

# Podstawy fizyki – sezon 1

## **X. Elementy termodynamiki**

Agnieszka Obłąkowska-Mucha

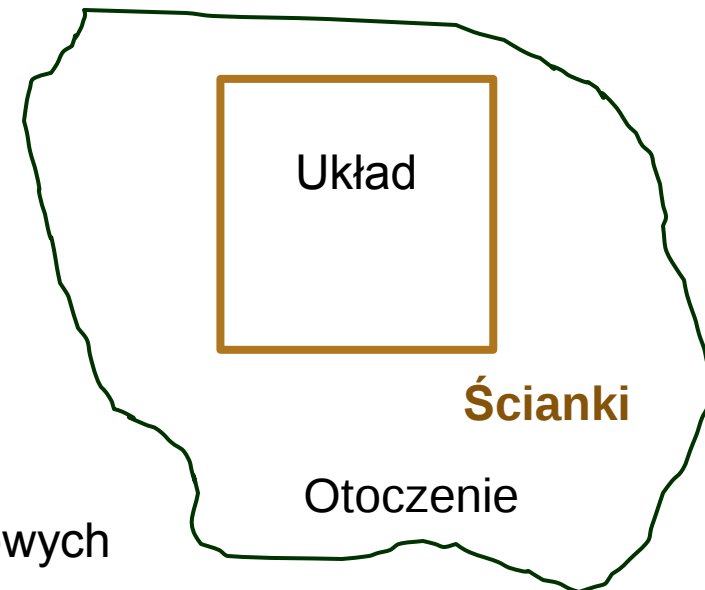
AGH, WFliS, Katedra Oddziaływań i Detekcji Cząstek,  
D11, pok. 111

[amucha@agh.edu.pl](mailto:amucha@agh.edu.pl)

<http://home.agh.edu.pl/~amucha>

# Temodynamika

- ▶ Termodynamika to **nauka o energii**.
- ▶ Dział fizyki zajmujący się badaniem efektów energetycznych związanych z wszelkimi rodzajami przemian fizycznych i chemicznych, które wpływają na **zmianę energii wewnętrznej** układów.
- ▶ Termodynamika zajmuje się nie tylko przemianami cieplnymi, lecz także efektami energetycznymi reakcji chemicznych i przemianami fazowymi.
- ▶ Różne podejścia do temodynamiki:
  - **termodynamika klasyczna**
  - termodynamika kwantowa
  - **termodynamika statystyczna**
  - termodynamika techniczna
  - termodynamika chemiczna
  - termodynamika procesów nierównowagowych



# Czym zajmuje się termodynamika?

Termodynamika opisuje układy składające się z bardzo dużej liczby bardzo małych cząstek



obserwacja po dłuższym czasie,  
średnie prędkości, siły, energie  
cząstek

**parametry stanu,  
makroskopowe:**  
 **$p, V, T$**

**funkcje stanu: energia  
wewnętrzna, entropia,  
potencjały termodynamiczne**

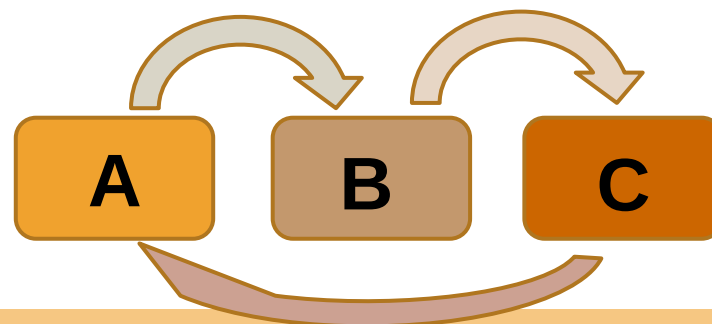
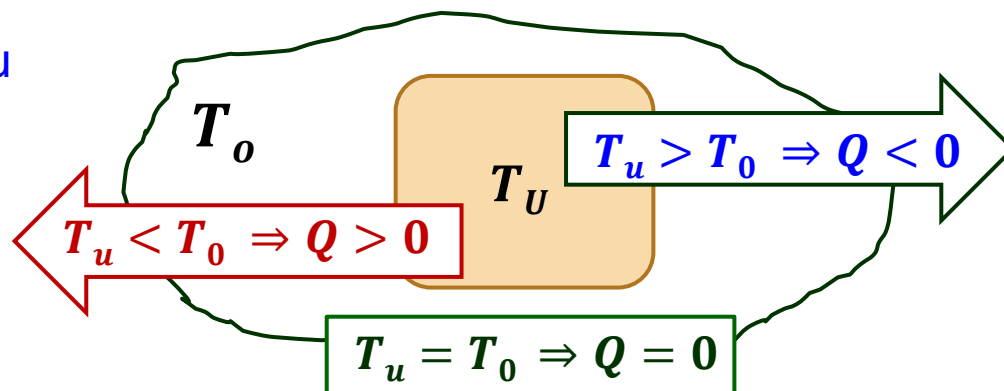
# Energia wewnętrzna

- ▶ Termodynamika opisuje układy składające się z **bardzo wielu ciał** (atomów i cząsteczek) - 1 mol substancji zawiera  $6.02 \times 10^{23}$  atomów.
- ▶ **Stan równowagi termodynamicznej** – stan układu, którego parametry nie zależą od czasu i nie ma żadnych przepływów.
- ▶ Parametry układu – **objętość, ciśnienie, temperatura, liczba cząsteczek, energia wewnętrzna, entropia, entalpia**
- ▶ **Energia wewnętrzna** ( $U$ ,  $E_w$ ) - suma **energii kinetycznej i potencjalnej** cząsteczek (suma energii oddziaływań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych układu oraz energii ruchu cieplnego cząsteczek)
- ▶  $E_w$  wzrasta wraz z temperaturą.
- ▶  $E_w$  to nie jest ciepło!
  - Ciepło przechodzi z ciała cieplejszego do chłodniejszego.
  - Ciepło nie jest energią, jaką ciało posiada, lecz energią przechodzącą z jednego ciała do innego.
  - Ciało nie posiada ciepła, tylko energię wewnętrzną!

# Temperatura

Temperatura jest miarą przepływu ciepła.

Jeśli dwa ciała mają tę samą temperaturę, to w bezpośrednim kontakcie nie przekazują sobie ciepła, gdy mają różną temperaturę, to następuje przekazywanie ciepła z ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej, aż do wyrównania się temperatur obu ciał.

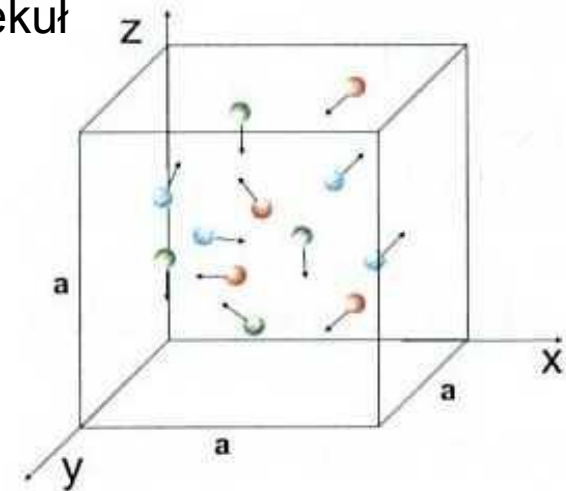


## Zerowa zasada termodynamiki:

Jeśli układ A jest w równowadze termodynamicznej z układem B, a układ B jest w równowadze termodynamicznej z układem C, to układ A jest także w równowadze z układem C.

# Kinetyczna teoria gazów - wprowadzenie

- ▶ Zmienne opisujące stan układu nazywamy **parametrami stanu** - ciśnienie, objętość i temperaturę ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ )
- ▶ **Funkcje stanu** są dowolne funkcje, których zmiennymi są parametry stanu.
- ▶ Funkcja stanu wiążąca wszystkie parametry stanu, za pomocą których układ jest opisany, nosi nazwę **równania stanu**.
- ▶ Wszystkie parametry makroskopowe (ciśnienie, objętość, temperatura) są wynikiem ruchu i oddziaływania cząsteczek i atomów gazu.
- ▶ **Kinetyczna teoria gazów** – opis gazu z poziomu molekuł
  - Ciśnienie jest wynikiem siły działającej na ścianki ze strony bombardujących cząsteczek.
  - Temperatura zależy od prędkości cząsteczek.



# Kinetyczna teoria gazu doskonałego

- ▶ Cząsteczki **gazu doskonałego** traktujemy jako **punkty materialne** (objętość cząsteczek gazu jest o wiele mniejsza niż objętość zajmowana przez gaz i dlatego z dobrym przybliżeniem przyjmujemy, że ich objętość jest równa zeru);
- ▶ W gazie doskonałym **zderzenia** z innymi cząsteczkami oraz ze ściankami naczynia są **sprężyste** i dlatego **całkowita energia** cząsteczek jest równa ich **energii kinetycznej**; energia potencjalna jest stale równa zeru (nie ma przyciągania ani odpychania pomiędzy cząsteczkami).
- ▶ Jako gazy doskonałe uważać można gazy rzeczywiste o stosunkowo małej gęstości – cząsteczki znajdują się daleko od siebie

# Kinetyczna teoria gazu doskonałego - ciśnienie

- ▶ Model: cząsteczka gazu porusza się w naczyniu, zderza się ze ściankami, przekazując im pęd.
- ▶ **Średnia siła** dla  $N$  cząstek uderzających wzdłuż osi  $x$ :

$$F = N \frac{m \overline{v_x^2}}{L}$$

a ciśnienie:

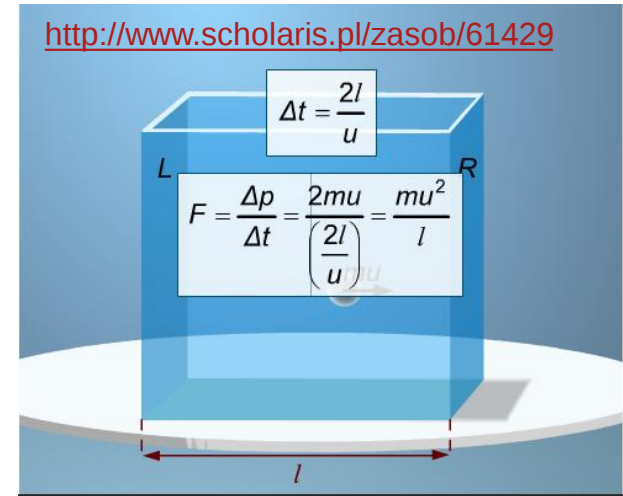
$$p = N \frac{m \overline{v_x^2}}{SL} = N \frac{m \overline{v_x^2}}{V}$$

Cząsteczki wykonują ruch chaotyczny – żaden kierunek nie jest wyróżniony, zatem:

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

$$pV = N m \frac{\overline{v^2}}{3}$$

iloczyn ciśnienia i objętości jest stały i zależy od **średniej kwadratowej prędkości cząsteczek**



# Kinetyczna teoria gazu doskonałego - temperatura

- ▶ Temperaturę bezwzględną definiujemy jako wielkość wprost proporcjonalną do **średniej energii kinetycznej** cząsteczek.

$$T = \left( \frac{2}{3k} \right) \frac{m \overline{v^2}}{2}$$

z poprzedniego slajdu:  $pV = N m \frac{\overline{v^2}}{3}$

$$pV = NkT$$

$$R = kN_A$$

$$pV = nRT$$

## Równanie stanu gazu doskonałego

- ▶ Prawo Boyle'a-Mariotte'a – w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości danej masy gazu jest stały  $pV = \text{const}$ .
- ▶ Prawo Charlesa - przy stałej objętości gazu stosunek ciśnienia i temperatury danej masy gazu jest stały  $p/T = \text{const}$ .
- ▶ Prawo Gay-Lussaca - dla stałego ciśnienia stosunek objętości do temperatury danej masy gazu jest stały  $V/T = \text{const}$ .

# Energia kinetyczna

- **Średnia** energia kinetyczna:  $E_{k \text{ } \overline{sr}} = \frac{m \overline{v^2}}{2}$

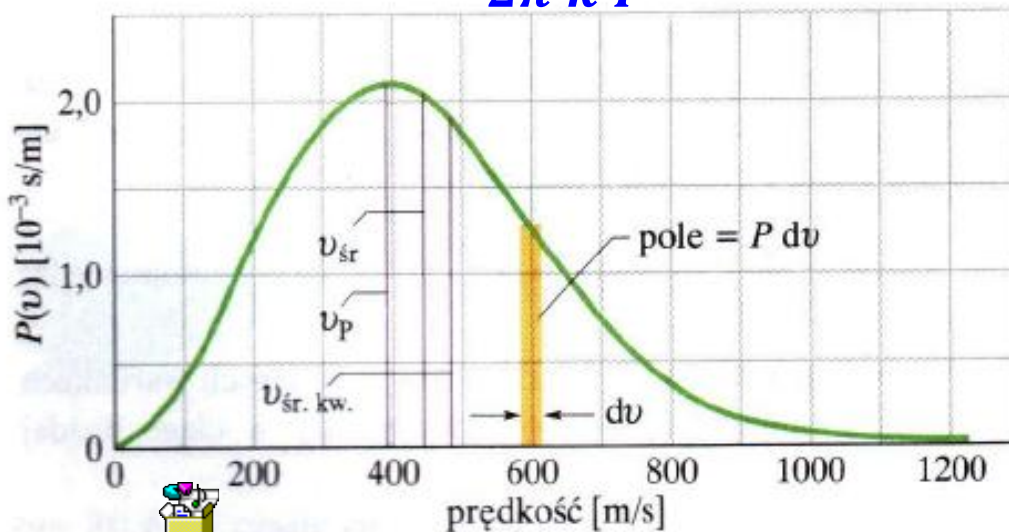
Z równania gazu:  $E_{k \text{ } \overline{sr}} = \frac{3}{2} kT$

- W danej temperaturze wszystkie cząsteczki gazu doskonałego (niezależnie od masy) mają taką samą **ŚREDNIĄ** energię kinetyczną i **średnią prędkość** kwadratową. Jest to wielkość średnia, co oznacza, że poszczególne cząsteczki mają różne prędkości.
- **Średnia prędkość kwadratowa** charakteryzuje zbiór cząsteczek. Jaki jest faktyczny **ROZKŁAD prędkości** cząsteczek gazu doskonałego (odnośnik do zarobków ;-)?

# Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek (\*)

- James Clark Maxwell (1852) – policzył jaka liczba cząstek ma w danej temperaturze pewną prędkość. Ściślej – podał **rozkład liczby cząstek  $dn$**  z całej populacji  $N$  cząstek w objętości  $V$ , które w danej temperaturze mają prędkość w przedziale od  $v$  do  $v + dv$

$$N(v) = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

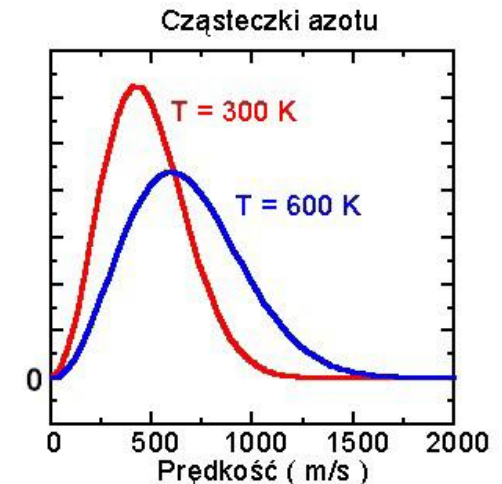


C:\WKŁADY

IMIR\_2013-14\maxwell.exe

<http://www.ftj.agh.edu.pl/~kakol/efizyka/>

Maksimum przesunęło się ze wzrostem temperatury – przy ogrzewaniu gazu udział cząstek z mniejszymi prędkościami maleje



# Zasada ekwipartycji energii

- ▶ Prawo równomiernego rozkładu energii między stopnie swobody – na każdy stopień swobody cząsteczki średnio przypada jednakowa energia, równa  $\frac{1}{2}kT$ . Jeśli jest  $i$  stopnie swobody-  $\bar{E} = \frac{i}{2} kT$
- ▶ Liczba stopni swobody ciała – najmniejsza liczba współrzędnych niezależnych koniecznych, aby jednoznacznie określić położenie ciała w przestrzeni, np.

- cząsteczki jednoatomowe – trzy stopnie swobody  $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$
- cząsteczki dwuatomowe – pięć stopni swobody- trzy współrzędne jednego atomu i dwie (a nie trzy!) współrzędne określające położenie drugiego atomu względem pierwszego.
- gdy cząsteczka ma ma pewną strukturę wewnętrzną, to może wirować i drgać - dwuatomowa cząsteczka w kształcie hantli może się obracać

$$\bar{E} = Ek_{post} + Ek_{obr} = \frac{3}{2}NkT + \frac{2}{2}NkT = \frac{5}{2}NkT$$

jest to energia związana ze strukturą gazu (wewnętrzna?)

# Energia wewnętrzna

- ▶ W gazie doskonałym nie ma oddziaływań między cząsteczkami, czyli energia potencjalna wynosi zero.
- ▶ Energia wewnętrzna jest to zatem suma energii kinetycznych wszystkich cząstek gazu:  $U = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{1}{2} R T$
- ▶ Energia wewnętrzna zależy liniowo od temperatury T – temperatura jest miarą energii wewnętrznej układu.
- ▶ Energia wewnętrzna jest **funkcją stanu układu** (zmiana energii wewnętrznej nie zależy od sposobu przejścia układu od stanu początkowego do końcowego).

# Pierwsza zasada termodynamiki

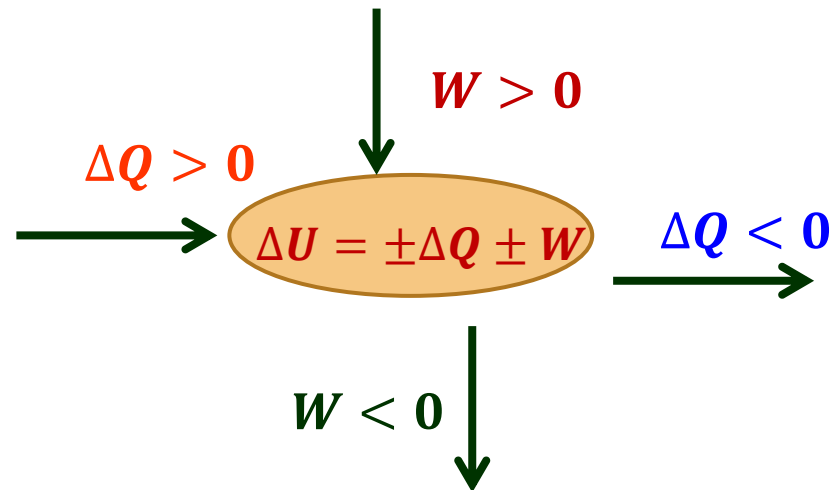
- ▶ W przemianach termodynamicznych może nastąpić przekaz energii w nowej postaci - ciepła

Suma pobranego przez układ ciepła i wykonanej nad układem pracy równa jest przyrostowi energii wewnętrznej:

$$dU = dQ + dW$$

I zasada termodynamiki

$\Delta Q > 0$  ciepło pobrane przez układ  
 $W > 0$  praca wykonana nad układem



# Sposoby przekazywania ciepła

---

- ▶ Trzy mechanizmy przekazywania ciepła pomiędzy układami:
  - **przewodnictwo cieplne** – bezpośredni kontakt cieplny pomiędzy ciałami (kamień w ognisku),
  - **konwekcja** – unoszenie ogrzanego, lżejszego gazu, który znajduje się w sąsiedztwie źródła ciepła i napływ zimniejszego prądu (klimat, grzejniki),
  - **promieniowanie** (przekaz za pomocą fal elektromagnetycznych, na odległość) - Słońce.

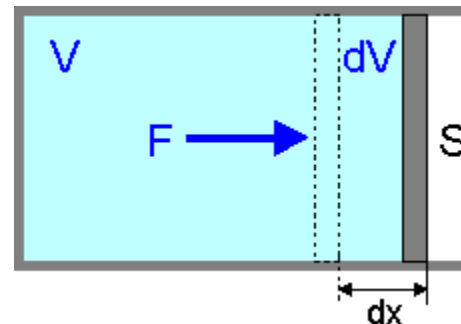
# Praca gazu

- **Praca** wykonana przez gaz działający siłą  $F$  na tłok o powierzchni  $S$  wynosi:

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

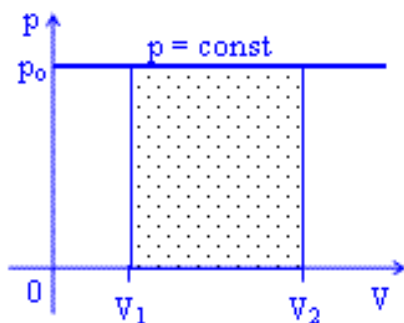
a zmiana energii wewnętrznej gazu:

$$dU = dQ - p dV$$

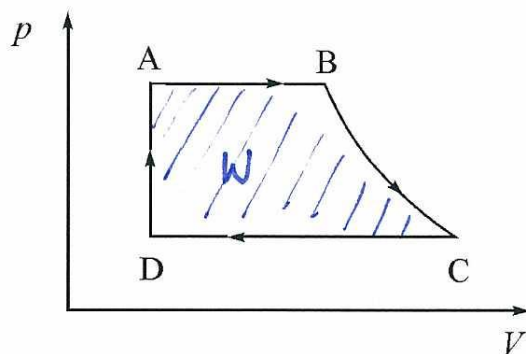


<http://www.ftj.agh.edu.pl/~kakol/efizyka/>

Przykł. Praca wykonana przez gaz jest równa polu powierzchni pod krzywą  $p(V)$ :



$$W = p_0(V_2 - V_1)$$



$$dW = p dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Liczone dla każdej przemiany!

## Kilka szczególnych przemian

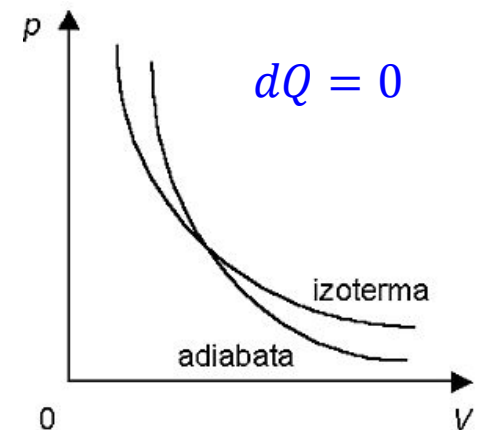
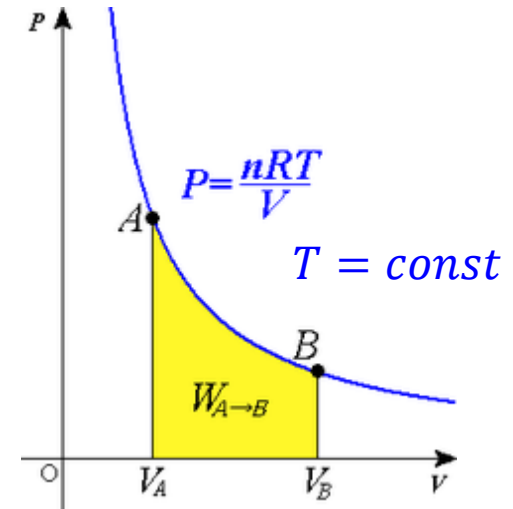
- ▶ Przemiana izobaryczna ( $p = \text{const}$ )  $W = p(V_2 - V_1)$
- ▶ Przemiana izochoryczna ( $V = \text{const}$ )  $W = 0, dU = dQ$
- ▶ Przemiana izotermiczna ( $T = \text{const}$ )

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- ▶ Przemiana adiabatyczna ( $dQ = 0$ , ciało nie wymienia ciepła z otoczeniem, przemiana zachodzi bardzo szybko lub układ jest bardzo dobrze izolowany)  $dU + p dV = 0$

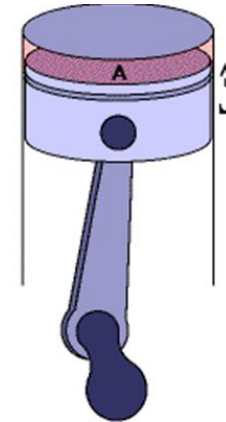
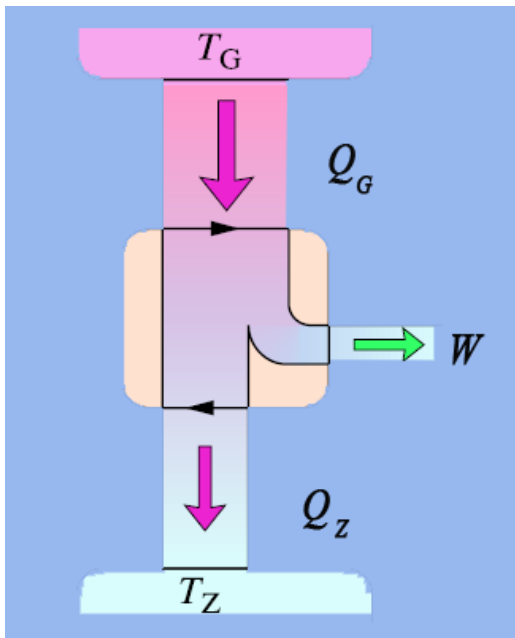
$$p V^\kappa = \text{const} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

adiabaticzne rozprężanie używane jest w chłodnictwie i silnikach spalinowych



# Cykl Carnota (1824)

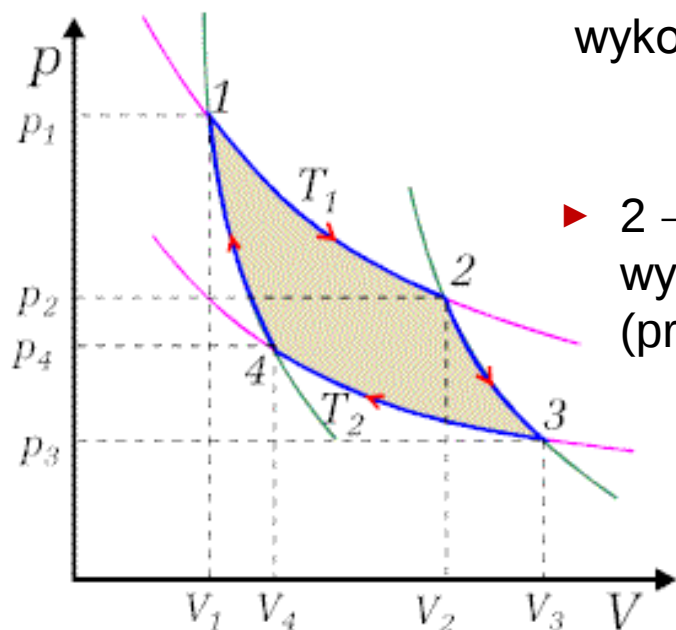
- Cykliczne, odwracalne przemiany termodynamiczne, w których ciepło zamieniane jest na pracę. Nie ma strat ciepła na tarcie.



Gaz **pobiera ciepło** ze zbiornika o **wysokiej temperaturze** (grzejnika) i ulega rozprężeniu wykonując **pracę**.

Następnie gaz **oddaje ciepło** do chłodnicy ulegając sprężeniu.

# Cykl Carnota - przebieg



- ▶ 1 → 2 przemiana izotermiczna, gaz zwiększa objętość i wykonuje pracę

$$W = Q_G = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

- ▶ 2 → 3 przemiana adiabatyczna, gaz zwiększa objętość, wykonuje pracę, ale nie wymienia ciepła z otoczeniem (przemiana odwracalna).

- ▶ 3 → 4 przemiana izotermiczna, gaz zmniejsza objętość, praca jest ujemna (otoczenie wykonuje pracę nad gazem)

$$W = Q_Z = \int_{V_2}^{V_3} p(V)dV = nRT \ln \frac{V_3}{V_2} < 0$$

- ▶ 4 → 1 przemiana adiabatyczna, objętość maleje, praca ujemna, brak wymiany ciepła

Energia wewnętrzna po całym procesie nie zmieniła się!

# Cykl Carnota - uzyskana praca

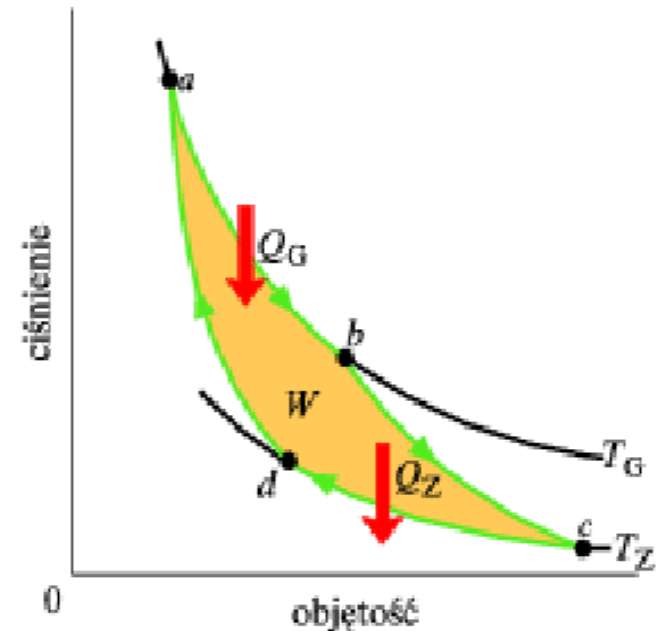
- ▶ Wykonana praca jest równa polu obszaru ograniczonego krzywymi przemiany.
- ▶ Pobrane ciepło:  $\Delta Q = Q_G - Q_Z$ , energia wewnętrzna się nie zmieniła, bo układ wrócił do stanu początkowego.

$$W = Q_G - Q_Z$$

- ▶ Jest to model silnika cieplnego o **sprawności** (stosunek pracy wykonanej przez układ w jednym cyklu do pobranego w tym cyklu ciepła) :

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

- ▶ Sprawność jest zawsze mniejsza od 1! Całe ciepło nie może być zamienione na pracę – do zamknięcia cyklu potrzebny zbiornik chłodzący



- ▶ Cykl przeprowadzony w kierunku przeciwnym-łódówka

## Druga zasada termodynamiki

W trakcie pracy silnika cieplnego część pobieranego ciepła była oddawana do zbiornika o niższej temperaturze - ta ciepła nie była zamieniana na pracę.

Czy można skonstruować urządzenie, które pobierałoby ciepło i w całości zamieniałoby je na pracę?

Doświadczalnie pokazano, że:

- ▶ niemożliwe jest urządzenie pozwalające wytwarzać pracę kosztem ciepła jednego tylko zbiornika bez jednoczesnego wywołania innych przemian;
- ▶ niemożliwe jest urządzenie pozwalające przeprowadzić ciepło z niższej temperatury do wyższej bez jednoczesnego wywołania innych przemian.

### Druga zasada termodynamiki

Skonstruowanie perpetuum mobile drugiego rodzaju, czyli silnika, który pobierałby ciepło z zewnątrz i całkowicie przekształcałby je w pracę, jest niemożliwe.

Techniczne zastosowania przemian termodynamicznych w silnikach, chłodnictwie i klimatyzacji, itp. będą przedmiotem odrębnego wykładu.

# Przemiany nieodwracalne i entropia

- ▶ Przepływ ciepła zachodzi od ciała cieplejszego do zimniejszego – nigdy odwrotnie – jest to proces nieodwracalny. Ale nie ma tu łamania zasady zachowania energii.
- ▶ Proces nazywamy odwracalnym, jeśli za pomocą bardzo małej zmiany otoczenia można przeprowadzić proces odwrotny, po tej samej drodze, w przeciwnym kierunku. Proces nieodwracalny – brak takiej możliwości (stłuczona filiżanka..)
- ▶ Nowe spojrzenie na procesy nieodwracalne:

W przemianach nieodwracalnych **ENTROPIA** rośnie

Entropia- jest to **funkcja stanu** (co oznacza, że jej zmiana NIE zależy od rodzaju przemiany, a jedynie od stanu początkowego i końcowego), taka że dla procesu **odwracalnego**:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

porównaj do:  $dW = pdV$  , dla odwracalnych

czyli:  $S = \int \frac{dQ}{T}$

- ▶ **Entropia** układu izolowanego nie może maleć.

# Entropia – sens fizyczny

- ▶ Entropia określa stan układu termodynamicznego, jest funkcją parametrów stanu  $p, V, T$ .
- ▶ Dla cyklicznego procesu odwracalnego, parametry końcowe i początkowe są takie same, co oznacza, że zmiana entropii wynosi zero. Jednak na poszczególnych odcinkach przemiany – entropia rośnie lub maleje

np. dla procesu adiabatycznego odwracalnego:  $dQ = 0$ , czyli  $dS = 0$ , entropia jest stała,

- ▶ Entropia jest miarą nieuporządkowania stanu układu cząstek.
- ▶ Wzrost entropii dla procesu nieodwracającego (spadająca filiżanka) oznacza, że w tych procesach układ ewoluuje zawsze do stanu, którego stan nieporządku położenia i prędkości cząstek jest większy.
- ▶ Entropia jest związana z prawdopodobieństwem  $W$  znalezienia układu w danym stanie.

$$S = k \cdot \ln W \quad (\text{wzór Boltzmann})$$

W ujęciu termodynamicznym stan równowagi odpowiada stanowi o największej entropii, a w ujęciu statystycznym jest stanem najbardziej prawdopodobnym

# Podsumowanie

---

- ▶ Temperatura, ciepło, zerowa zasada termodynamiki.
- ▶ Kinetyczna teoria gazów – ciśnienie, rozkład Maxwella (znaczenie)
- ▶ Energia wewnętrzna
- ▶ Pierwsza zasada termodynamiki
- ▶ Praca wykonana przez gaz
- ▶ Model silnika cieplnego
- ▶ Entropia