + \frac{\alpha}{2}(V_2 - V_1) \right] (V_2 - V_1) = - \frac{P_1 + P_2}{2} (V_2 - V_1) = W_a)$$

$$\alpha = - \frac{P_2 - P_1}{V_2 - V_1}$$

Warto zauważyć, że otrzymany wynik ma klarowną interpretację graficzną:



Cyfli praca jest równa polu prostokąta, którego bok na osi p jest dłuższy przez średnicę cyfrową ciśnienia końcowego i początkowego.

b) Temperatura:

$$T(V) = \frac{p(V)V}{R} =$$

$$= \left[ p_1 - \beta \frac{p_1 - p_2}{(V_2 - V_1)^2} (V - V_1)^2 \right] \frac{V}{R} =$$

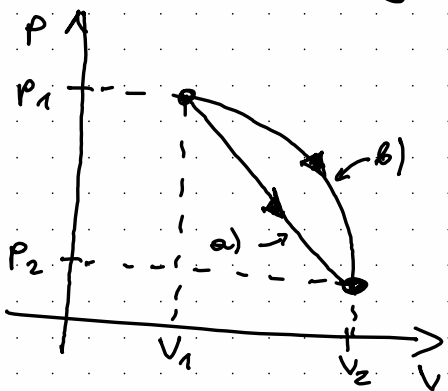
$$= T_1 \frac{V}{V_1} - \left( \frac{T_1}{V_1} - \frac{p_2}{R} \right) \frac{(V - V_1)^2}{(V_2 - V_1)^2} V =$$

$$T_b) = T(V_2) = T_1 \frac{V_2}{V_1} - \left( \frac{T_1}{V_1} - \frac{p_2}{R} \right) \frac{(V_2 - V_1)^2}{(V_2 - V_1)^2} V_2 = \frac{p_2 V_2}{R} = T_2$$

cykli  $T_a) = T_b)$ , więc  $T$  jest funkcją stanu, lub mówiąc inaczej  $\Delta T = T_{\text{nowe}} - T_{\text{por.}}$ .

Praca:

$$W_b) = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left[ p_1 - \beta \frac{p_1 - p_2}{(V_2 - V_1)^2} (V - V_1)^2 \right] dV =$$





zamiana zmiennych:  
 $V \rightarrow \Omega = V - V_1$ , wtedy  $d\Omega = d(V - V_1) = dV$   
 granice całkowania:  
 $V_1 \rightarrow \Omega = 0 = V_1 - V_1$ ,  $V_2 \rightarrow V_2 - V_1$  } to jest stałe

$$= - \int_0^{V_2 - V_1} [p_1 - \beta \Omega^2] d\Omega = -p_1 \int_0^{V_2 - V_1} d\Omega - \beta \int_0^{V_2 - V_1} \Omega^2 d\Omega =$$

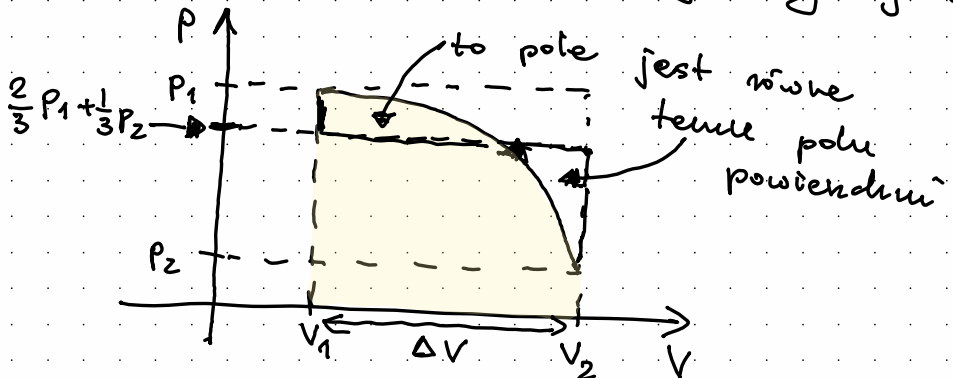
$$= -p_1 (V_2 - V_1) - \frac{\beta}{3} (V_2 - V_1)^3 = \underbrace{\frac{1}{3} \Omega^3 \Big|_0^{V_2 - V_1}}$$

$$\beta = - \frac{p_2 - p_1}{(V_2 - V_1)^2}$$

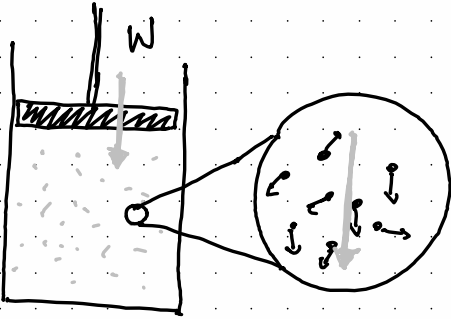
$$= - \left[ p_1 + \frac{p_1 - p_2}{3} \right] (V_2 - V_1) = - \frac{2p_1 + p_2}{3} (V_2 - V_1) = W_b)$$

czyli  $W_a) \neq W_b)$  zatem praca jest funkcją procesu

W tym przypadku analogicznie możemy zinterpretować graficznie uzyskany wynik:

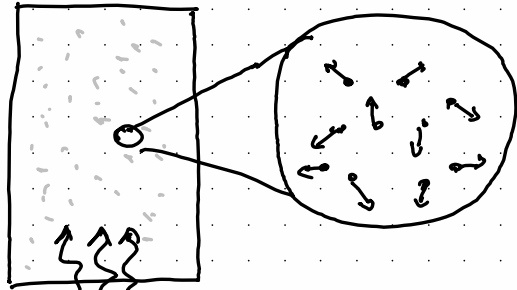


# Mikroskopowa interpretacja pracy i ciepła



PRACA

Praca jest ukierunkowanym  
przebiegiem energii,  
cząsteczki zwiększają  
swoją energię kinetyczną,  
ale wektory prędkości  
zwiększają się średnio  
w konkretnym kierunku.  
Praca jest użyteczną  
formą energii.



Q CIEPŁO

Ciepło jest chaotycznym  
i nieukierunkowanym  
przebiegiem energii.  
Energia kinetyczną  
cząstek się zwiększa,  
ale nie powoduje to  
żadnego makroskopowego  
niekierunku.  
Ciepło jest nieużyteczną  
(traconą) formą  
energii.