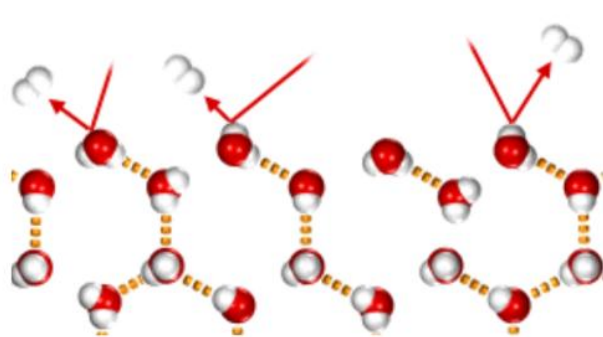
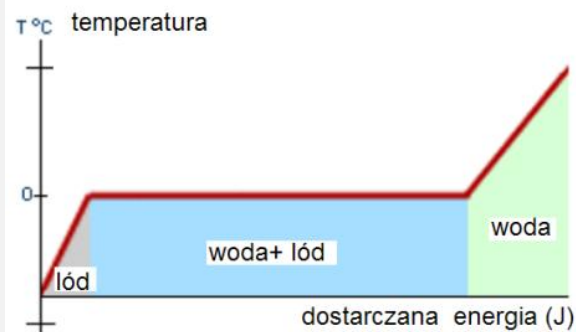


WSTĘP DO TERMODYNAMIKI

TERMODYNAMIKA I FIZYKA STATYSTYCZNA

Termodynamika zajmuje się właściwościami cieplnymi układów makroskopowych, zaniedbując mikroskopową budowę ciał tworzących układ.

Procesy termodynamiczne:
topnienie lodu,
parowanie wody,
skraplanie gazów,
rozszerzalność cieplna,
działanie silnika spalinowego



Gaz	Temperatura [K]
butan	275,5
propan	231
metan	111,4
tlen	90,18
argon	87,3
azot	77,3
wodór	20,268
hel	4,22

skroplenie tlenu: (1883)
Z. Wróblewski K. Olszewski

Żeby określić ściśle stan fizyczny układu zawierającego ogromną liczbę ($N_{Av} = 6 \cdot 10^{23}$ - liczba Avogadra) cząsteczek, należało by opisać stan każdej cząsteczki oddzielnie !!!

Metody statystyczne (oparte na rachunku prawdopodobieństwa) polegają na poszukiwaniu związku między wielkościami mikroskopowymi (dotyczącymi poszczególnych cząsteczek), a wielkościami makroskopowymi opisującymi cały układ.

Kinetyczna teoria gazów

Z doświadczenia wiemy, że:

$$pV = nRT$$

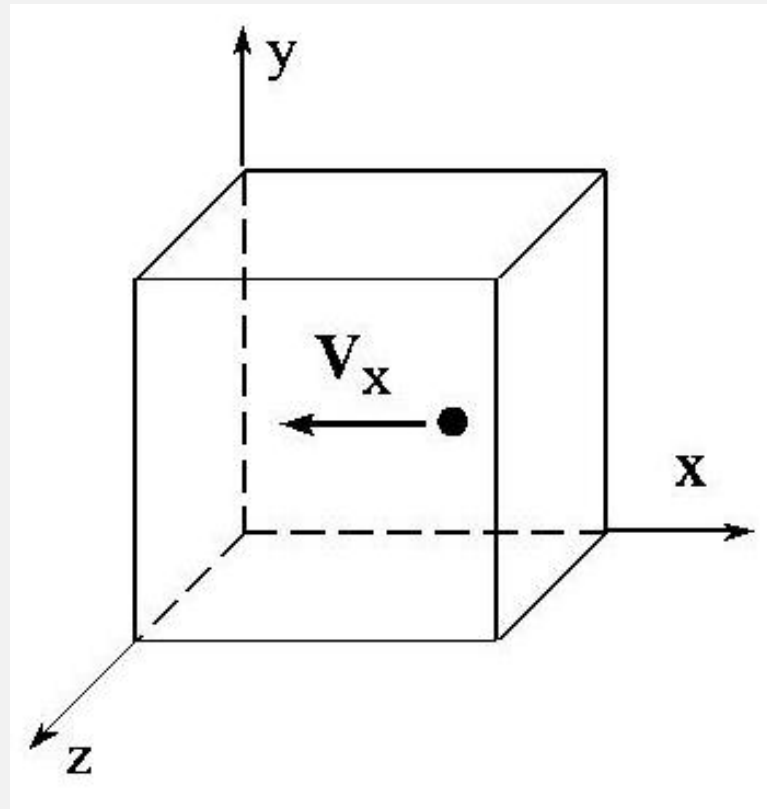
lub:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT$$

gdzie:

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

Obliczenie ciśnienia gazu



zmiana pędu:

$$\Delta p' = p_k' - p_p' = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

Siła:

$$F \cong \frac{\Delta p'}{\Delta t}$$

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}$$

$$\Delta p' = 2mv_x$$

$$F \cong \frac{\Delta p'}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{1}$$

Siła całkowita:

$$F_{\text{calk}} = \frac{m}{1} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2) = \frac{m}{1} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

Ciśnienie wywierane na ściankę:

$$p = \frac{F_{\text{calc}}}{l^2} = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

wprowadźmy średnią wartość v_x^2 :

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

$$p = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2}$$

lub:

$$p = n' m \overline{v_x^2} = \rho \overline{v_x^2}$$

gdzie: $n' = \frac{N}{V}$ *jest koncentracją cząsteczek*

Zauważmy, że:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

lub też:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

lub też:

$$p = \frac{1}{3} n' m \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

Zdefiniujmy średnią prędkość kwadratową cząsteczek gazu:

$$v_{\text{śr.kw.}} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

$$v_{\text{śr.kw.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

Kinetyczna interpretacja temperatury

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{M}{V} \overline{v^2}$$

$$\text{lub: } pV = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$$

$$pV = \frac{1}{3} n \mu \overline{v^2}$$

Przypomnijmy równanie gazu doskonałego

$$pV = nRT$$

Przyrównajmy prawe obu równań:

$$\frac{1}{3} \mu \overline{v^2} = RT$$

i pomnóżmy je przez $3/2$:

$$\frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT$$

lub:

$$\frac{1}{2} N_A m \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT$$

A zatem średnia energia kinetyczna cząsteczek jednego mola gazu wynosi:

$$\frac{3}{2} RT$$

Energia kinetyczna przypadająca na jedną cząsteczkę

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$$

gdzie: $k_B = \frac{R}{N_A}$

(stała Boltzmannna)

**Średnia energia kinetyczna cząsteczki
w temperaturze T wynosi :**

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej

Wartości użytych stałych fizycznych:

$R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$ - uniwersalna stała gazowa

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ cząsteczek/mol}$ - liczba Avogadro

$k_B = 1.3 \cdot 10^{-23} \text{ J/(K*cząsteczka)}$ - stała Boltzmannna

Zasada ekwipartycji energii:

Widzieliśmy powyżej, że średnia energia cząsteczki wynosi:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Zauważmy, że:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Z powodu symetrii:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

Średnia energia kinetyczna *cząsteczki* przypadająca *na jeden stopień swobody* (na jedną „składową ruchu”) wynosi:

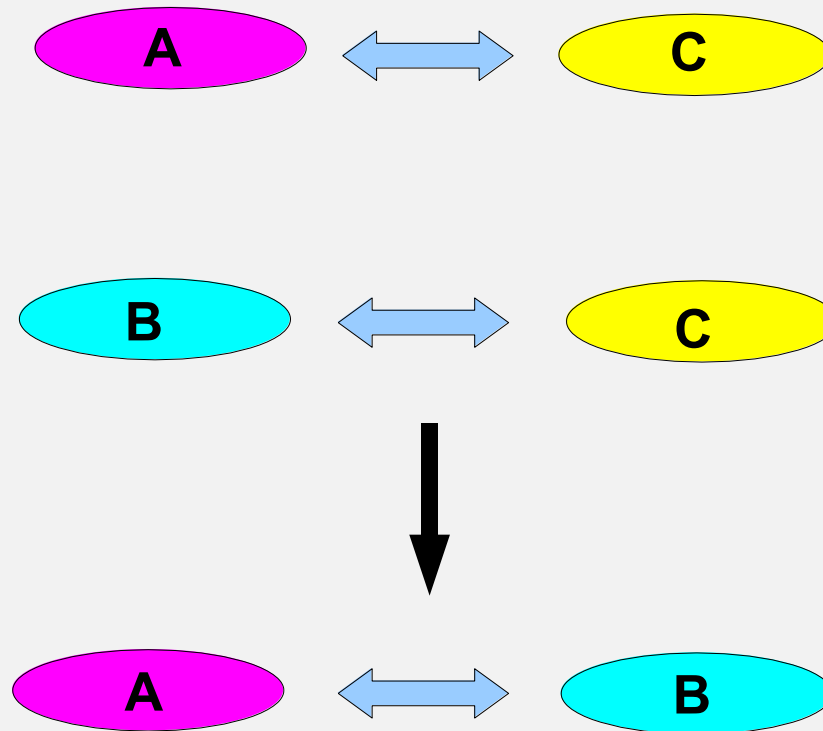
$$\overline{E_k} / (\text{cząsteczk a * stop.swob.}) = \frac{1}{2} k_B T$$

średnia energia kinetyczna *przypadająca na jeden mol substancji* oraz na jeden stopień swobody wynosi:

$$\overline{E_k} / (\text{mol} * \text{stop. swob.}) = \frac{1}{2} k_B T * N_A = \frac{1}{2} RT$$

Zerowa zasada termodynamiki

Jeśli układ A jest w równowadze termicznej z układem C, równocześnie układ B jest także w równowadze z C, to z tego wynika, że układy A i B będą również ze sobą w równowadze termicznej



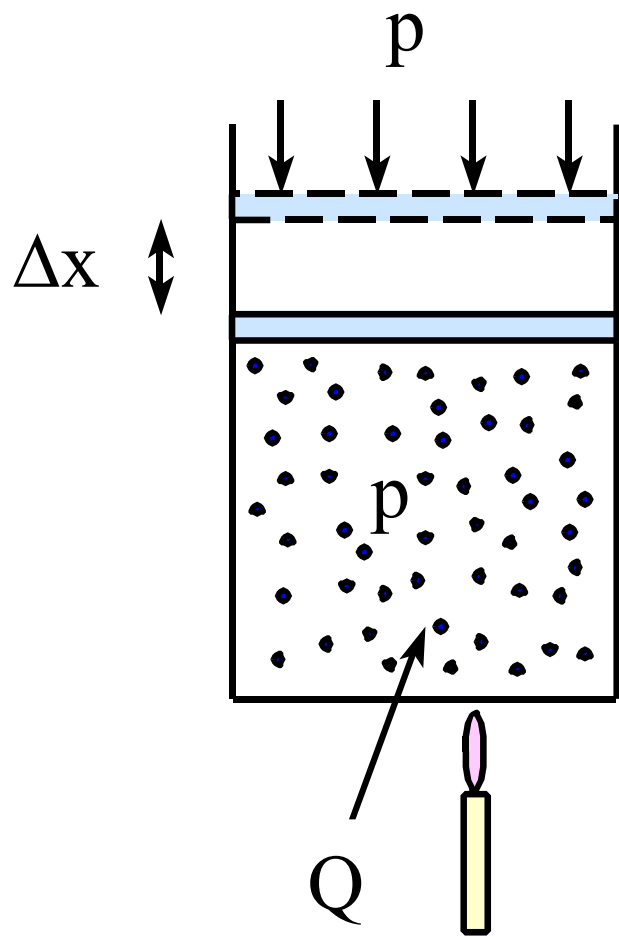
Istnieje pewna wielkość fizyczna, która jest równa dla układów A i B będących ze sobą w równowadze termicznej. **Jest nią temperatura.**

Zasada ta wskazuje jak możemy zmierzyć temperaturę (układem C może być termometr).

Odczytując wskazania termometru dla układów A i B wiemy czy będą one ze sobą w równowadze termicznej czy nie.

Zerowa zasada termodynamiki stwierdza także, że ciało w równowadze termodynamicznej ma wszędzie tę samą temperaturę.

Pierwsza zasada termodynamiki



$$W = F\Delta x = pS\Delta x = p\Delta V$$

$$Q = \Delta U + W$$

lub:

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

Energia wewnętrzna, U , gazu doskonałego jest energią kinetyczną jego cząsteczek:

$$U = \frac{3}{2} k_B T N = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Ciepło właściwe gazu doskonałego

Ciepło właściwe:

$$c = \frac{Q}{\Delta T M}$$

Molowe ciepło właściwe:

$$C = \frac{Q}{\Delta T n}$$

Ciepło właściwe przy stałej objętości: C_v

$\Delta V=0$ a zatem praca: $W=p\Delta V=0$

Z I zasady termodynamiki:

$$Q = \Delta U$$

Z definicji molowego ciepła właściwego:

$$Q = n C_v \Delta T$$

A zatem:

$$\Delta U = n C_V \Delta T \quad \leftarrow \text{Ważny rezultat !!!!}$$

Z definicji energii wewnętrznej gazu:

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

oraz:

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

Porównując, mamy:

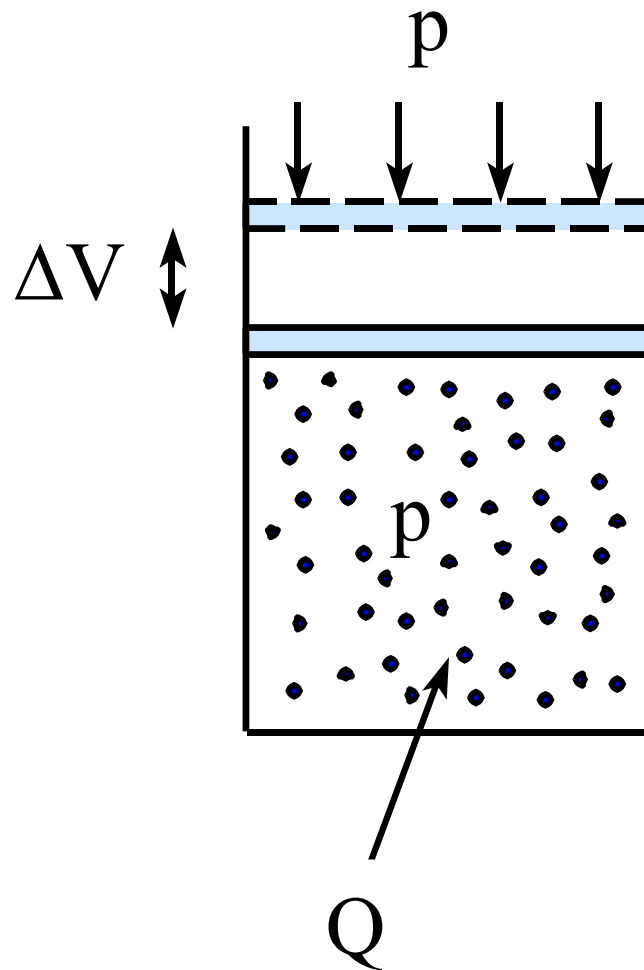
$$n C_V \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

Skąd:

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu: C_p

$p = \text{const}$



Zgodnie z I zasadą termodynamiki:

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

*) ciepło dostarczone w celu zwiększenia temperatury gazu o ΔT :

$$Q = n C_p \Delta T$$

**) przyrost energii wewnętrznej:

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

***) Wykonana praca:

$$p\Delta V = n R \Delta T$$

(Z równania gazu doskonałego: $pV=nRT$ przy $p=\text{const}$)

Podstawiając te trzy człony:

$$n C_p \Delta T = n C_v \Delta T + n R \Delta T$$

skąd:

$$C_p = C_v + R$$

dla gazu jednoatomowego (dla którego $C_v = 3/2 R$):

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

Dla gazu jednoatomowego:

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.66$$

Zasada ekwipartycji energii (c.d.)

Średnia energia kinetyczna cząsteczki w temperaturze T wynosi:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Cząsteczka miała $f=3$ stopnie swobody

Uogólnienie:

$$\overline{E_k} = f * \frac{1}{2} k_B T$$

f - jest liczbą stopni swobody ruchu cząsteczki

Podobnie, zamiast:

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

mamy:

$$C_V = \frac{f}{2}R$$

Zamiast:

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

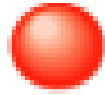
mamy:

$$C_p = \frac{(f + 2)}{2}R$$

$$U = \frac{f}{2}nRT$$

Przegląd:

Gaz jednoatomowy (f=3)



He

(a) He

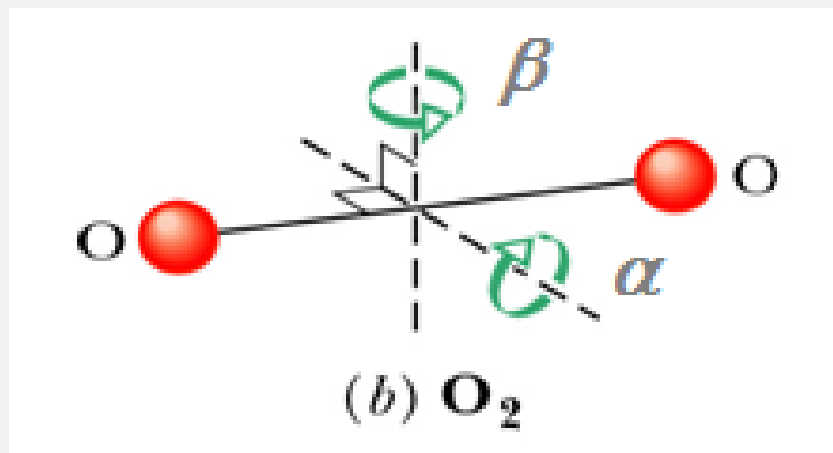
$$C_V = \frac{3}{2}R \quad \text{oraz} \quad C_p = \frac{5}{2}R$$

Stosunek obu ciepł właściwych:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

Gaz dwuatomowy ($f=5$)

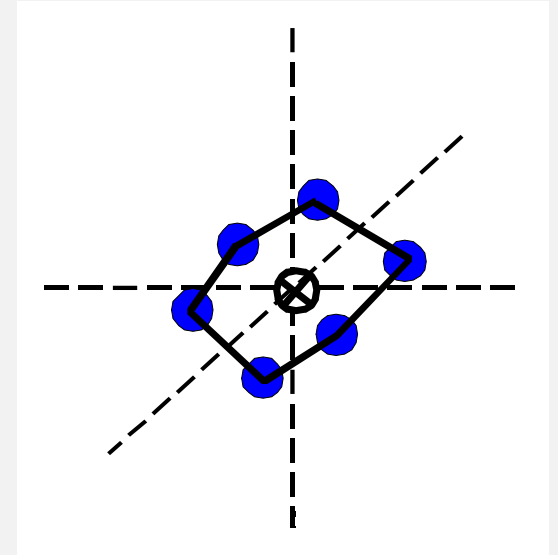
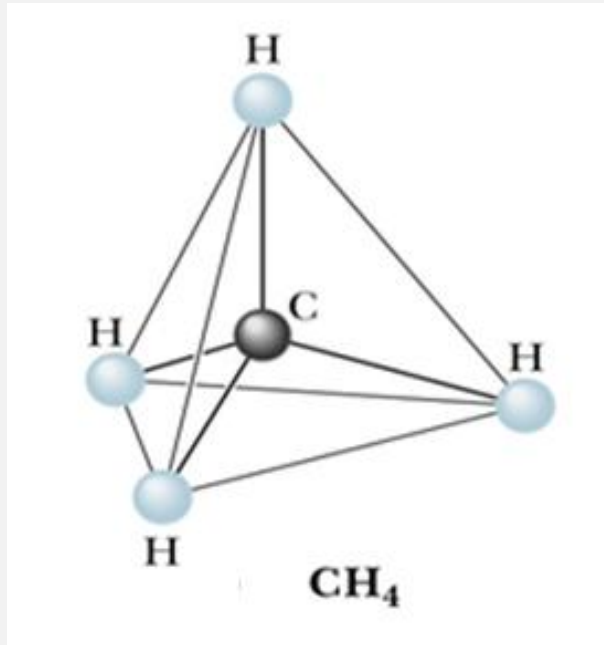


$$f=3+2=5$$

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad \text{oraz} \quad C_p = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

Gaz o cząsteczkach wieloatomowych ($f=6$)



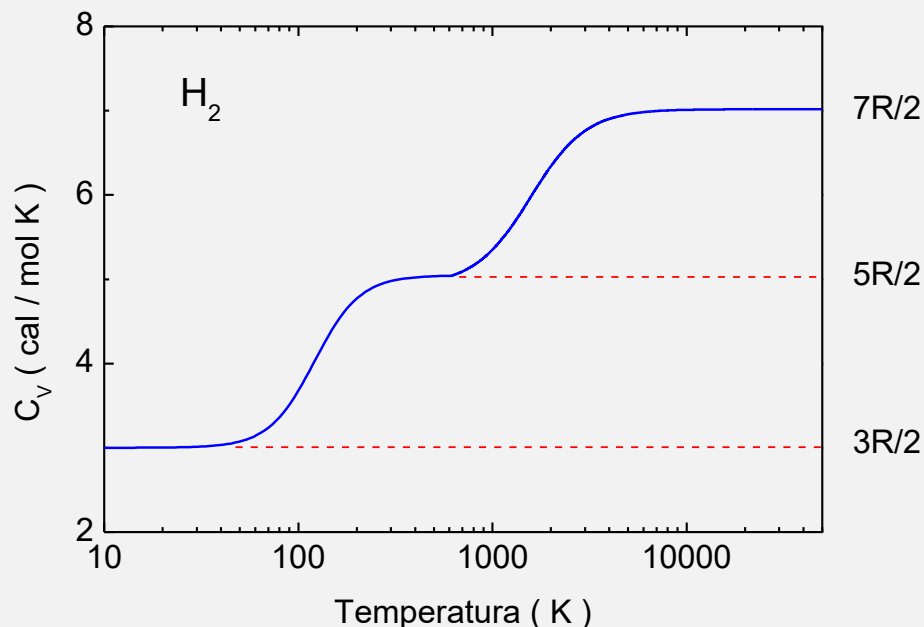
$$C_V = 3R$$

oraz

$$C_p = 4R$$

$$\gamma = \frac{4}{3}$$

Przykład: ciepło właściwe C_v dla wodoru (cząsteczka dwuatomowa H_2) w funkcji temperatury



7R/2
 *ruch postępowy + obrotowy + drgania
 (3 + 2 + 2 st. sw.)*

5R/2
 ruch postępowy + obrotowy (3 + 2 st. sw.)

3R/2
 tylko ruch postępowy (3 st. sw.)

Wytłumaczenie tych zjawisk – na gruncie mechaniki kwantowej.

Do wywołania rotacji jak i wzbudzenia drgań potrzeba pewnej minimalnej energii.

$$\overline{E_k} = \overline{E_{k.pos.}} + \overline{E_{k.obr.}} + \overline{E_{k.drg.}} + \overline{E_{pot.drg.}} = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{7}{2}kT$$

$$U = \frac{7}{2}nRT$$

$$C_v = \frac{7}{2}R$$

$$C_p = \frac{9}{2}R$$

Przemiany gazowe

Równanie stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

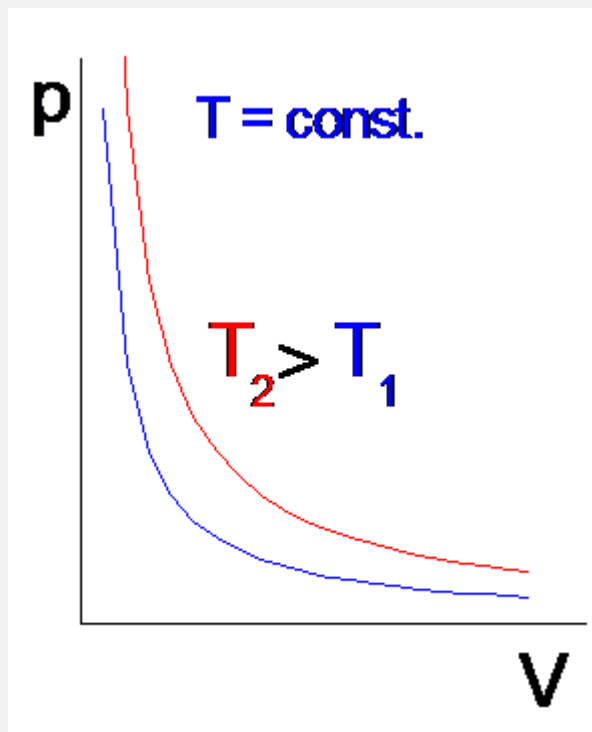
Trzy podstawowe przemiany gazowe:

- izotermiczna
- izobaryczna
- izochoryczna

Przemiana
izotermiczna:

$$T = \text{const}$$

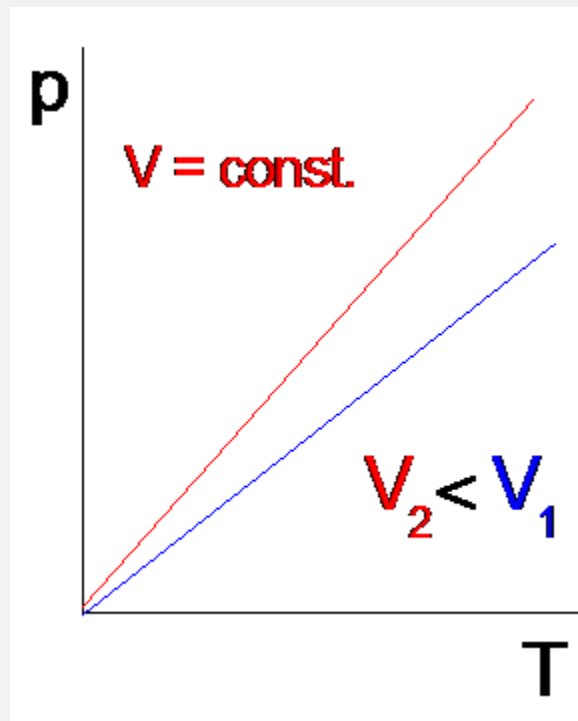
$$pV = \text{const}$$



Przemiana
izochoryczna

$$V = \text{const}$$

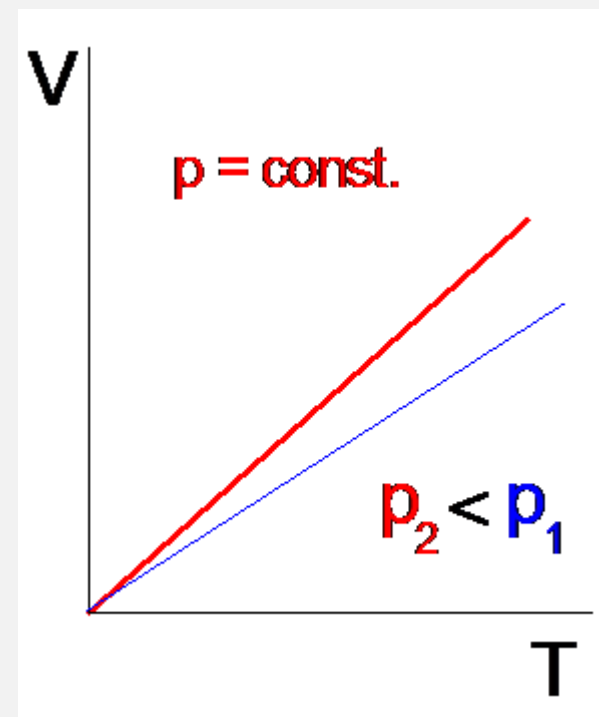
$$\frac{p}{T} = \text{const}$$



Przemiana
izobaryczna:

$$p = \text{const}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$



prawo Boyle'a-Mariotte'a $T = \text{const.}$;

prawo Charlesa $V = \text{const.}$;

prawo Gay-Lussaca $p = \text{const.}$

Przemiana adiabatyczna

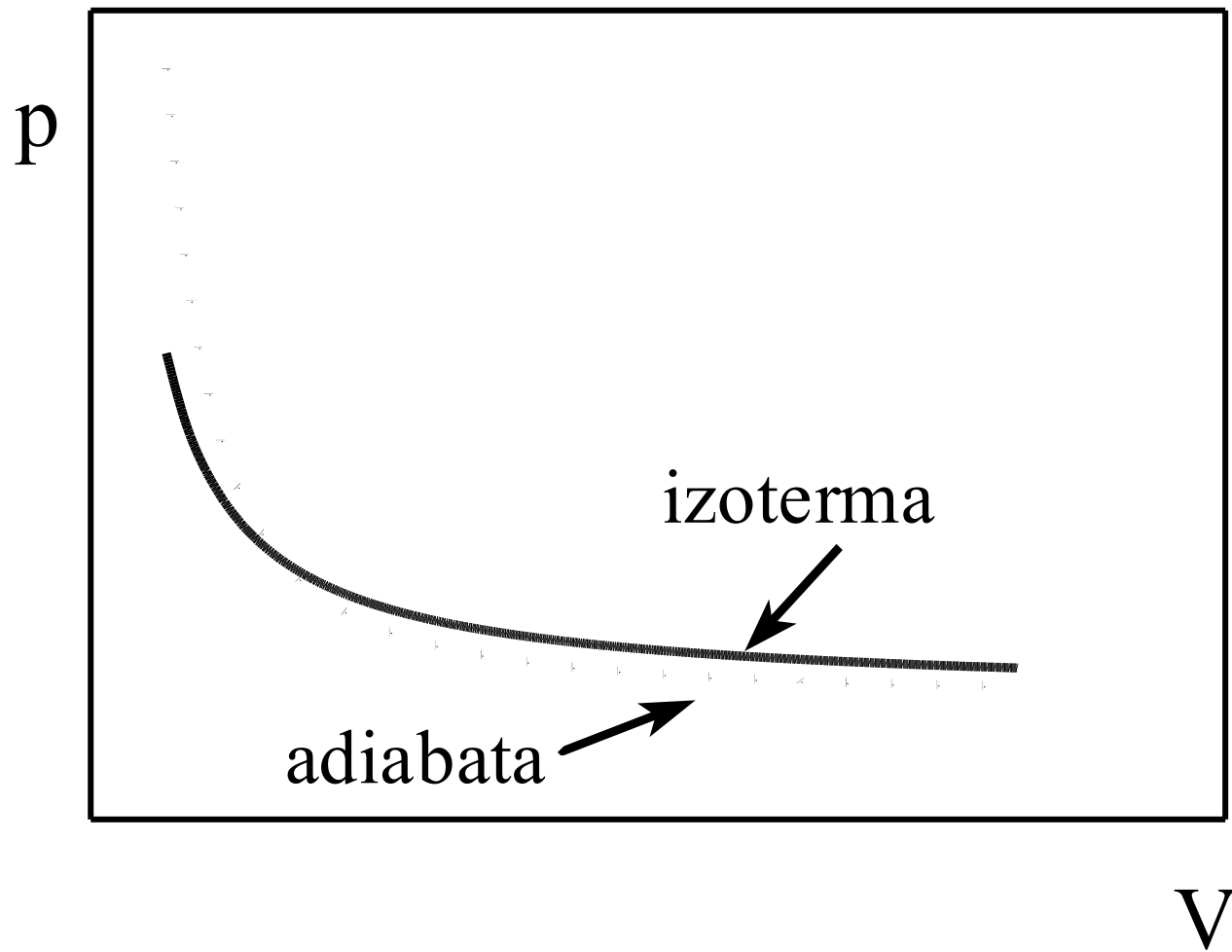
W przemianie adiabatycznej ciepło nie jest wymieniane między układem a otoczeniem

$$Q = 0$$

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

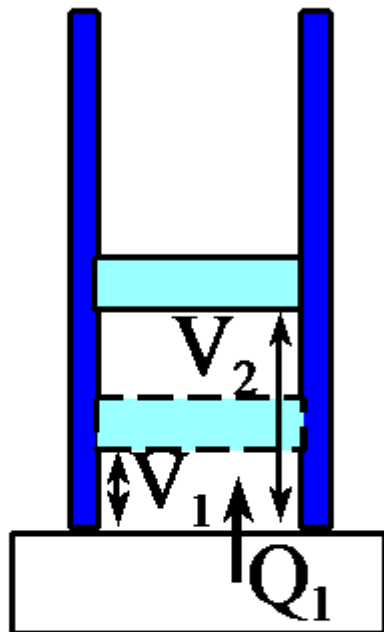
gdzie:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$



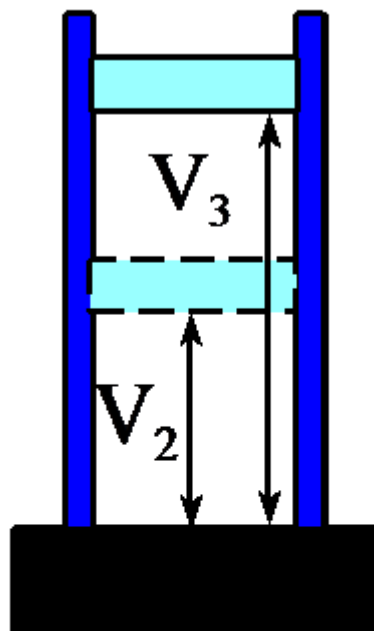
Druga zasada termodynamiki

Cykl Carnota

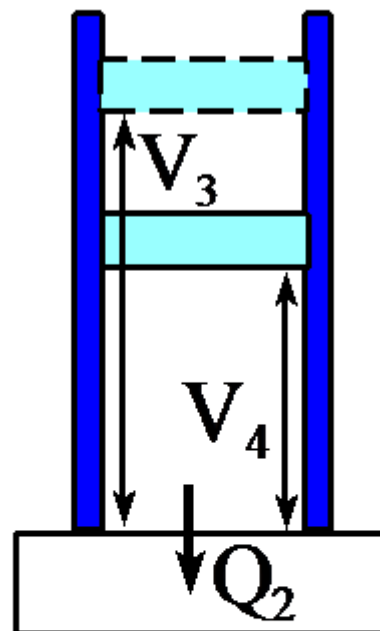


T_1

rozprez.
izoterm.
 $a \div b$

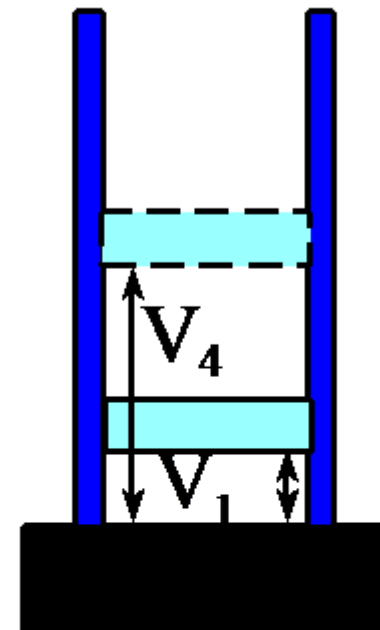


rozprez.
adiabat.
 $b \div c$

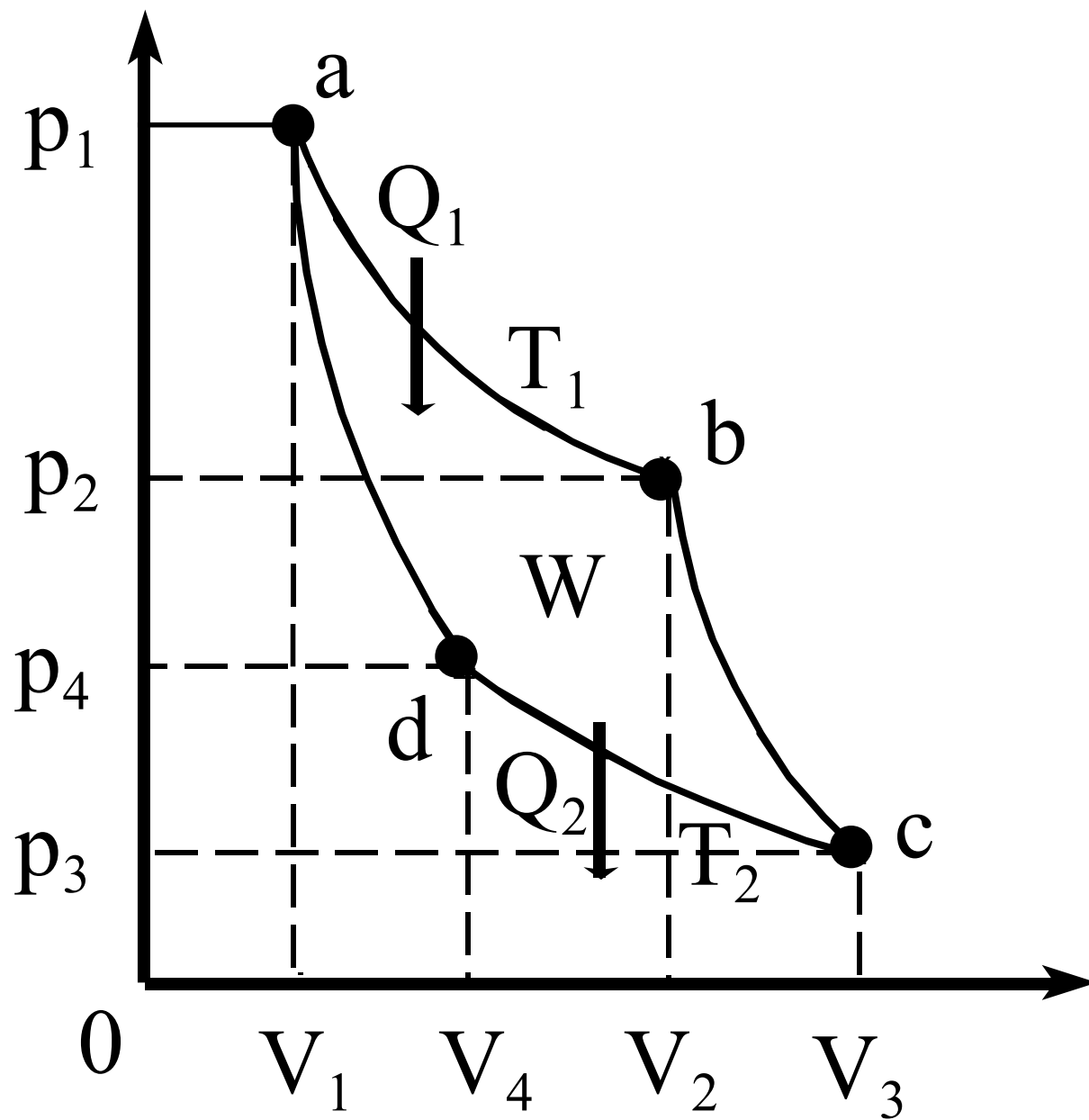


T_2

sprez.
izoterm.
 $c \div d$



sprez.
adiabat.
 $d \div a$



$$W = Q_1 - Q_2$$

Sprawność maszyny cieplnej:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Musimy wyliczyć: Q_2/Q_1

Rozważmy najpierw etap: $a \Rightarrow b$ (izotermiczne rozprężanie).

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$dW = p dV = \frac{nRT dV}{V}$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Teraz rozpatrzmy etap c $\Rightarrow$ d (izotermiczne sprężanie).
Temperatura wynosi $T=T_2$

$$Q_2 = -W_2 = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad **$$

Biorąc iloraz */** :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}} \quad ***$$

Napiszmy równania opisujące procesy izotermiczne $a \Rightarrow b$ i $c \Rightarrow d$:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$p_3 V_3 = p_4 V_4$$

Podobnie, napiszmy równania adiabat dla etapów $b \Rightarrow c$ i $d \Rightarrow a$:

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

Pomnóżmy cztery ostatnie równania stronami:

$$p_1 V_1 p_3 V_3 p_2 V_2^\gamma p_4 V_4^\gamma = p_2 V_2 p_4 V_4 p_3 V_3^\gamma p_1 V_1^\gamma$$

Po uproszczeniu i uporządkowaniu:

$$(V_2 V_4)^{\gamma-1} = (V_1 V_3)^{\gamma-1}$$

skąd:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Wstawiając ostatni rezultat do Równ.*** :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}$$

otrzymujemy bardzo prosty wynik na Q_1/Q_2 :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Rozpatrując równania kolejnych przemian w cyklu otrzymuje się:

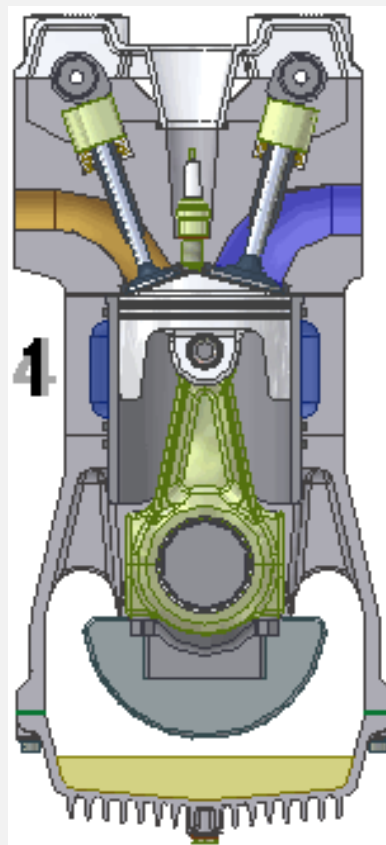
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Silniki spalinowe:

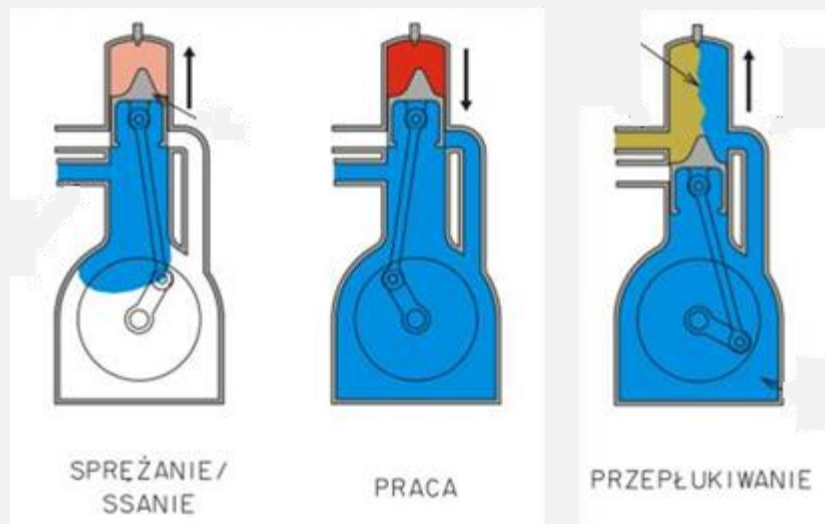
Silnik czterosuwowy



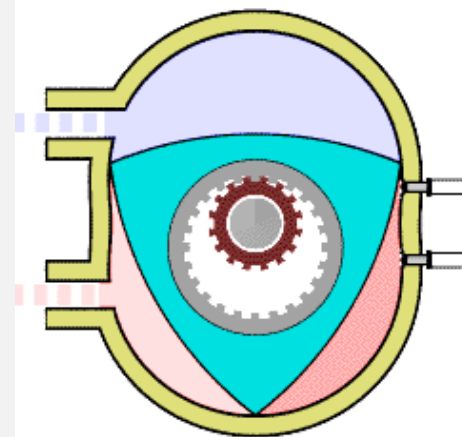
Animacja prezentująca pracę silnika dwufazowego:

<https://www.youtube.com/watch?v=7CDYcl9Ac4A>

Silnik dwusuwowy



Silnik Wankla



Równoważne sformułowania drugiej zasady termodynamiki:

1. Ciepło można zamienić na pracę z wydajnością nie większą niż:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

2. Nie można przenieść ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego bez wykonania pracy.

3. Poznamy jeszcze jedno, równoważne sformułowanie przy użyciu pojęcia entropii.

Entropia

Poszukujemy funkcji opisującej stopień
nieuporządkowania układu

Statystyczna definicja entropii:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Trzy cząsteczki w naczyniu:

1,2,3		
-------	--	--

		1,2,3
--	--	-------

1		2,3
---	--	-----

2,3		1
-----	--	---

2		1,3
---	--	-----

1,3		2
-----	--	---

3		1,2
---	--	-----

1,2		3
-----	--	---

dwa stany elementarne: L i P

$$\Omega_{(L=3)} = 1$$

$$\Omega_0 = 8$$

$$p_{(L=3)} = \frac{\Omega_{(L=3)}}{\Omega_0} = \frac{1}{8}$$

$$p_{(L=1;2)} = \frac{\Omega_{(L=1;2)}}{\Omega_0} = \frac{6}{8} = \frac{3}{4}$$

1,2,3		
-------	--	--

		1,2,3
--	--	-------

1		2,3
---	--	-----

2,3		1
-----	--	---

2		1,3
---	--	-----

1,3		2
-----	--	---

3		1,2
---	--	-----

1,2		3
-----	--	---

$$p = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

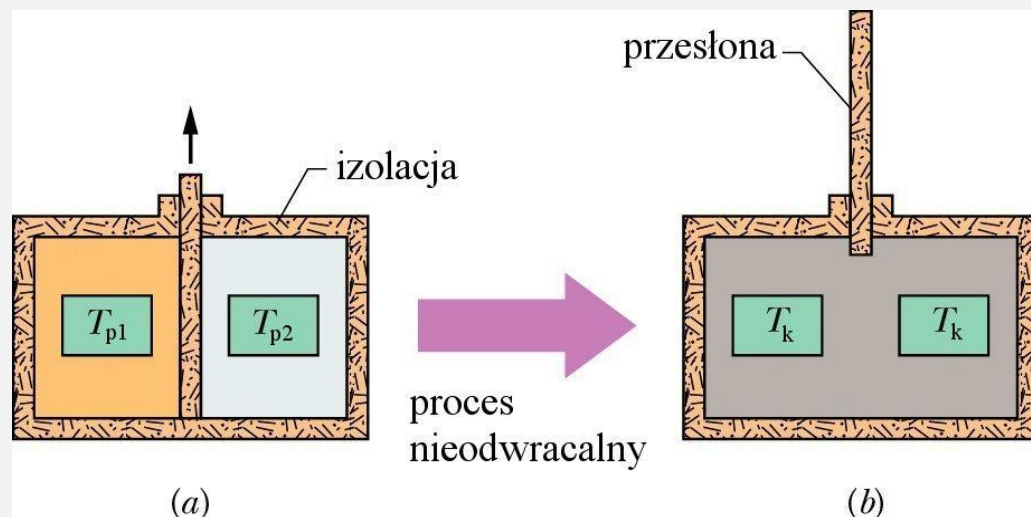
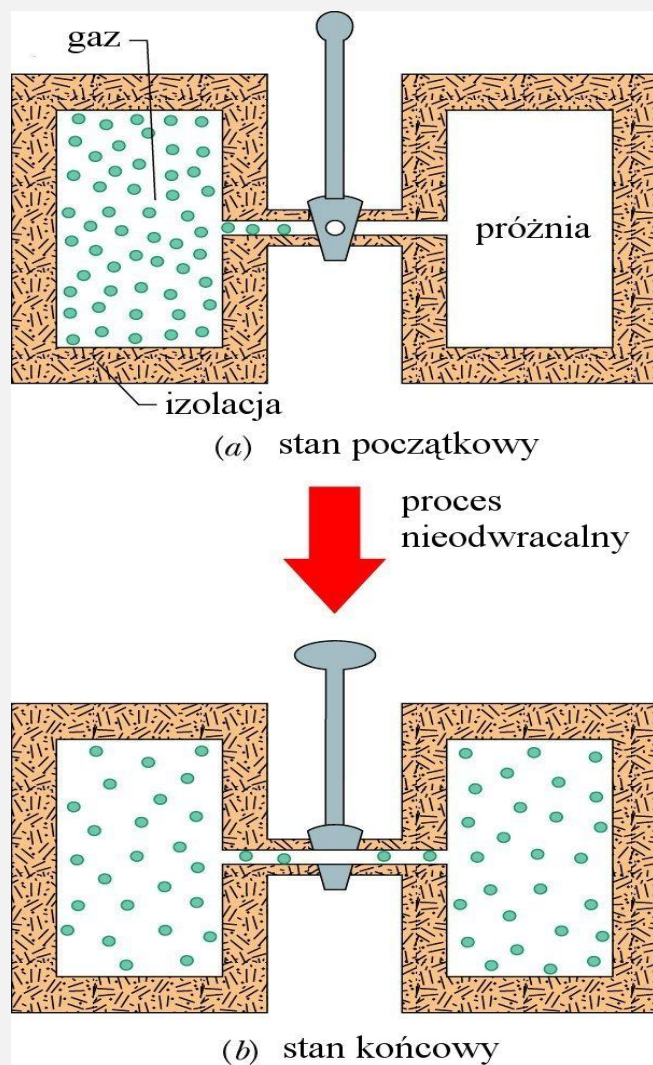
$$\Omega_{(L=1;2)} > \Omega_{(L=3)}$$

$$\Rightarrow S \uparrow$$

W układzie izolowanym wszystkie procesy zachodzą samorzutnie w kierunku wzrostu entropii

W procesie nieodwracalnym entropia rośnie

Przykład procesów nieodwracalnych



Zmiana entropii przez pobranie ciepła

Wykazuje się, że zmiana entropii (makroskopowo):

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

lub:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

DWA PRZYKŁADY

Silnik cieplny

(w idealnym cyklu Carnota)

Z cyklu Carnota:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

lub:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(uwzględniając znak ciepła)

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

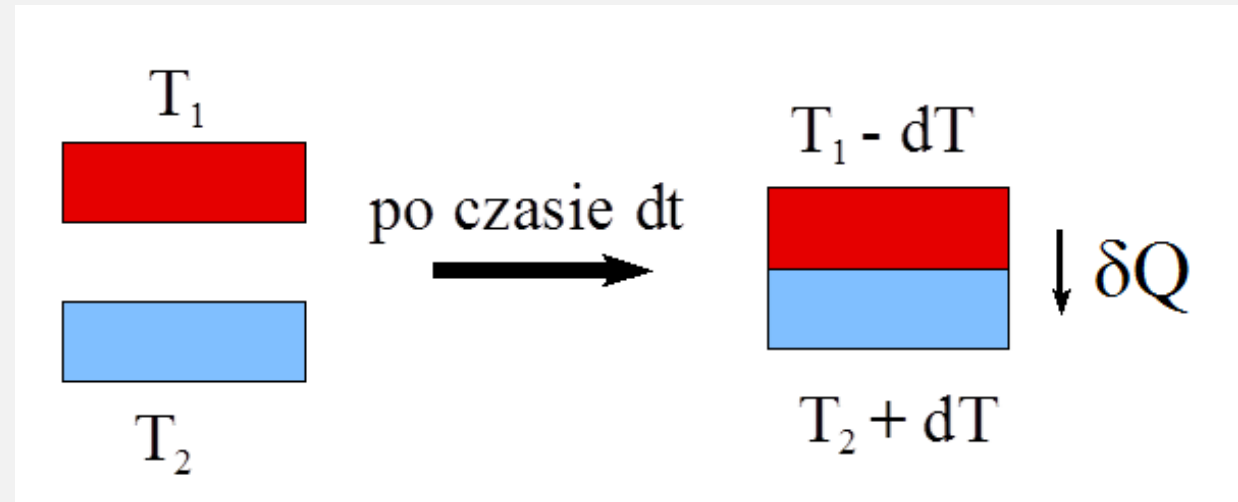
→ **Proces odwracalny**

Sumaryczna zmiana entropii podczas całego zamkniętego cyklu odwracalnego:

$$\Delta S = 0$$

Spontaniczne wyrównywanie temperatur

$$T_1 > T_2$$



$$\delta Q = mc dT$$

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1} = -\frac{mc dT}{T_1}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{mc dT}{T_2}$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = mc dT \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

A zatem:

$$dS > 0$$

oraz

$$\Delta S > 0$$

→ *Proces nieodwracalny*

Równoważne sformułowanie II zasady termodynamiki

W układzie izolowanym entropia nie maleje: $\Delta S \geq 0$

III zasada termodynamiki

gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego
to entropia dąży do zera:

(gdy $T \rightarrow 0$ to $S \rightarrow 0$)

Zgodnie ze statystyczną definicją entropii: $S = k_B \ln \Omega$

gdy $T=0$ to $\Omega=1$ (czyli: $S=0$)

(stan podstawowy)