

## 9. ELEMENTY TERMODYNAMIKI

### 9.1. Rozkład szybkości cząstek gazu

Początkowo termodynamika zajmowała się badaniem właściwości cieplnych ciał i ich układów, bez analizowania ich mikroskopowej struktury. Obecnie z termodynamiką powiązana jest fizyka statystyczna, która wyjaśnia procesy termodynamiczne, jako skutki mikroskopowej budowy ciał. W termodynamice klasycznej przyjmuje się kinetyczno-molekularną teorię materii. W przypadku gazu – jego składnikami są cząsteczki poruszające się w przestrzeni ruchem bezładnym. Gaz doskonały – idea zakładająca, iż gaz to bezwymiarowe cząsteczki, obdarzone masą, ale nie oddziałujące ze sobą. Idea ta jest bardzo przydatna do opisu zjawisk w gazach rozrzedzonych – czyli o ciśnieniu nie większym niż ciśnienie atmosferyczne przy powierzchni Ziemi. Cząsteczki gazu doskonałego nie zderzają się ze sobą - zderzają się tylko ze ścianami zbiornika.

Maxwell ustalił postać funkcji (9.1), która opisuje rozkład szybkości cząsteczek gazu i pozwala przedstawić elementarną ilość cząstek  $dN$  (9.2), których szybkość zawiera się w elementarnym przedziale  $dv$ .

$$f(v) = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left( \frac{-m v^2}{2kT} \right) v^2 \quad (9.1.1)$$

gdzie:  $N$  - ilość cząstek gazu w zbiorniku,

$m$  - masa pojedynczej cząstki,

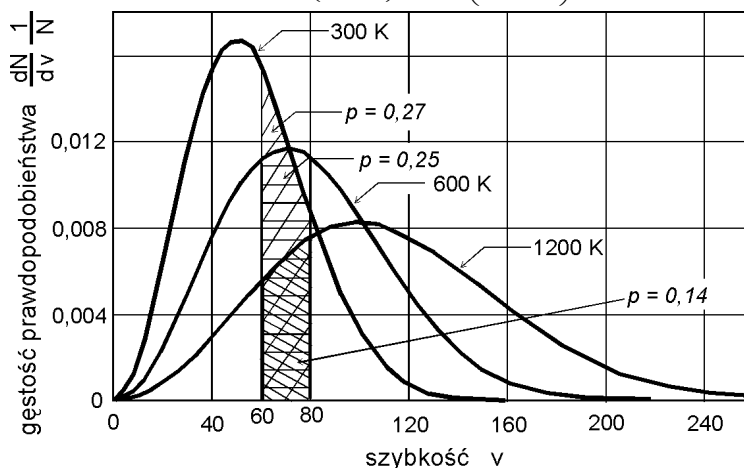
$k$  - stała Boltzmannna

$T$  - temperatura w skali bezwzględnej

$$dN = f(v) dv \quad (9.1.2)$$

Znormalizowana postać rozkładu Maxwella  $\frac{f(v)}{N}$  - to rozkład gęstości prawdopodobieństwa szybkości cząstek:

$$\frac{f(v)}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left( \frac{-m v^2}{2kT} \right) v^2 \quad (9.1.3)$$



Rys. 9.1. Rozkład Maxwella szybkości cząstek gazu.

W rozkładzie Maxwella szybkości cząstek zawierają się w przedziale od 0 do nieskończoności. Zatem prawdopodobieństwo, że dana cząstka porusza się z szybkością o wartości w przedziale od 0 do  $\infty$  wynosi 1. Nie można natomiast określić prawdopodobieństwa iż dana cząstka posiada określoną szybkość. Można natomiast określić prawdopodobieństwo iż dana cząstka posiada szybkość z określonego przedziału szybkości. Istnieje jednak pojęcie szybkości najbardziej prawdopodobnej (szybkość, przy jakiej rozkład Maxwella przyjmuje wartość maksymalną), czy

pojęcie szybkości średniej, albo średniej kwadratowej. Z rozważań rachunkowych w termodynamice wynika, iż średnia szybkość cząstek jest proporcjonalna do pierwiastka temperatury gazu. Można stwierdzenie to odwrócić mówiąc, że temperatura gazu wiąże się z kwadratem szybkości cząstek gazu – zatem z ich energią kinetyczną.

## 9.2. Prawa gazowe

Sformułowane kilkaset lat temu podstawowe prawa gazowe – prawo Boyle’a, prawo GayLussaka, prawo Charlesa stanowią proste następstwo równania stanu gazu wg. Clapeyrona-Mendelejewa

$$p V = n R T \quad (9.2.1)$$

gdzie: p - ciśnienie

V - objętość gazu

n - ilość gazu (w molach)

R - stała gazowa

T - temperatura w skali Kelvina

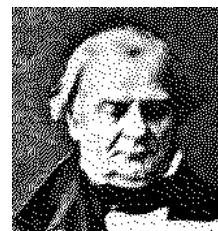
**BOYLE Robert** (1627-1691), uczonek i myśliciel angielski pochodzenia irlandzkiego, autor rozpraw naukowych i esejów z zakresu przyrodznawstwa, teorii moralności, teologii. W dziele *The Sceptical Chemist* (1661) poddał krytyce przyrodnicze poglądy Arystotelesa, Paracelsusa i J.B. van Helmonta oraz wprowadził pojęcie pierwiastka chemicznego jako substancji, której nie można rozłożyć na substancje prostsze. Odkrył zmianę barwy lakmusu (i in. wskaźników) pod wpływem kwasów i zasad. Badał produkty suchej destylacji drewna, fizykochemiczne własności gazów (Boyle’a-Mariotte’a prawo) i zjawiska towarzyszące ogrzewaniu metali. Interesował się również zasadami handlu i wytwórczości. W 1660 członek-założyciel Towarzystwa Królewskiego (Royal Society).



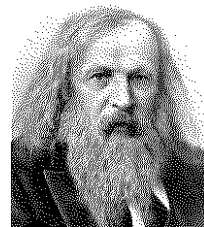
**GAY-LUSSAC Ludwik** (1778-1850), chemik i fizyk francuski, profesor Jardin des Plantes i École Polytechnique. Odkrył prawa gazowe (Gay-Lussaca prawa gazów). Kilkakrotnie odbył podróże balonem na wysokości kilku km, celem pobrania próbek powietrza do analizy. Skonstruował aparat do pomiaru prężności par. Opracował komorową metodę otrzymywania kwasu siarkowego. Wprowadził metodę analizy elementarnej związków organicznych przy pomocy tlenku miedziowego. Opracował metody analizy miareczkowej. Wydzielił (wraz z L. Thénardem) metaliczny sód i potas, cyjanowodór, bor, jodowodór. Przez 50 lat wydawał czasopismo: *Annales de chimie*.



**CLAPEYRON Benoit Pierre Emile** (1799-1864), francuski fizyk, inżynier i konstruktor (maszyn parowych i konstrukcji stalowych). Zajmował się termodynamiką i teorią sprężystości. Nadał rozgłos pracom N.L.S. Carnota. Odkrył zależność temperatury przejść fazowych (topnienia, wrzenia) od ciśnienia. Był twórcą równania stanu gazu doskonałego.

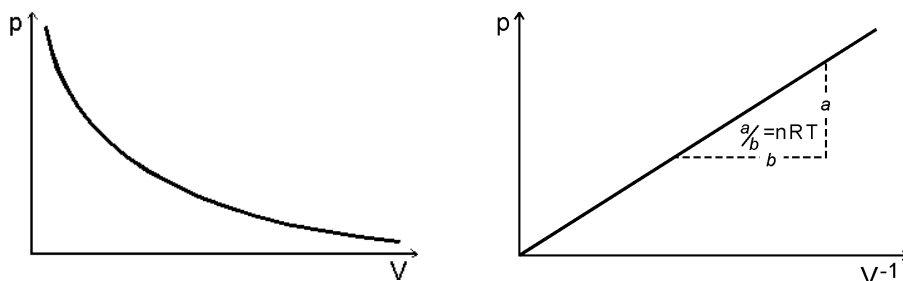


**MENDELEJEW Dmitrij I.** (1834-1907), chemik rosyjski, profesor chemii technicznej i nieorganicznej uniwersytetu w Sankt Petersburgu, członek czynny PAU. Odkrywcą prawa okresowości, na podstawie którego zaproponował w 1869 (niezależnie od J.L. Meyera) graficzne zestawienie znanych ówczesznie pierwiastków. Prowadził badania nad katalizą, ropą naftową i roztworami, a także w dziedzinie metrologii. Opracował metodę produkcji prochu bezdymnego.



Prawo Boyle'a odnosi się do przemiany izotermicznej – czyli sytuacji, kiedy prawa strona równania 9.2.1 nie zmienia się. Z tego względu przemiana izotermiczna opisana jest funkcją:

$$p(V) = \frac{n R T}{V} \quad (9.2.2)$$



Rys. 9.1. Izoterma przemiany izotermicznej

Współczynnik nachylenia izotermy na wykresie  $p=f(V^{-1})$  zależy od ilości gazu  $n$  oraz od temperatury  $T$ .

W przemianieniu izochorycznej zmiennymi są ciśnienie i temperatura. Z równania Clapeyrona wynika wówczas, że ciśnienie jest proporcjonalne do temperatury:

$$p(T) = \frac{n R}{V} T \quad (9.2.3)$$

jest to funkcja liniowa, której można nadać następującą postać:  $p(T) = p_0 (1 + k (T - T_0))$

gdzie:  $p_0$  - ciśnienie w temperaturze  $T_0$ ,

$k$  - współczynnik porządkujący jednostki

W przemianieniu izobarycznej zmiennymi są objętość i temperatura. Z równania Clapeyrona wynika wówczas, że objętość jest proporcjonalna do temperatury:

$$V(T) = \frac{n R}{p} T \quad (9.2.4)$$

Powyzsza funkcja liniowa może także przyjąć następującą postać:  $V(T) = V_0 (1 + k (T - T_0))$

gdzie:  $V_0$  - objętość w temperaturze  $T_0$ ,

$k$  - współczynnik rozszerzalności.

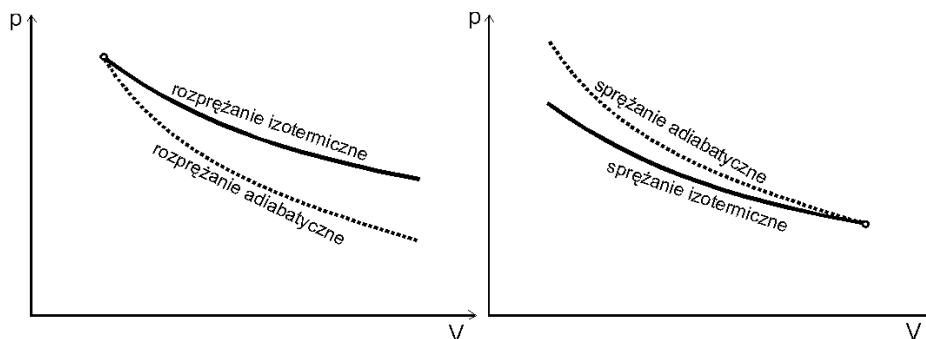
Oprócz powyższej grupy przemian wyróżnia się jeszcze przemianę adiabatyczną, w której przy zmianie objętości (sprężaniu lub rozprężaniu) nie ma kontaktu cieplnego z otoczeniem (tak jak w przemianieniu izotermicznej). W przemianieniu adiabatycznej zależność ciśnienia od objętości wyrażona jest zależnością 9.2.5.

$$p(V) = \frac{p_0 V_0^\kappa}{V^\kappa} \quad (9.2.5)$$

gdzie:  $\kappa$  - stosunek ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości ( $c_p / c_v$ ),

$p_0, V_0$  - parametry gazu w dowolnym stanie.

Ponieważ ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu  $c_p$  jest większe od ciepła właściwego przy stałej objętości  $c_v$ , wartość  $c_p/c_v$  jest większa od jedności. Wartość  $c_p$  jest wyższa od wartości  $c_v$ , ponieważ w przemianie izobarycznej trzeba dostarczyć do gazu więcej energii żeby go ogrzać o określona ilość stopni (część tej energii zużywana jest na wykonanie pracy w rozprężaniu). W przemianie izochorycznej cała dostarczona energia przekształca się w energię wewnętrzną gazu (zwiększa się szybkość ruchu cząstek). Na rysunku 9.2.2 pokazano, różnicę pomiędzy izotermą i adiabatą.



Rys. 9.2.2. Rozprężanie/sprężanie adiabatyczne/izotermiczne.

### 9.3. Zasady termodynamiki

Zasady termodynamiki nie są tak klarowne jak newtonowskie zasady dynamiki, ponieważ nie można ich wyrazić za pomocą ścisłych formuł matematycznych, a w literaturze dydaktycznej przedstawiane są tylko w odniesieniu do wybranych, szczególnych sytuacji. Ponadto zrozumienie tych zasad wiąże się ze znajomością pojęć takich jak energia, praca, ciepło, temperatura, entropia.

O energii można powiedzieć, że jest to rodzaj bytu, jaki może spowodować wykonanie pracy. Formy energii są wielorakie, np. energia mechaniczna, chemiczna, jądrowa, cieplna. Ta ostatnia wiąże się ze zmianą tzw. energii wewnętrznej, czyli sumy energii kinetycznej i potencjalnej cząstek materii. Energia kinetyczna i potencjalna w ciałach o budowie cząsteczkowej gromadzona jest w ruchach oscylacyjnych (liniowych, nożycowych, obrotowych) oraz w ruchach rotacyjnych. Wzrost/ubytek energii wewnętrznej danego ciała jest taki sam jak ubytek/wzrost energii wewnętrznej innego ciała. Energia wymieniana w tym procesie między ciałami – to ciepło. Kontakt z mikroskopowego punktu widzenia kontaktowy transfer ciepła pomiędzy dwoma ciałami o różnych temperaturach to mechaniczne przekazywanie energii od cząsteczek na powierzchni cieplejszego ciała do cząsteczek na powierzchni ciała chłodniejszego. Z kolei bezpromienisty transfer ciepła, to emisja promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki/atomy na powierzchni ciała gorącego, a następnie absorpcja tego promieniowania przez cząsteczki na powierzchni ciała chłodniejszego. Absorpcja ta wiąże się ze zwiększeniem energii ruchów oscylacyjnych i rotacyjnych w ciałach znajdujących się w fazie skondensowanej (ciecze, ciała stałe) oraz w bezładnym ruchu postępowym w fazie gazowej.

Innym ważnym pojęciem w termodynamice jest entropia. Entropia układu to logarytm ilości stanów nieuporządkowanych w tym układzie. Na przykład fabrycznie nowy, niesformatowany komputerowy dysk twardy, to układ o dużej entropii. Po zapisaniu na nim treści ciekawej książki entropia obniża się, ponieważ zmniejsza się przypadkowość ustawień domen magnetycznych.

### 9.3.1. Pierwsza zasada termodynamiki

Zasada ta przedstawia bilans energii w procesach termodynamicznych, a matematycznie wyraża się następująco:

$$dQ = \delta U + \delta W \quad (9.3.1.1)$$

gdzie:  $dQ$  - elementarna energia cieplna dostarczona do układu (fazy skondensowanej, gazu, maszyny

$\delta U$  - elementarny przyrost energii wewnętrznej

$\delta W$  - elementarna praca wykonana przez układ

Tak zapisana zasada nie może być dowolnie przekształcana – istnieją określone ograniczenia.

Na przykład w przemianie izotermicznej gazu zmiana energii wewnętrznej wynosi zero, i mógłby zaistnieć zapis:

$$dQ = \delta W \quad (9.3.1.2)$$

Powyższy zapis sugeruje, że elementarne ciepło dostarczone do gazu jest równe pracy wykonanej przez gaz. Jest to stwierdzenie nieprawdziwe. Ale przedstawienie zależności jako

$$-dW = -\delta Q \quad (9.3.1.3)$$

jest poprawne - praca wykonana nad gazem jest równa wydzielonemu ciepłu.

W przemianie izochorycznej nie ma pracy, zatem:

$$dQ = \delta U \quad (9.3.1.4)$$

czyli ciepło dostarczone do gazu jest równe przyrostowi energii wewnętrznej.

Wątpliwości tkwiące w pierwszej zasadzie regulowane są przez drugą zasadę termodynamiki.

### 9.3.2. Druga zasada termodynamiki

Układy fizyczne samorzutnie dążą do zwiększenia entropii.

Zgodnie z tą sformułowaną przed 200 latami zasadą, Wszechświat zwiększa entropię. Lokalnie entropia maleje – są nimi rozwijające się organizmy żywe. Starzejące się organizmy powoli podwyższają swoją entropię. Po śmierci ich entropia szybko rośnie. Niestety, organizmy żywe - , aby żyć, „eksportują” duże ilości entropii do otoczenia. Z kolei istoty myślące zwiększają stan zorganizowania otoczenia – obniżają jego entropię. Każdy akt uporządkowania wymaga jednak przetworzenia energii użytecznej w nieużyteczną (dyssypacja energii), a to również ma związek ze zwiększaniem entropii miejsc, z których czerpana jest energia.

Różniczkowa definicja entropii ma następująca postać:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (9.3.2.1)$$

gdzie:  $dS$  - elementarna zmiana entropii układu

$dQ$  - elementarne ciepło dostarczone do układu

$T$  - temperatura

Można dla przykładu obliczyć entropię  $n$  moli gazu doskonałego w temperaturze  $T$  w zbiorniku o objętości  $V$ . W tym celu w miejsce  $dQ$  wstawiamy wyrażenie otrzymane z pierwszej zasady termodynamiki:

$$dQ = dU + dW \quad (9.3.2.2)$$

gdzie:  $dU = m c dT$

gdzie:  $m = n \mu$

gdzie:  $\mu$  - masa molowa

$c$  – ciepło właściwe

$dW = p dV$

gdzie:  $p = n R T / V$  (z równania Clapeyrona ...)

Zatem:

$$dS = \frac{n \mu c dT + \frac{n R T}{V} dV}{T} \quad (9.3.2.3)$$

Po scałkowaniu:

$$S = n \mu c \ln T + n R \ln V + \text{stała całkowania} \quad (9.3.2.4)$$

Stała całkowania to entropia w dowolnie niskiej temperaturze (ale nie zera bezwzględnego), w dowolnie małej objętości. Problem entropii w zerze bezwzględnym reguluje trzecia zasada termodynamiki.

### 9.3.3. Trzecia zasada termodynamiki

Wg Nernsta: w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie procesy przebiegają bez zmiany entropii:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = 0 \quad (9.3.3.1)$$

Wg Plancka: w temperaturze zera bezwzględnego entropia wynosi zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (9.3.3.2)$$

**Nernst Walther Hermann** (1864-1941), niemiecki fizykochemik, profesor uniwersytetu w Getyndze 1891-1905, Berlinie po 1905, dyrektor Instytutu Fizyki w Berlinie 1924-1933, odkrywca dwóch zjawisk termomagnetycznych (podłużnego i poprzecznego, nazwanych zjawiskami Nernsta-Ettingshausena), autor prac z chemii teoretycznej (m.in. teoria osmotyczna ogniw galwanicznych - obecnie zarzucona). Badał kinematykę reakcji chemicznych w układach niejednorodnych, 1906 sformułował tzw. prawo Nernsta. Laureat Nagrody Nobla z chemii w 1920 za prace w dziedzinie termochemii.



**Planck Max Karl Ernst** (1858-1947), wybitny fizyk niemiecki, profesor uniwersytetów w Kolonii (1880-1889) i Berlinie (od 1889), członek berlińskiej AN (1894). Prezes Towarzystwa Rozwoju Nauk im. Cesarza Wilhelma (1930-1937), autor prac z dziedziny termodynamiki (autor termodynamicznej teorii roztworów) i promieniowania termicznego (prawo promieniowania Plancka). W 1900 odkrył istnienie nie znanej dotąd fundamentalnej stałej przyrody (stała Plancka), za co w 1918 otrzymał Nagrodę Nobla. Wprowadził pojęcie kwantów energii, które stało się początkiem rozwoju fizyki kwantowej. W pracach filozoficznych i referatach odnosił się krytycznie do neopozytywizmu, stał na stanowisku metodologicznego empiryzmu. Opowiadał się za determinizmem we Wszechświecie.

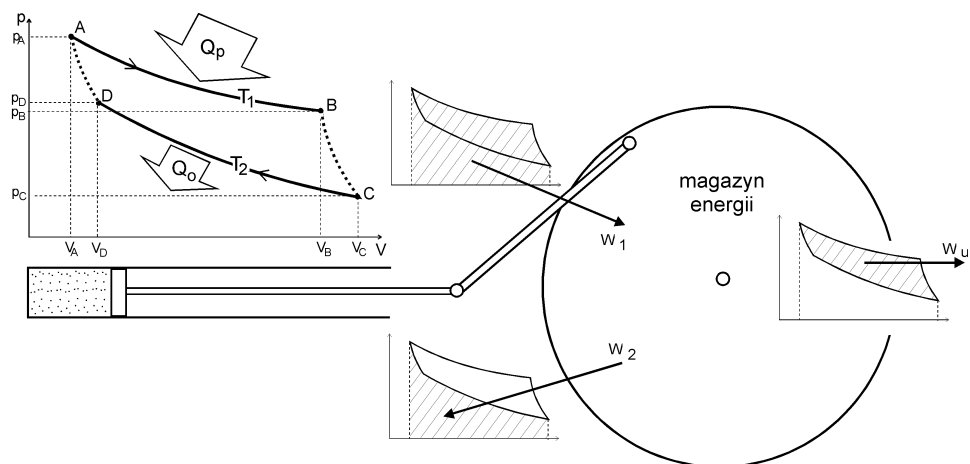


### 9.3.4. Zerowa zasada termodynamiki

Wymienione zasady termodynamiki posiadają bardzo poważne, pozytywne odniesienia w technice. Jednak w pewnych sytuacjach potrzebne jest jeszcze jedno założenie – zwane zerową zasadą termodynamiki: dwa układy będące w równowadze z trzecim układem, są także w równowadze ze sobą.

## 9.4. Silnik idealny

Silnik Carnotte'a – idealny silnik cieplny, czyli pracujący z maksymalną sprawnością.



Rys. 9.4.1. Praca silnika Carnotte'a.

Cykl silnika składa się z 4 przemian:

- na odcinku A – B zachodzi izotermiczne rozprężanie gazu w temperaturze  $T_1$ ,
- na odcinku B – C gaz jest adiabatycznie rozprężany co skutkuje spadkiem temperatury do  $T_2$ ,
- na odcinku C – D odbywa się izotermiczne sprężanie w temperaturze  $T_2$ ,
- na odcinku D – A ulega adiabatycznemu sprężeniu ze wzrostem temperatury do  $T_1$ .

**CARNOT Sadi Nicolaus Leonard** (1796-1832), fizyk francuski, zajmował się termodynamiką, podał jako pierwszy jakościowe sformułowanie drugiej zasady termodynamiki. Był jednym z twórców teorii silników cieplnych.



Podczas izotermicznego rozprężania A – B pobierane jest ciepło  $Q_1$ .

Podczas izotermicznego sprężania C – D oddawane jest ciepło  $Q_2$ .

Ilość pracy wykonanej w efekcie rozprężania gazu (energia oddana do magazynu), to całka z ciśnienia w granicach od  $V_A$  do  $V_C$ .

Ilość pracy wykonanej nad gazem (energia pobrana z magazynu), całka z ciśnienia w granicach od  $V_C$  do  $V_A$ .

Sprawność silnika, czyli stosunek różnicy energii pobranej i oddanej do energii pobranej, w przypadku silnika Carnotte'a

## 9.5. Prawo ostygnięcia

Prawo to zostało sformułowane przez Newtona:

$$-dQ = k(T - T_{\text{otoczenia}}) dt \quad (9.5.1)$$

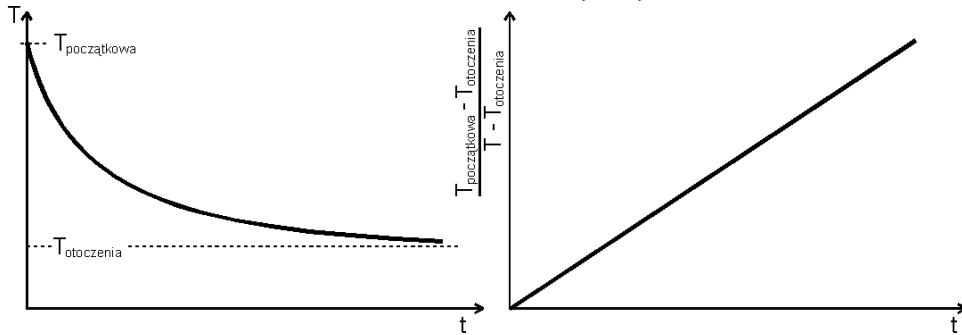
gdzie:  $dQ$  - elementarna ilość ciepła oddanego przez ciało w elementarnym czasie  $dt$

$k$  - stała zależna od warunków ostygnięcia (kształt naczynia, ruch powietrza itp)

$T$  - Temperatura

Ponieważ  $dQ = -dU = mc dT$ , zatem scałkowaniu i ustaleniu stałej całkowania:

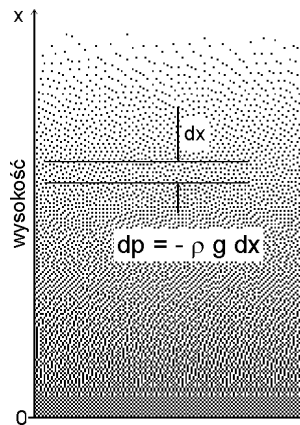
$$T = (T_{\text{początkowa}} - T_{\text{otoczenia}}) \exp\left(\frac{-k}{m c} t\right) + T_{\text{otoczenia}} \quad (9.5.2)$$



Rys. 9.5.1. Przebieg zmian temperatury ostygającego ciała w czasie.

W prawie ostygania nie uwzględnia się pracy wykonywanej przez ciało podczas ostygania – pracy wynikającej z rozszerzania lub kurczenia się ostygającego ciała. Jeżeli ostyganie odbywa się w ciśnieniu porównywalnym z atmosferycznym, wpływu zaniedbania pracy nie da się wykazać.

## 9.6. „Wzór” barometryczny



Rys. 9.6.1. Ilustracja do wyprowadzenia wzoru barometrycznego.

Spadek ciśnienia  $dp$  podczas elementarnego zwiększenia wysokości  $dx$  przedstawia wyrażenie 9.6.1.

$$- dp = \rho g dx \quad (9.6.1)$$

gdzie:  $\rho$  – gęstość powietrza na wysokości  $x$   
 $g$  – natężenie pola grawitacyjnego (przyśpieszenie ziemskie).

Gęstość  $\rho$  można wyrazić przekształcając równanie stanu gazu doskonałego, w którym ilość moli  $n$  wyrażona jest jako stosunek masy  $m$  do masy molowej powietrza  $\mu$ .

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} \quad (9.6.2)$$

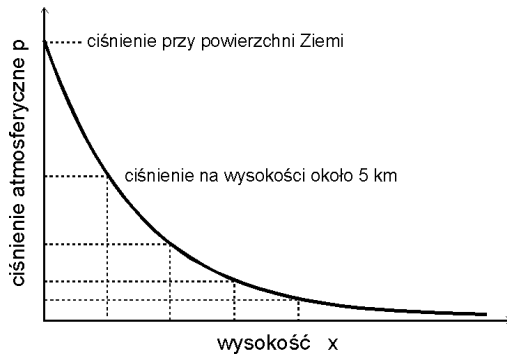
Z połączenia zależności 9.6.1 i 9.6.2 powstaje:

$$- dp = \frac{p\mu}{RT} g dx \quad (9.6.3)$$

Równanie różniczkowe 9.6.3 można rozwiązać podobnie jak równanie ... otrzymując następujące rozwiązanie:



$$p(x) = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} x} \quad (9.6.4)$$



Rys. 9.6.2. Zmiany ciśnienia zachodzące ze wzrostem wysokości.

„Wzór” barometryczny wyrażony funkcją 9.6.4 zakłada, że na wszystkich wysokościach temperatura powietrza jest taka sama.