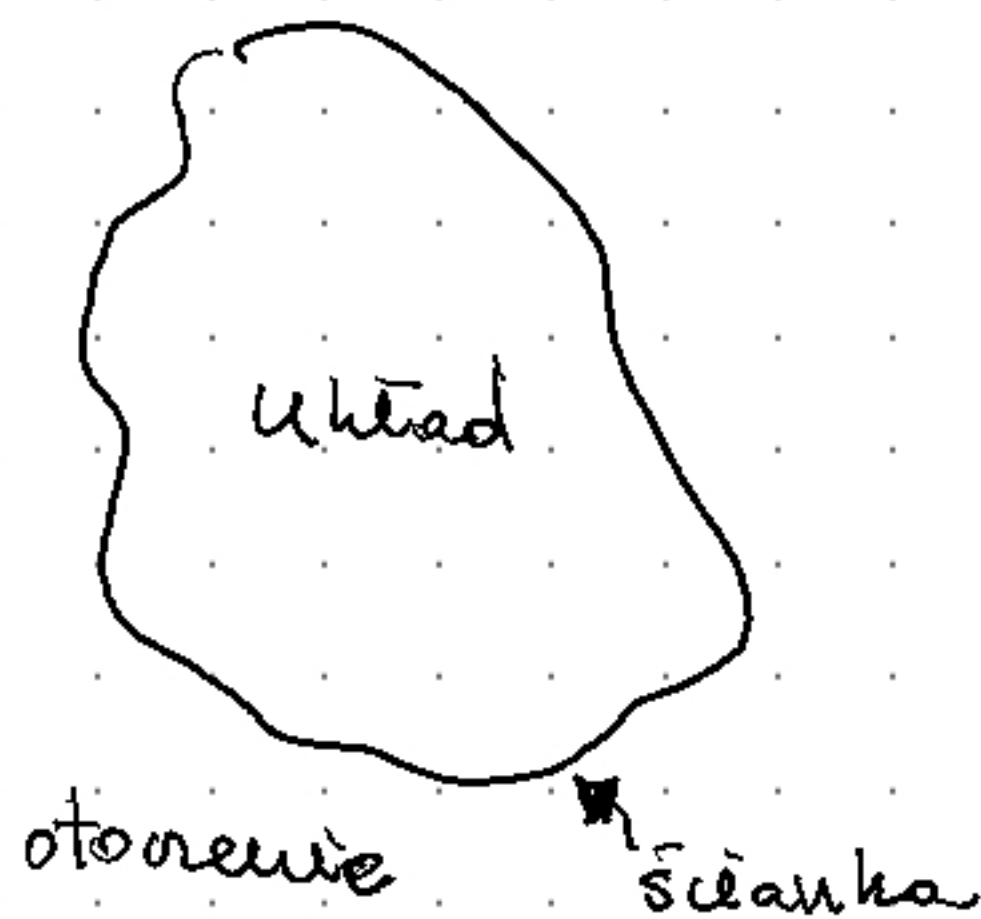


# TERMODYNAMIKA. PODSTAWY, PRAWA TERMODYNAMIKI I PRZEMIANY GAZOWE

4.04.2020

## Podstawowe pojęcia



Układ jest wydzieloną częścią "notury", która jest ograniczona ściankami (nie koniecznie fizycznymi) od otoczenia (nie interesująca nas część "notury").

### 1°) Rodzaje ścianek:

- diatermiczne - umożliwiają kontakt termiczny układu i otoczenia.
- adiabatyczne - uniemożliwiają kontakt termiczny i transfer materii między układem i otoczeniem.
- ruchome (tłoki) - umożliwia kontakt mechaniczny układu i otoczenia.

### 2°) Stan układu termodynamicznego jest określony za pomocą podania zestawu parametrów makroskopowych $x_i$ oraz $y_j$ .

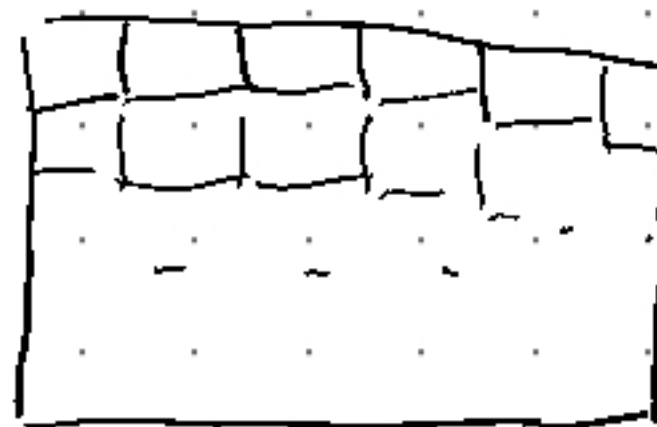
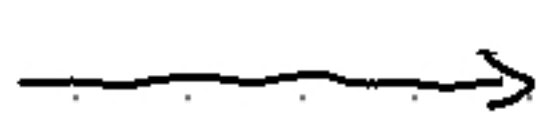
- Parametrem intensywnym nazywamy parametr, który nie zależy od rozmiarów układu, czyli

układ



$x_i$

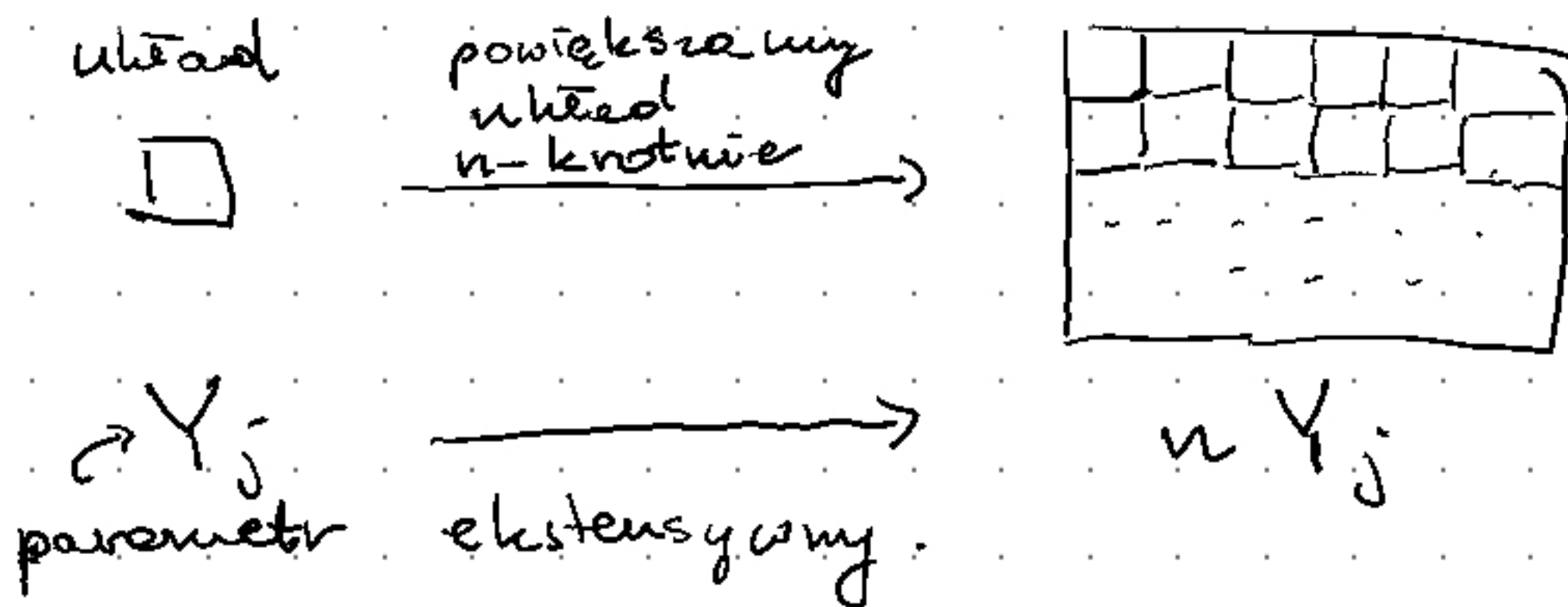
powiększamy  
układ  
 $n$ -krotnie



$x_i$  & parametr intensywny

Przykłady: temperatura  $T$ , ciśnienie  $p$ , dowolna wielkość, która nie zależy lokalnie.

- Parametrami ekstensywnymi nazywamy te z nich, które skalują się z rozmiarem układu, czyli:



Do opisu stanu układu termodynamicznego musimy podać przynajmniej jeden parametr ekstensywny.

Przykłady: objętość  $V$ , liczba cząstek  $N$ , masa układu  $M$ , ...

Parametry stanu są ze sobą powiązane równaniem stanu o postaci:

$$f(x_1, x_2, \dots, Y_1, Y_2, \dots) = 0$$

↑ pewna funkcja

Przykład: równanie stanu gazu doskonałego

$$f(p, V, T, n) = pV - nRT = 0$$

$$n = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_A}$$

↑ masa układu  
↑ masa molowa cząsteczek  
↑ liczba Avogadro

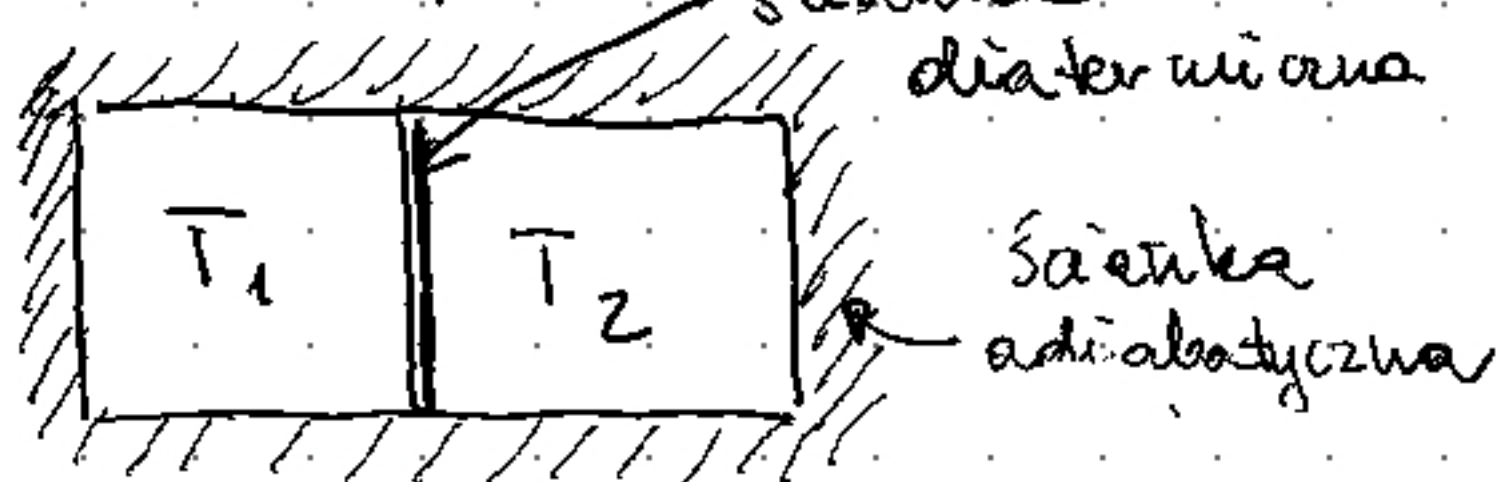
liczba moli

### 3°) Równowaga termodynamiczna

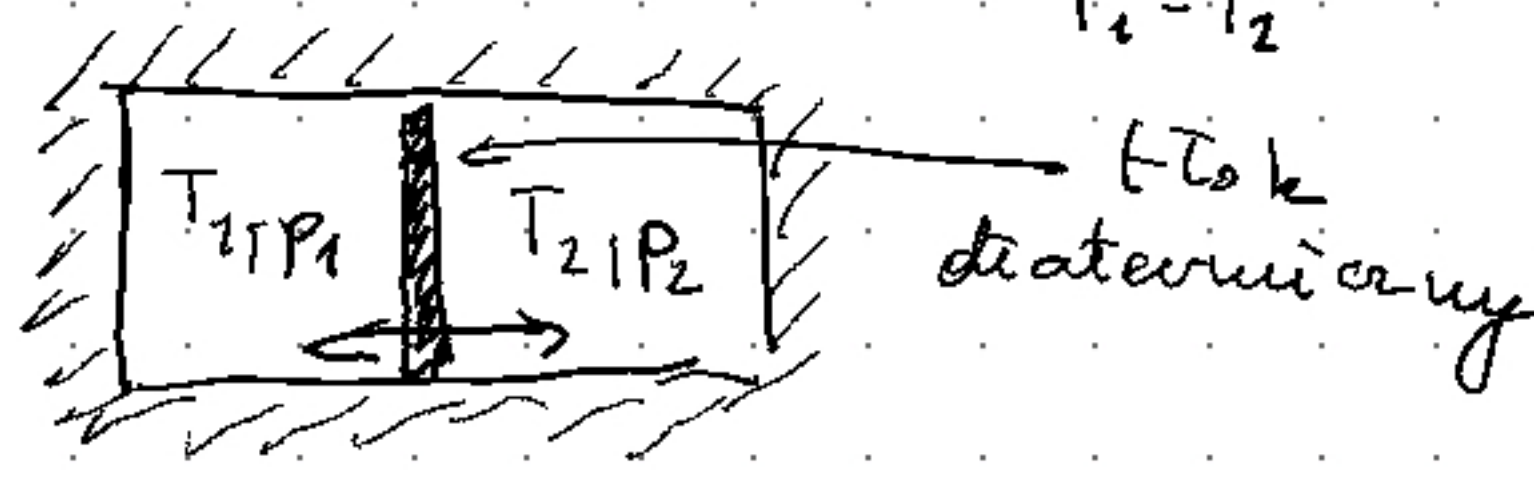
Układ znajduje się w równowadze, gdy jego makroskopowe parametry nie zmieniają się w czasie oraz w układzie nie występują makroskopowe przepływy.

Warunki równowagi:

- termicznej:  $T_1 = T_2$



- mechanicznej:  $p_1 = p_2$   
 $T_1 = T_2$



4°) Przemiana kwazistatyczna jest to przemiana prowadzona między dwoma stanami równowagi układu na tyle wolno, że układ przechodzi przez ciąg stanów równowagi (continuum stanów równowagi).

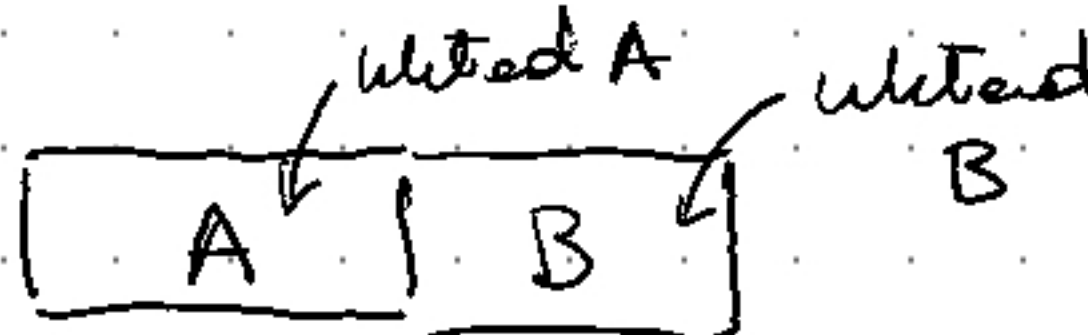
Czas trwania przemiany jest znacznie większy od czasu relaksacji układu.

## ■ Zerowa i I zasada termodynamiki


### - Zerowa zasada termodynamiki

Niech  $\sim_T$  oznacza bycie w równowadze termicznej, wtedy:

1°) układ A  $\sim_T$  układem A (relacja  $\sim_T$  jest zwrotna)

2°)  :  $A \sim_T B \Rightarrow B \sim_T A$

(relacja  $\sim_T$  jest symetryczna)

3°) 

Treść zerowej zasady termodynamiki:

$$(A \sim_T C) \wedge (B \sim_T C) \Rightarrow (A \sim_T B)$$

(relacja  $\sim_T$  jest relacją przechodnią)

Oznacza to, że  $\sim_T$  jest relacją równoważności.

Relacja równoważności dzieli zbiór na któryś

jest określona na klasy równoważności.

Przykład:  $\sim$  - relacja bycia w tym samym wieku

Relacja ta dzieli zbiór wszystkich ludzi na

klasy równoważności wewnątrz których znajdują się wszystkie osoby o tym samym wieku.

Relacja  $\sim_T$  dzieli na klasy równoważności  
zbiór wszystkich stanów termodynamicznych.

Ponadto te klasy na przykład ze względu  
na kierunek przepływu energii możemy przedstawić  
określonej klasy możemy je poetytykować „Etykiety”  
te są nazywane temperaturą empiryczną.

Oznacza to, że zero zakresu termodynamiki  
pozwała na wprowadzenie temperatury empirycznej.

Temperatura empiryczna jest funkcją monotoniczną  
temperatury bezwzględnej.

$$A \sim_T B \Rightarrow \bar{T}_A = \bar{T}_B$$

↑ temp. empiryczna (może to być np.  
wysokość słupa rtęci  
- rozszerzalność term.)

## - I zasada termodynamiki

Istnieje pewna ekstensywna i addytywna funkcja  
stanu  $U$  zwana energią wewnętrzną, której zmiana  
w procesie prowadzonym dla układu zamkniętego ściankami  
adiabaticznymi (tzw. proces adiabaticzny) wynosi

$$\Delta U|_{\text{adiabaticzny}} = W,$$

gdzie  $W$  jest pracą wykonaną w tym procesie.

Dla dowolnego procesu biegnącego między tymi  
samymi stanem końcowym i początkowym go wyżej  
mamy:

$$\Delta U|_{\text{adiab.}} = \Delta U = W + Q,$$

gdzie  $Q$  nazywamy ciepłem.

\* Wyjaśnienie tego sformułowania:

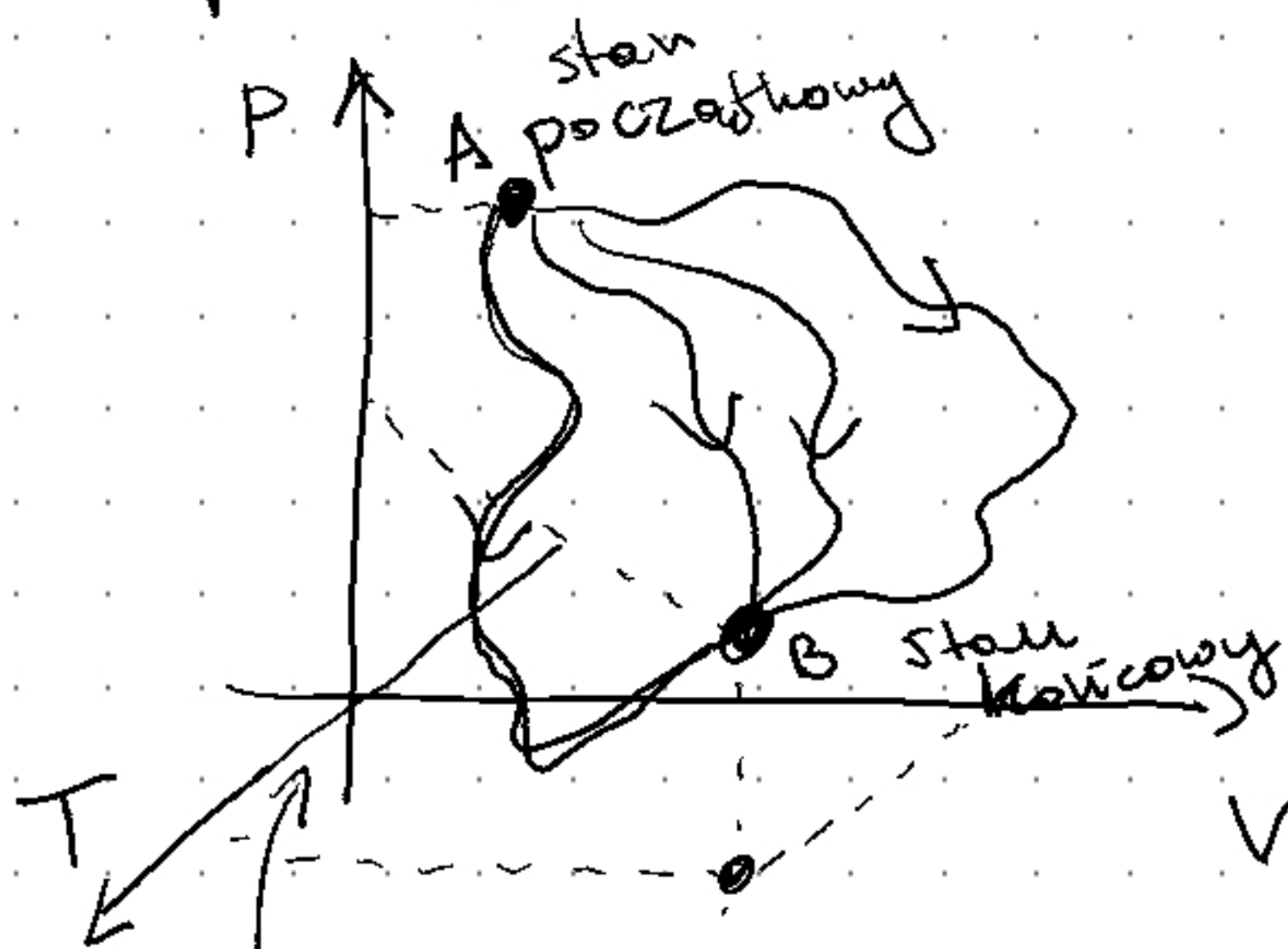
- funkcja addytywna - funkcja dla całego układu jest  
sumą funkcji wszystkich podukładów



$$U = \sum_{i=1}^N U_i \quad (\text{addytywność})$$

$$U_i - \text{energia wewnętrzna } i\text{-tego podukładu}$$

- funkcja stanu - funkcja, która zależy tylko od stanu początkowego i końcowego procesu.



$$\Delta U = \overbrace{U(p_B, V_B, T_B)}^{U_{końc.}} - \overbrace{U(p_A, V_A, T_A)}^{U_{poc.}}$$

we wszystkich tych przypadkach

(Jeżeli znamy równanie stanu to jednakże zmiennych można wyznaczyć np. T)

diagram stanów równowagi termodynamicznej

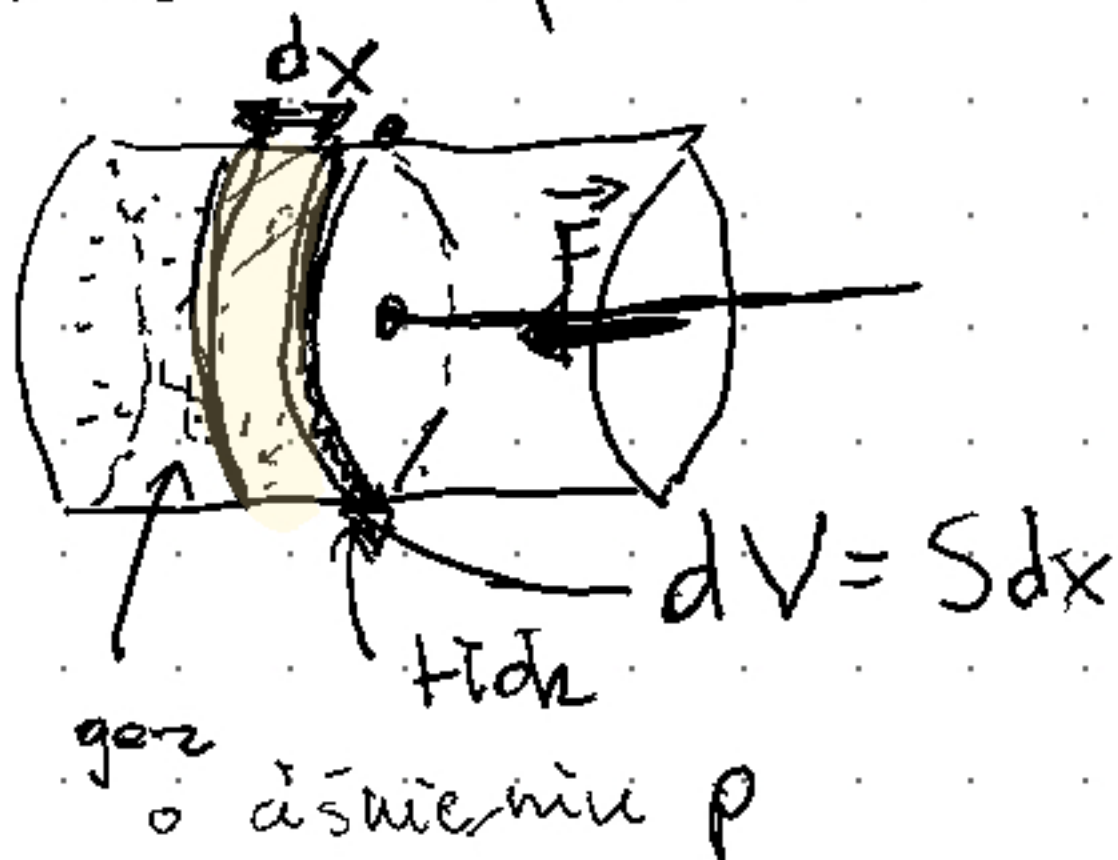
(punkty na tym diagramie odpowiadają tylko stanom równowagi!)

Funkcje stanu nie zależą od

sposobu prowadzenia procesu.

- funkcja procesu - funkcja, która zależy od sposobu prowadzenia procesu

Przykładami funkcji procesu jest praca  $W$  oraz ciepło  $Q$ .



Praca wynosi, wtedy

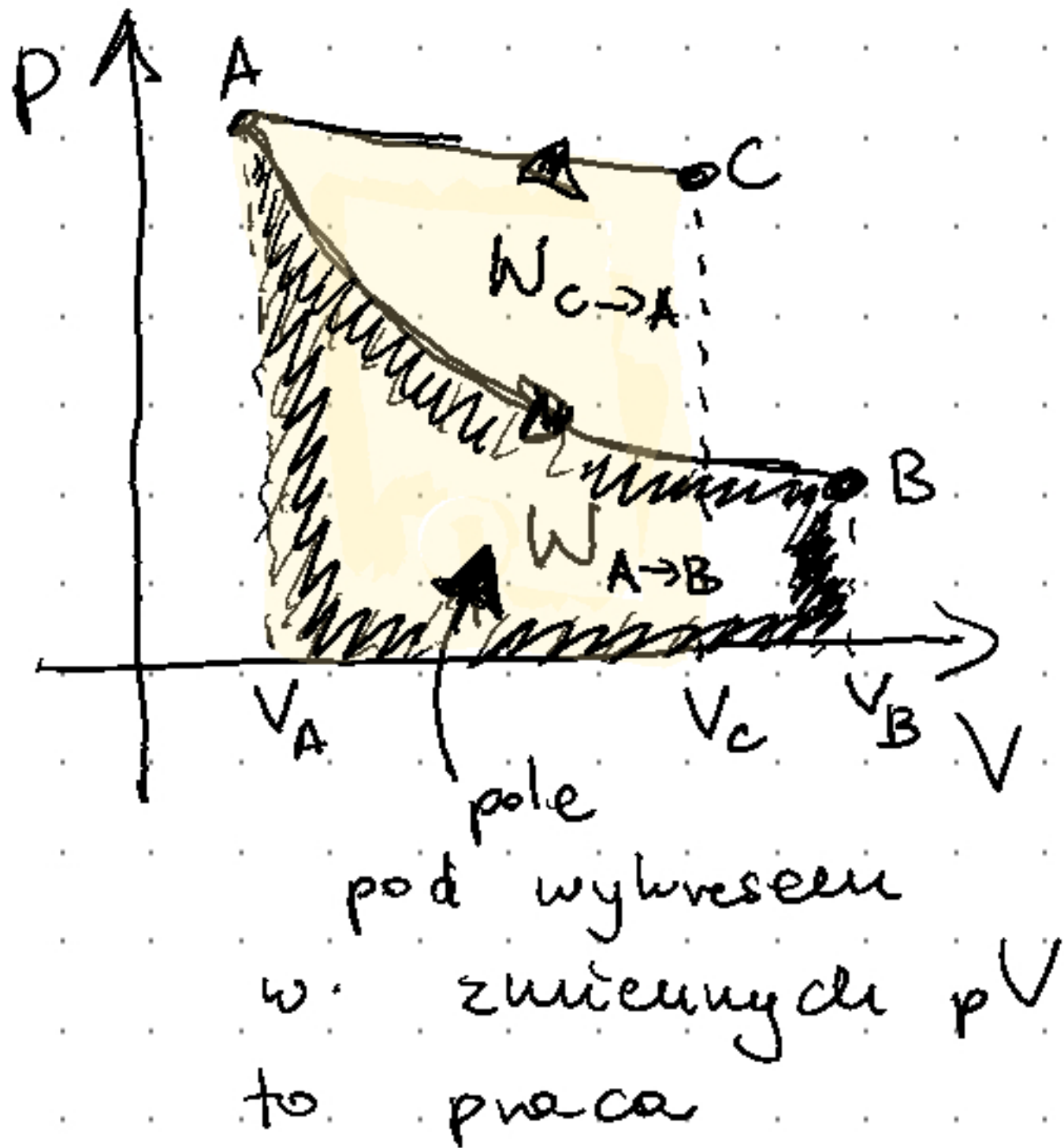
$$dW = -F dx = -\frac{F}{S} S dx = -p dV,$$

czyli

$$W = -\int_{V_{poc.}}^{V_{końc.}} p(V) dV$$

Konwencja znaków:

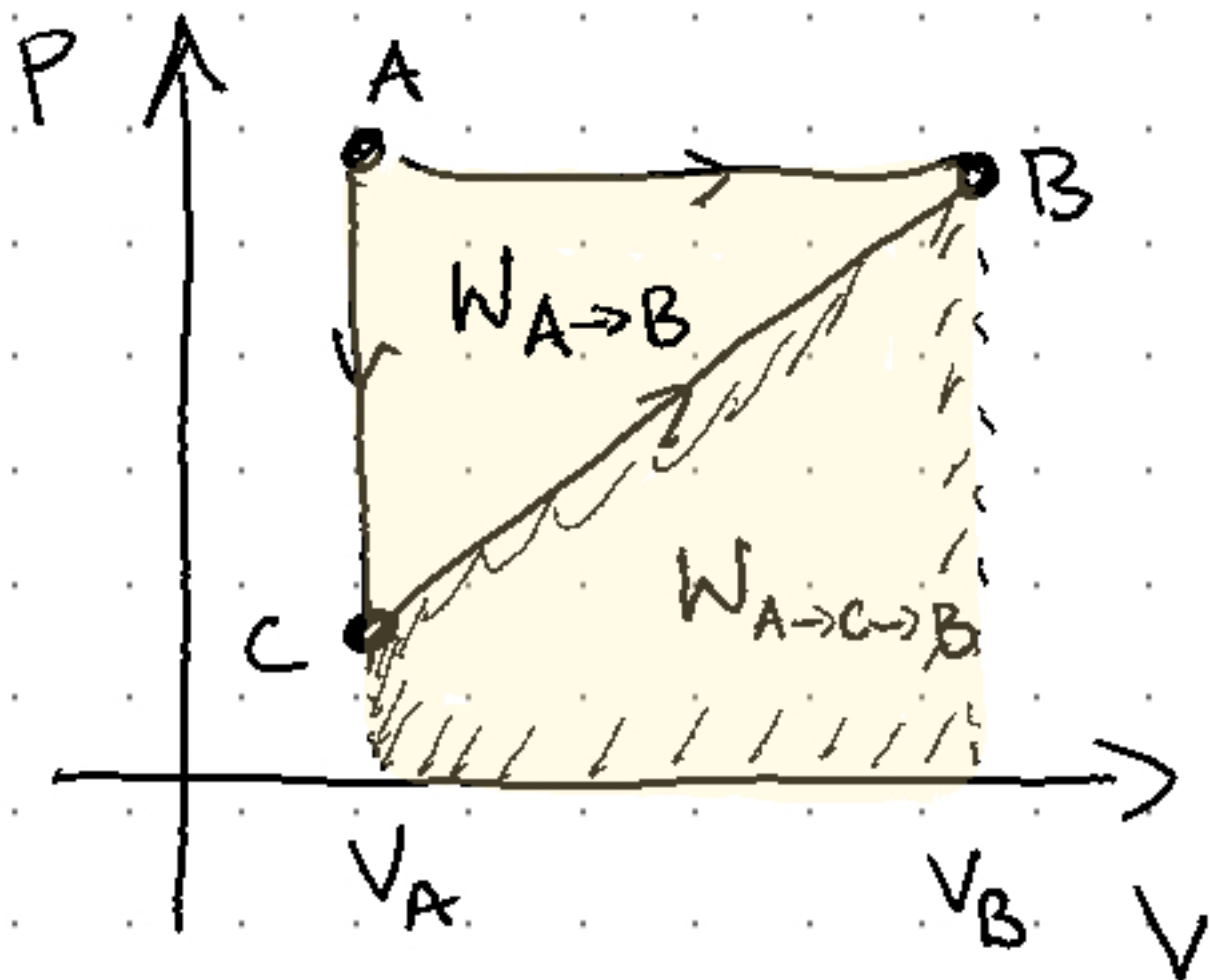
- zmiany energii rozpatryjemy z perspektywy gazu
- jeżeli zmniejszam objętość, czyli sprężam gaz to dostarczam mu energii (dobrego potrzebując znaku "-") w  $W = - \int p(V) dV$ . bo  $\Delta V > 0$



$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV < 0$$

$$W_{C \rightarrow A} = - \int_{V_C}^{V_A} p(V) dV > 0$$

bo  $\Delta V < 0$ .



Z rysunku obok widać, że rzeczywiście praca nie jest funkcją stanu. Mimo tego samego stanu początkowego A i końcowego B dostajemy różne wartości:

$$W_{A \rightarrow B} \neq W_{A \rightarrow C \rightarrow B}$$

- przedstawione powyżej sformułowanie I zasady termodynamiki pozwala na jednoznaczne definicje energii wewnętrznej oraz ciepła, przy czym wykonywany jest, że  $U$  jest funkcją stanu.

# ■ Przemiany gazowe

- Gaz doskonały:

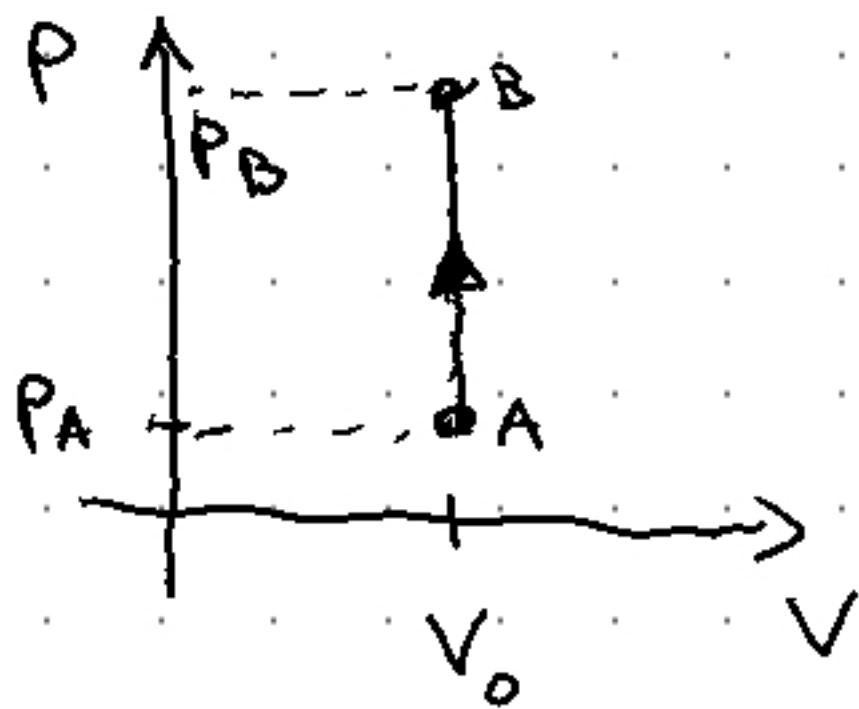
- cząsteczki gazu są punktami materialnymi (można zaniedbać ich rozmiar),
- cząsteczki gazu nie oddziałują ze sobą,
- zderzenia między nimi są idealnie sprężyste,
- pomiędzy zderzeniami cząsteczki poruszają się po prostoliniowych trajektoriach.

Równanie stanu gazu doskonałego (r. Clapeyrona):

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

↑ uniwersalna stała gazowa

- przemiana izochoryczna ( $V = \text{const}$ )



Praca:  $W = 0$ , bo  $\Delta V = 0$

Definiujemy ciepło właściwe przy stałej objętości tak, że:

$$Q = n c_v \Delta T$$

↑ ciepło właściwe przy stałej objętości

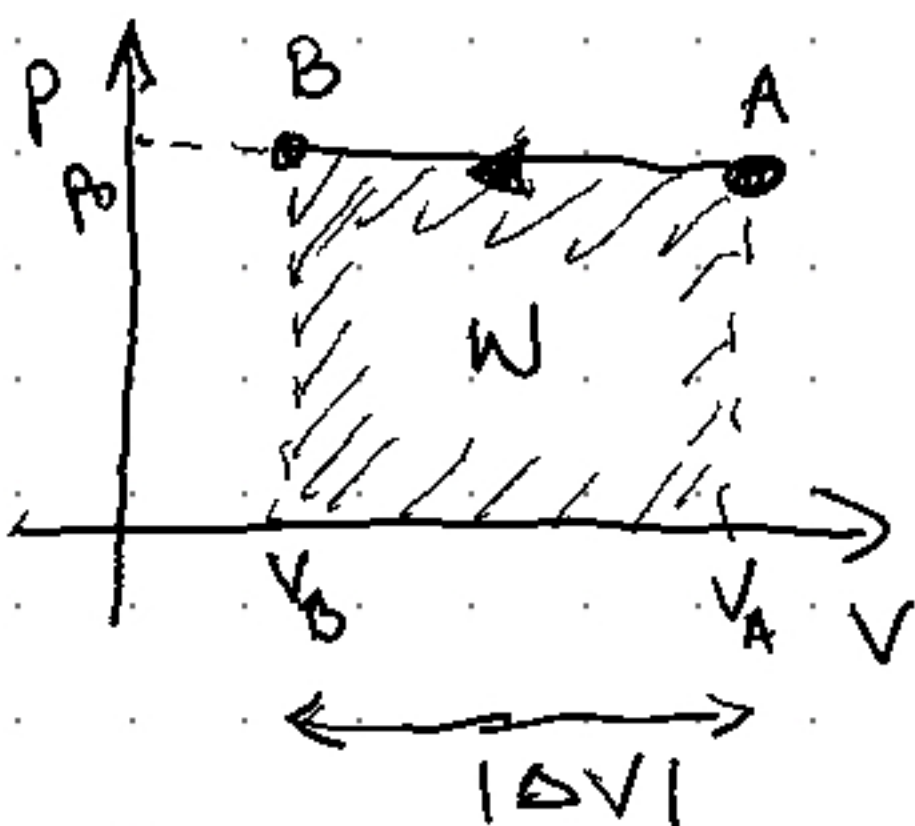
czyli

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

jest to równanie prawdziwe dla gazu doskonałego dla dowolnej przemiany nie tylko izochorycznej

Równanie izochory:  $\frac{p}{T} = \left( \frac{nR}{V_0} \right) = \text{const}$ ; lub  $p \propto T$   
(wprost proporcjonalne do)  
↑ stałe (zakładamy, że  $n = \text{const}$ )

- przemiana izobaryczna ( $p = \text{const}$ )



Praca:  $W = -p_0 \Delta V = p_0 (V_A - V_B)$

Ciepło:  $Q = n c_p \Delta T$   
↑ ciepło właściwe przy stałym p

$$\Delta U = n c_v \Delta T = n c_p \Delta T - p_0 \Delta V$$

$$pV = nRT \Rightarrow p_0 \Delta V = nR \Delta T \text{ w cykli}$$

$$nC_V \Delta T = nC_P \Delta T - nR \Delta T \Rightarrow \boxed{C_P - C_V = R}$$

Równanie izobary:

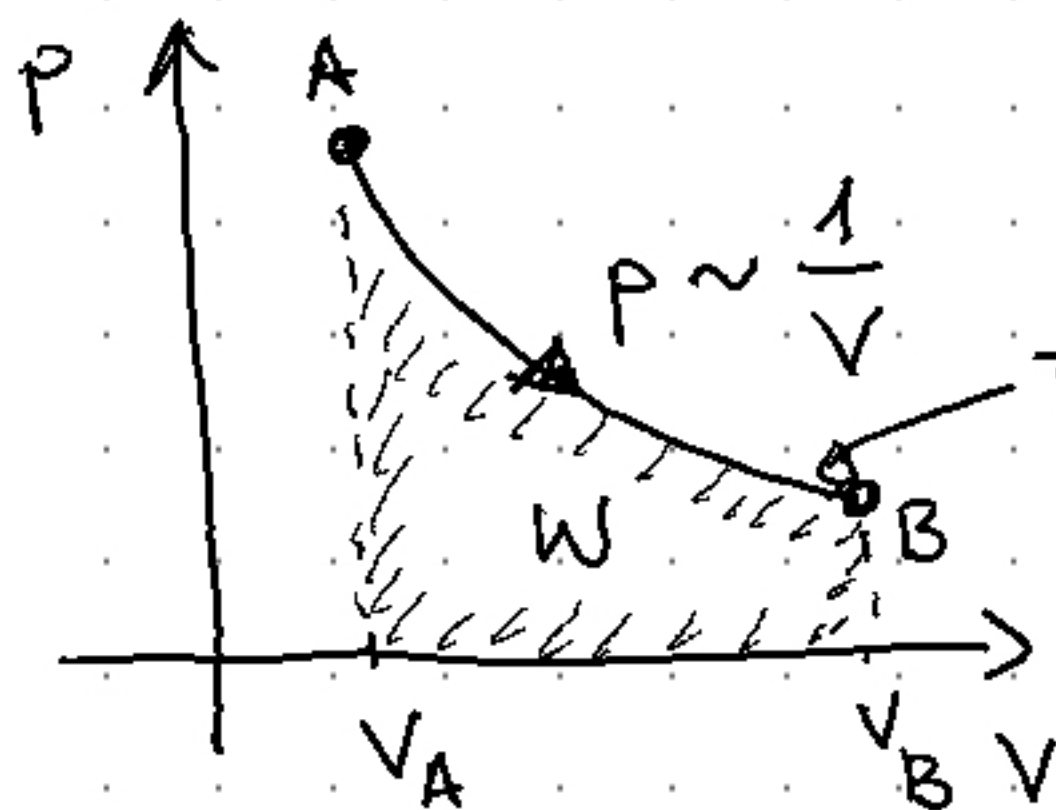
$$\frac{V}{T} = \left( \frac{nR}{p_0} \right) = \text{const}, \text{ lub } V \propto T$$

↑ stałe

relacja Mayera

- stosowane zawsze dla gazu doskonałego

- przemiana izotermiczna ( $T = \text{const}$ )



$$\Delta U = 0, \text{ bo } \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow W = -Q$$

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = \left\{ \begin{array}{l} pV = nRT \\ p(V) = \frac{nRT}{V} \end{array} \right\} =$$

$$= - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} =$$

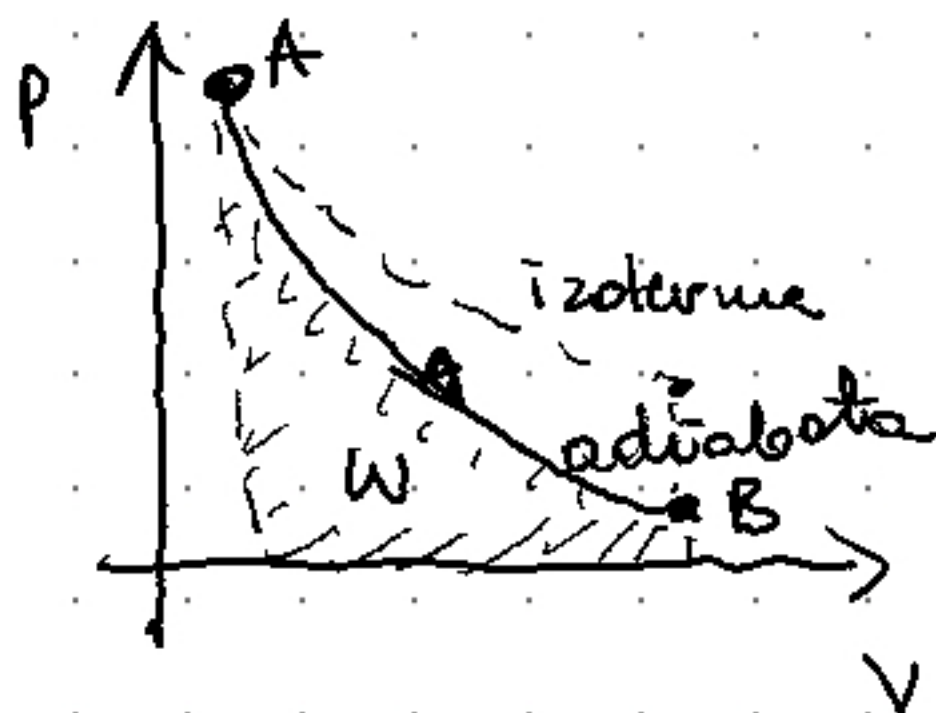
logarytm naturalny

$$= -nRT \left[ \ln(V_B) - \ln(V_A) \right] = -nRT \ln \left( \frac{V_A}{V_B} \right)$$

Równanie izotermy:  $pV = (nRT_0) = \text{const}$ ,

↑ stałe  
cykli  $p \propto 1/V$

- przemiana adiabetyczna ( $Q=0$ )



$$\Delta U|_{\text{adiabot}} = W = nC_V \Delta T$$

Konstanta  $c$  z integralnej przemiany adiabetycznej

wyprowadzimy równanie adiabaty:



I zasada termodynamiki w postaci matrych pmyrostów:

$$dU = dW + dQ$$

dla przemiany adiabatycznej  $dQ = 0$ , czyli

$$dU = n c_v dT = dW = -p dV, \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$n c_v dT = - \frac{nRT}{V} dV$$

Rozdzielamy zmiennne:

$$\frac{dT}{T} = - \frac{R}{c_v} \frac{dV}{V}$$

całkujemy to równanie:

$$\int \frac{dT}{T} = - \frac{R}{c_v} \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln T + C_1 = - \frac{R}{c_v} \ln V + C_2$$

$$\Rightarrow \ln T + \frac{R}{c_v} \ln V = C_1 + C_2 = \text{const}$$

$$\ln \left( T V^{R/c_v} \right) = \text{const}$$

logarytm jest funkcją monotoniczną, więc

gdy  $\ln(x) = \text{const} \Rightarrow x = \text{const}$ , czyli

$$T V^{R/c_v} = \text{const}$$

ponadto

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

Równanie adiabaty:

$$p V^{R/c_v + 1} = p V^{c_p/c_v} = p V^{\gamma} = \text{const}$$

$$\gamma = c_p/c_v > 1$$

- przemiany politropowe

Przemiana politropowa to taka w której ciepło właściwe jest stałe, tzn.

$$dQ = n C dT$$

↑ ciepło właściwe

Korzystając z integralnej wersji procesu politropowego możemy napisać I zasadę termodynamiki:

$$n c_v dT = dU = dQ + dW = n c dT - p dV$$

$$\Rightarrow n(c_v - c) dT = - \frac{nRT}{V} dV$$

Rozdzielamy zmienne:  $-\frac{R}{c_v - c} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

Całkujemy:  $-\frac{R}{c_v - c} \int \frac{dV}{V} = \int \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln\left(T V^{\frac{R}{c_v - c}}\right) = \text{const}$

a stąd analogicznie jak dla adiabaty:

równanie politropu  $p V^{\frac{R}{c_v - c} + 1} = p V^{\frac{c_p - c}{c_v - c}} = p V^\alpha = \text{const}$ ,

• gdy  $\alpha = 0$ , czyli  $C = c_p$

z tego równania mamy, że  $p = \text{const}$ ,  
czyli izobara.

$\alpha = \frac{c_p - c}{c_v - c}$   
↑ wykładnik politropu.

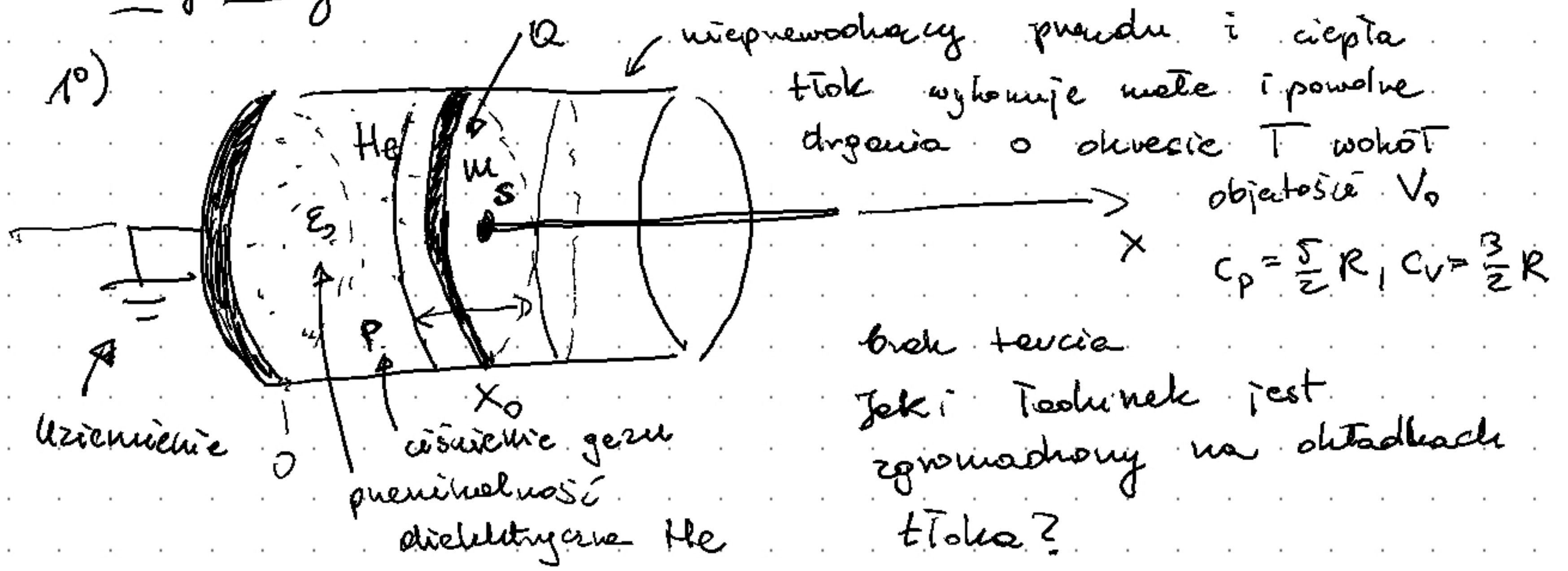
• gdy  $\alpha = +\infty$ , czyli  $C = c_v$ , wtedy  $V = \text{const}$ ,

czyli dostajemy izochorę

• gdy  $\alpha = \infty$ , czyli  $C = 0$ , mamy adiabatę.

• gdy  $\alpha = 1$ , czyli  $C$  - nieokreślone, wtedy mamy izotermę.

Przykłady:



- Ruch tłoka jest powolny i tłok nie przewodzi ciepła  $\rightarrow$  przemiana zachodząca w gazie jest adiabatyczna, czyli

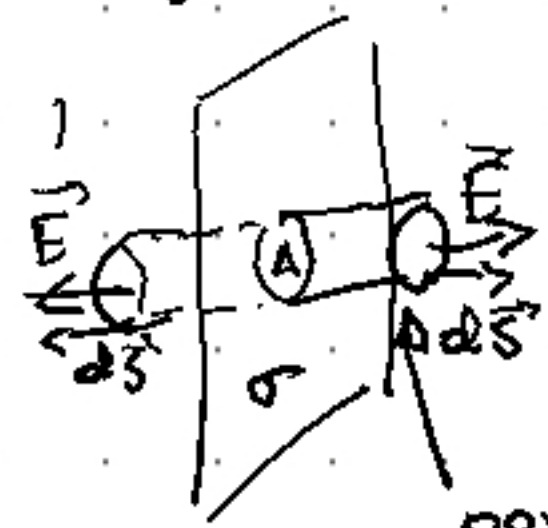
$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$$

- Siła działająca na tłok:

$$F = pS - \frac{Q\sigma}{2\epsilon_0} = pS - \frac{Q^2}{2S\epsilon_0} = (p - p_0)S$$

↑  
 pole elektryczne od płyty

$$F_{el} = QE$$



powierzchnia  
 Gaussa

z prawa Gaussa:

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = 2EA = \frac{\sigma A}{\epsilon_0}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0}$$

Z warunku równowagi mechanicznej:

$$F = 0 \Rightarrow p_0 = \frac{Q^2}{2S^2\epsilon_0}$$

$$V = Sx, V_0 = Sx_0$$

- Drganie sąz małe, więc

$$p - p_0 = \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma p_0 - p_0 = p_0 \left[ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\gamma} - 1 \right] = p_0 \left[ \left(\frac{x}{x_0}\right)^{-\gamma} - 1 \right] =$$

$$\uparrow \bar{P}_0 \left[ \left( 1 + \frac{\Delta x}{x_0} \right)^{-\kappa} - 1 \right] \approx \uparrow \bar{P}_0 \left[ 1 - \kappa \frac{\Delta x}{x_0} - 1 \right] = - \frac{\kappa \bar{P}_0}{x_0} \Delta x$$

$x = x_0 + \Delta x$   
 $\uparrow$  wydalenie z równowagi:

$$\frac{\Delta x}{x_0} = \varepsilon \ll 1, \text{ czyli}$$

rozwiemy w szereg Taylora (metoda drgań):

$$(1 + \varepsilon)^{-\kappa} = 1 - \kappa (1 + \varepsilon)^{-\kappa - 1} \Big|_{\varepsilon=0}^{\varepsilon+\dots}$$

czyli

$$F = - \frac{\kappa \bar{P}_0}{x_0} S \Delta x = - \frac{\kappa Q^2}{2S x_0 \varepsilon_0} \Delta x = - \frac{\kappa Q^2}{2V_0 \varepsilon_0} \Delta x$$

$\uparrow$   
 $P_0 = \frac{Q^2}{2S^2 \varepsilon_0}$

• z drugiej zasady dynamiki mamy:

$$m \ddot{\Delta x} = - \frac{\kappa Q^2}{2V_0 \varepsilon_0} \Delta x \Rightarrow \ddot{\Delta x} + \underbrace{\frac{\kappa Q^2}{2V_0 \varepsilon_0 m}}_{\omega_0^2} \Delta x = 0$$

$\uparrow$  drgania harmoniczne

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} = \frac{2\pi}{Q} \sqrt{\frac{2mV_0 \varepsilon_0}{\kappa}} = \frac{2\pi}{Q} \sqrt{\frac{6mV_0 \varepsilon_0}{5}}$$

$\uparrow$   
 $\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$

$$\Rightarrow Q = \frac{2\pi}{T} \sqrt{\frac{6mV_0 \varepsilon_0}{5}} \text{ - ładunek na powierzchni tła}$$

2°) Wymiana ciepła w procesie sprężania helu

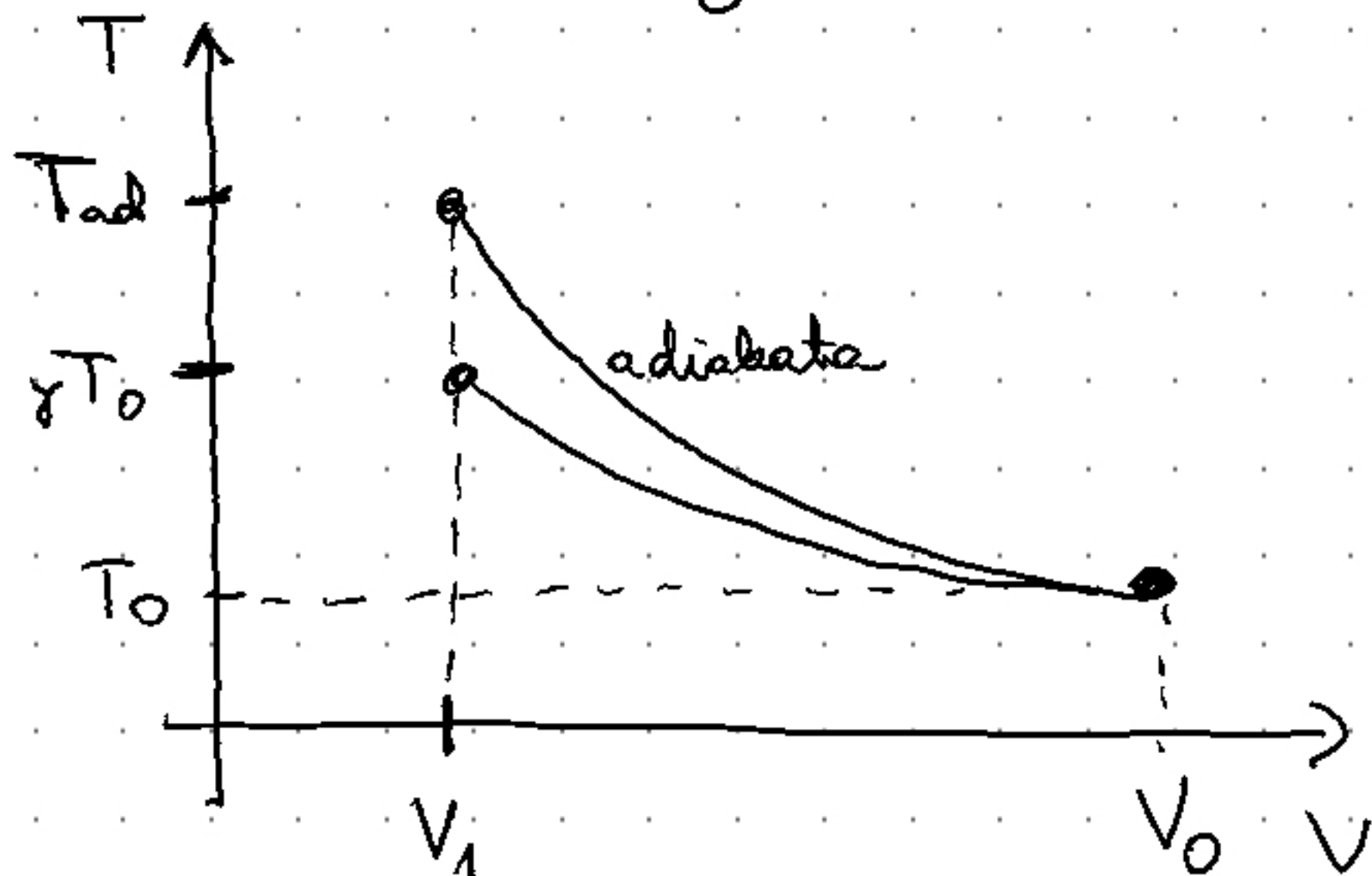
W pewnej przemianie 1 mol He zmienia temperaturę przy powolnym sprężaniu sąc dwukrotnie mniejsze od tych, które byłyby w przypadku sprężania adiabatycznego.

• zakładając, że He jest gazem doskonałym, oblicz Q

$$T_{\text{poc.}} = T_0, \quad T_{\text{konc.}} = \gamma T_0 \quad (\gamma > 1)$$

Gaz sprężony adiabatywnie nie wymienia ciepła z otoczeniem. Jeżeli więc temp. gazu wzrasta wolniej niż w procesie adiabatycznym, to gaz oddaje ciepło otoczeniu.

Q obliczamy z I zasady termodynamiki:



$$Q = \Delta U + \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV$$

$$\Delta T = T_{\text{końc}} - T_{\text{pocz}} = (\gamma - 1) T_0$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R (\gamma - 1) T_0$$

$\uparrow$   $n=1$        $\uparrow$   $C_V = \frac{3}{2} R$

Aby obliczyć całkę wyżej trzeba znaleźć  $p(V)$  i granice całkowania. Konystamy z warunków zadania:

$$\Delta T = (\gamma - 1) T_0 = \frac{1}{2} (T_{\text{ad}} - T_0) \Rightarrow T_{\text{końc}} = \frac{1}{2} (T_{\text{ad}} + T_0)$$

$\underbrace{\hspace{2cm}}_{\gamma T_0 - T_0}$

Konystamy z równania adiabaty:

$$T V^{\gamma-1} = \text{const} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T_{\text{ad}} V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_{\text{ad}} = T_0 \left( \frac{V_0}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_{\text{końc}} = \frac{1}{2} T_0 \left[ \frac{T_{\text{ad}}}{T_0} - 1 \right] = \frac{1}{2} T_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V_1} \right)^{\gamma-1} + 1 \right] = \gamma T_0 (\gamma)$$

$$\Rightarrow (2\gamma - 1) V_1^{\gamma-1} = V_0^{\gamma-1} \Rightarrow V_1 = V_0 (2\gamma - 1)^{1/(\gamma-1)}$$

Konystancja z równanie Clapeyrona:

$$pV = RT \Rightarrow p(V) = \frac{1}{2} RT_0 \left[ \frac{1}{V} + \frac{V_0^{\gamma-1}}{V^{\gamma}} \right]$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ z(x) : \\ T_{\text{nowe}} \rightarrow T \\ V_1 \rightarrow V \end{array} T = \frac{1}{2} T_0 \left[ 1 + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} \right]$$

$$\int_{V_0}^{V_1} p(V) dV = \frac{1}{2} RT_0 \left[ \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) + V_0^{\gamma-1} \left[ \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_0^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] \right]$$

$$= -\frac{3}{4} RT_0 \left[ \ln(2\gamma-1) + 2(\gamma-1) \right]$$

$$\uparrow V_1 = V_0 (2\gamma-1)^{1/(1-\gamma)}, \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

wynik  $Q = -\frac{3}{4} RT_0 \ln(2\gamma-1)$