

FIZYKA

termodynamika

Podstawowe pojęcia

Masa atomowa (cząsteczkowa) - to stosunek masy atomu danego pierwiastka chemicznego (cząsteczki związku chemicznego) do masy $1/12$ atomu węgla ^{12}C .

Mol - jest taką ilością danej substancji, która zawiera liczbę atomów (cząsteczek) równą liczbie atomów w 12 gramach (0.012kg) węgla ^{12}C

Liczba Avogadro - to liczba atomów bądź cząsteczek w jednym molu substancji. Określona doświadczalnie liczba ta wynosi:

$$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Podstawowe pojęcia

Warunki normalne - określone są przez: wartość ciśnienia równą:

$$p_0 = 1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 101325\text{Pa}$$

oraz wartość temperatury równą:

$$T_0 = 273.15\text{K} = 0^\circ\text{C}$$

Prawo Avogadro - w warunkach jednakowego ciśnienia i temperatury jednakowe objętości różnych gazów zawierają jednakową liczbę cząsteczek.

W warunkach normalnych objętość jednego mola gazu wynosi:

$$V_0 = 22.414\text{dm}^3$$

Układ i stan układu

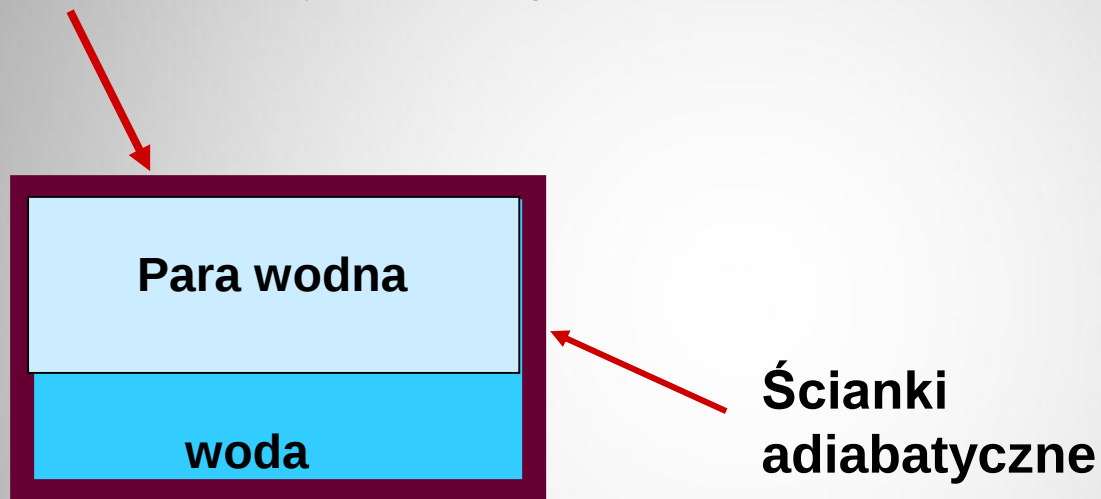
Układ termodynamiczny – ciało lub zbiór ciał, w którym uwzględniamy zjawiska cieplne.

Układ zamknięty - nie wymienia materii z otoczeniem



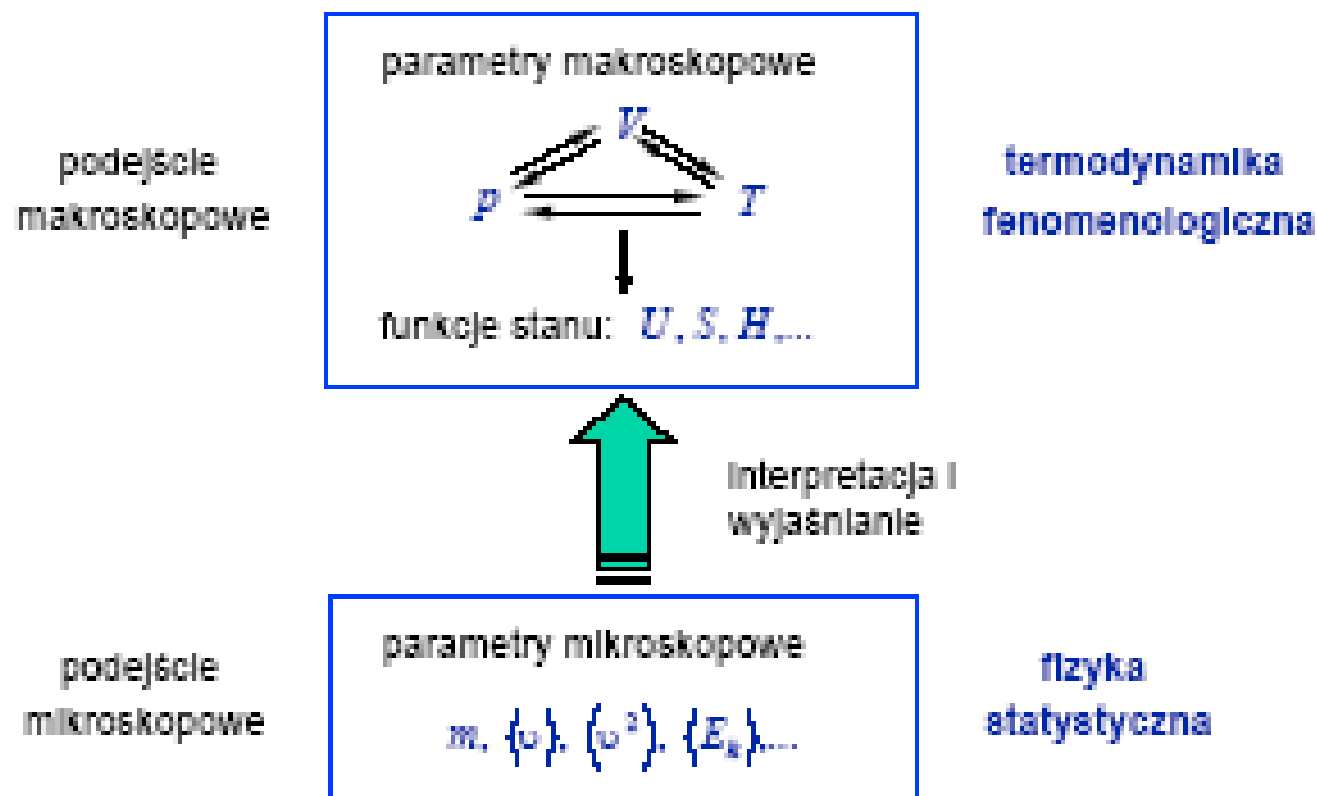
Układ i stan układu

Układ izolowany - nie wymienia materii oraz energii z otoczeniem



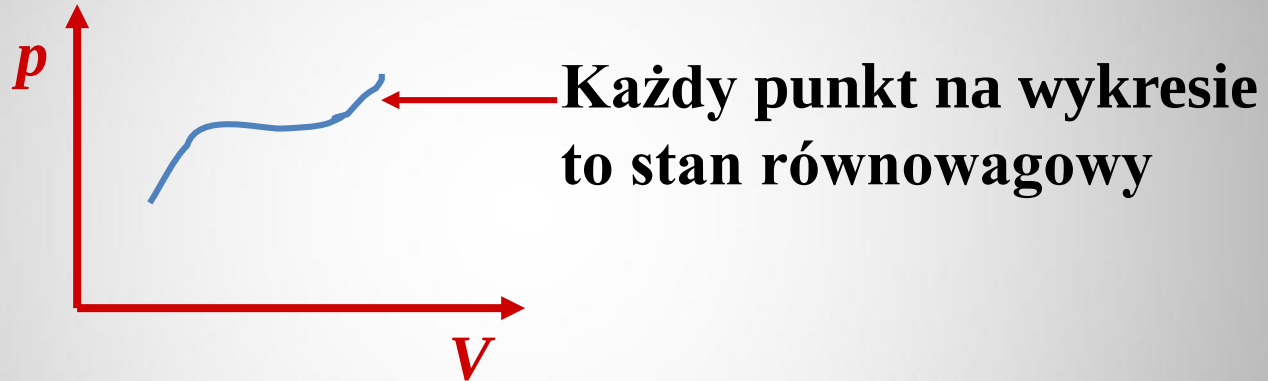
Stan układu - charakteryzuje własności układu i określony jest poprzez wartości ***parametrów stanu***. Podstawowymi parametrami stanu są: ciśnienie, objętość i temperatura.

Dwa punkty widzenia



Układ i stan układu

Stan równowagowy układu - stan, w którym wszystkie parametry stanu mają określone wartości i pozostają niezmiennie, jeśli nie zmieniają się warunki zewnętrzne, w jakich znajduje się układ.

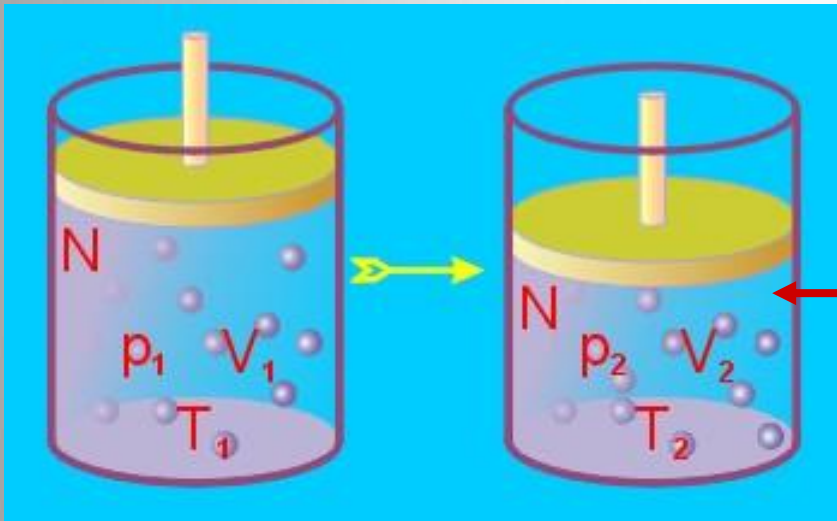


Stan nierównowagowy układu - stan, w którym jeden z parametrów nie ma określonej wartości.

Relaksacja - przemiana, w którym układ przechodzi ze stanu nierównowagowego do stanu równowagi.

Przemiany cieplne

Przemiana oznacza zmianę stanu układu - podczas przemiany układ przechodzi przez ciąg stanów **nierównowagowych**.



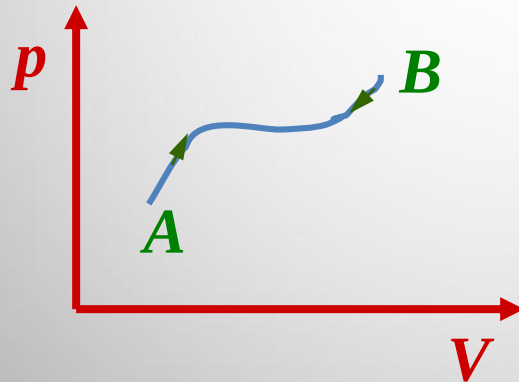
Pod przesuwającym się tłokiem powstaje poduszka gazowa o ciśnieniu większym niż w pozostałej części naczynia.

Przemiana kwazistatyczna - to taki proces, który może być traktowany jako ciąg stanów równowagowych. Przemiana kwazistatyczna powinna zachodzić **nieskończenie powoli**.

Przemiany cieplne

Przemiana odwracalna - to taki proces, który może przebiegać w odwrotną stronę.

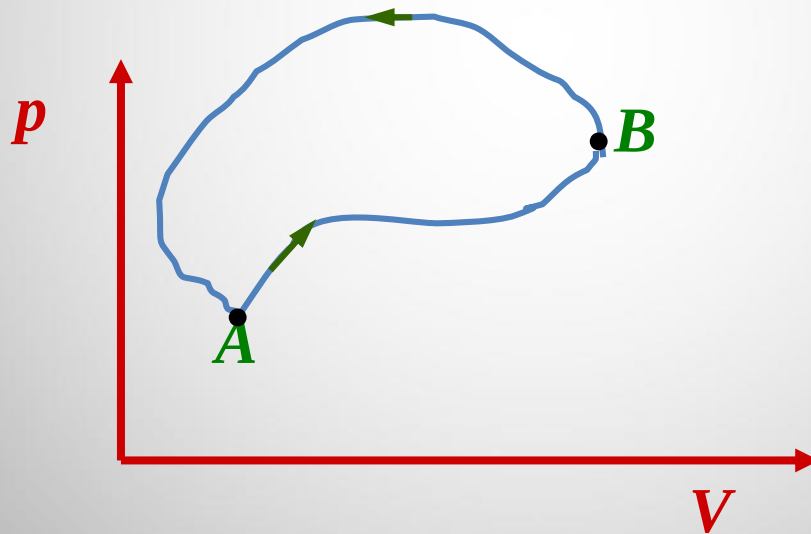
Jeśli układ przechodzi od stanu **A** do stanu **B** przechodząc przez ciąg **stanów pośrednich**, to możliwe jest także przejście ze stanu **B** do stanu **A** w ten sposób, że układ przechodzi przez te same stany pośrednie, ale w odwrotnej kolejności.



Przemiany kwazistatyczne są przemianami odwracalnymi.

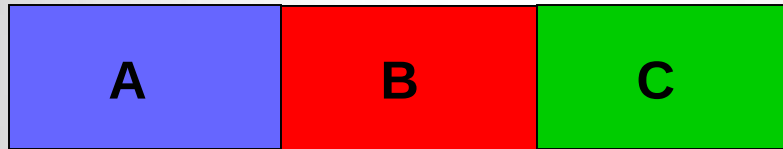
Przemiany cieplne

Przemiana kołowa (cykl) - to proces, w którym układ po przejściu szeregu stanów pośrednich powraca do stanu początkowego.



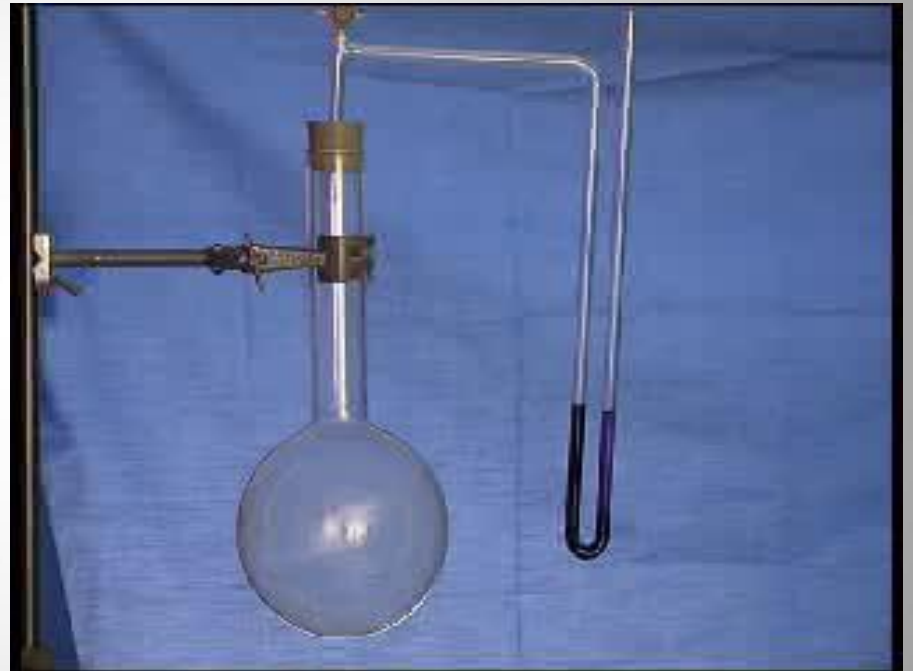
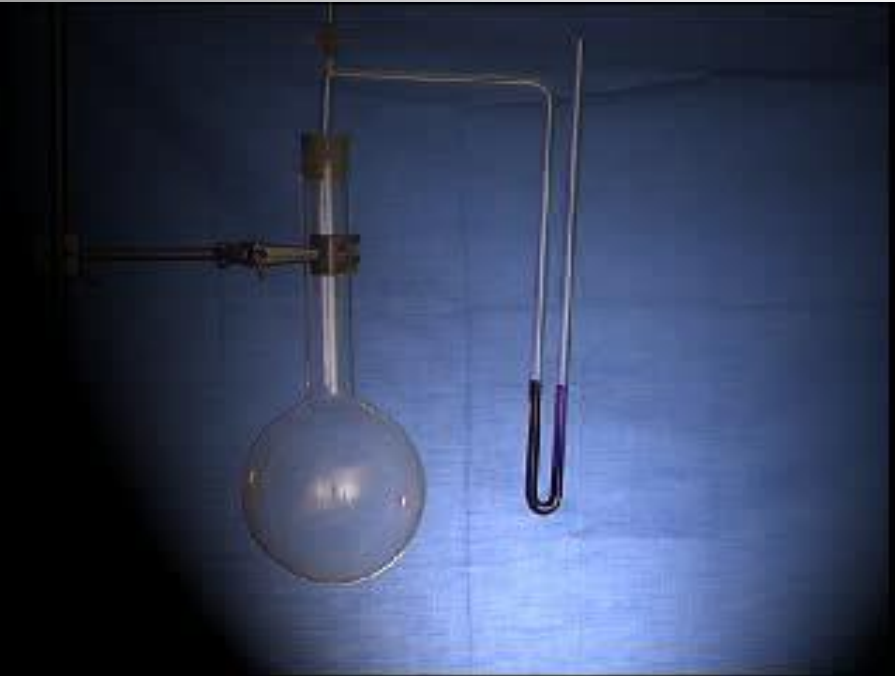
Zerowa zasada termodynamiki

Warunkiem koniecznym i wystarczającym równowagi termicznej jest równość temperatur.



Jeśli $(T_A = T_B)$ oraz $(T_B = T_C)$, to $(T_A = T_C)$

Termometry

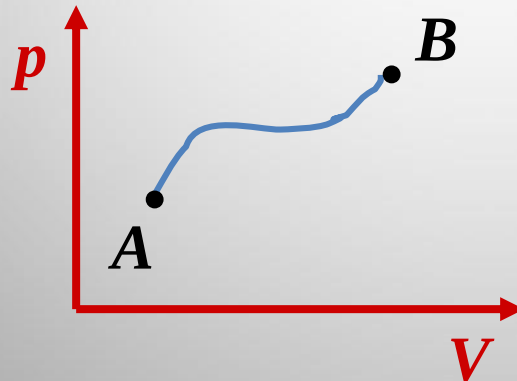


Energia wewnętrzna

Energia wewnętrzna układu - U

...to energia kinetyczna chaotycznego ruchu cząsteczek, energia potencjalna oddziaływań cząsteczkowych, a także energia spoczynkowa wynikająca z równoważności masy i energii.

Energia wewnętrzna jest *funkcją stanu układu*



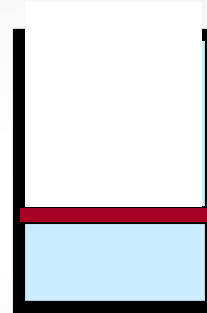
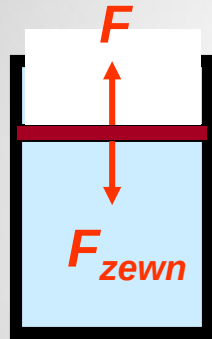
$$\Delta U = U_B - U_A$$

Pierwsza zasada termodynamiki

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

$$(W > 0)$$

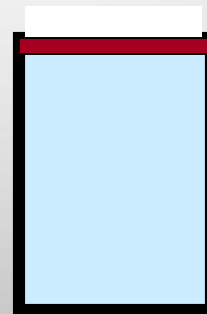
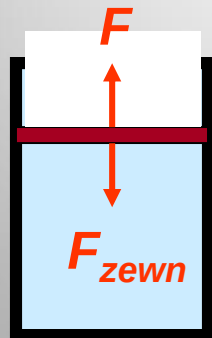
siły zewnętrzne (otoczenie) wykonują pracę nad układem sprężając **gaz** ($\Delta V < 0$)



$$\Delta V = V_2 - V_1 < 0$$

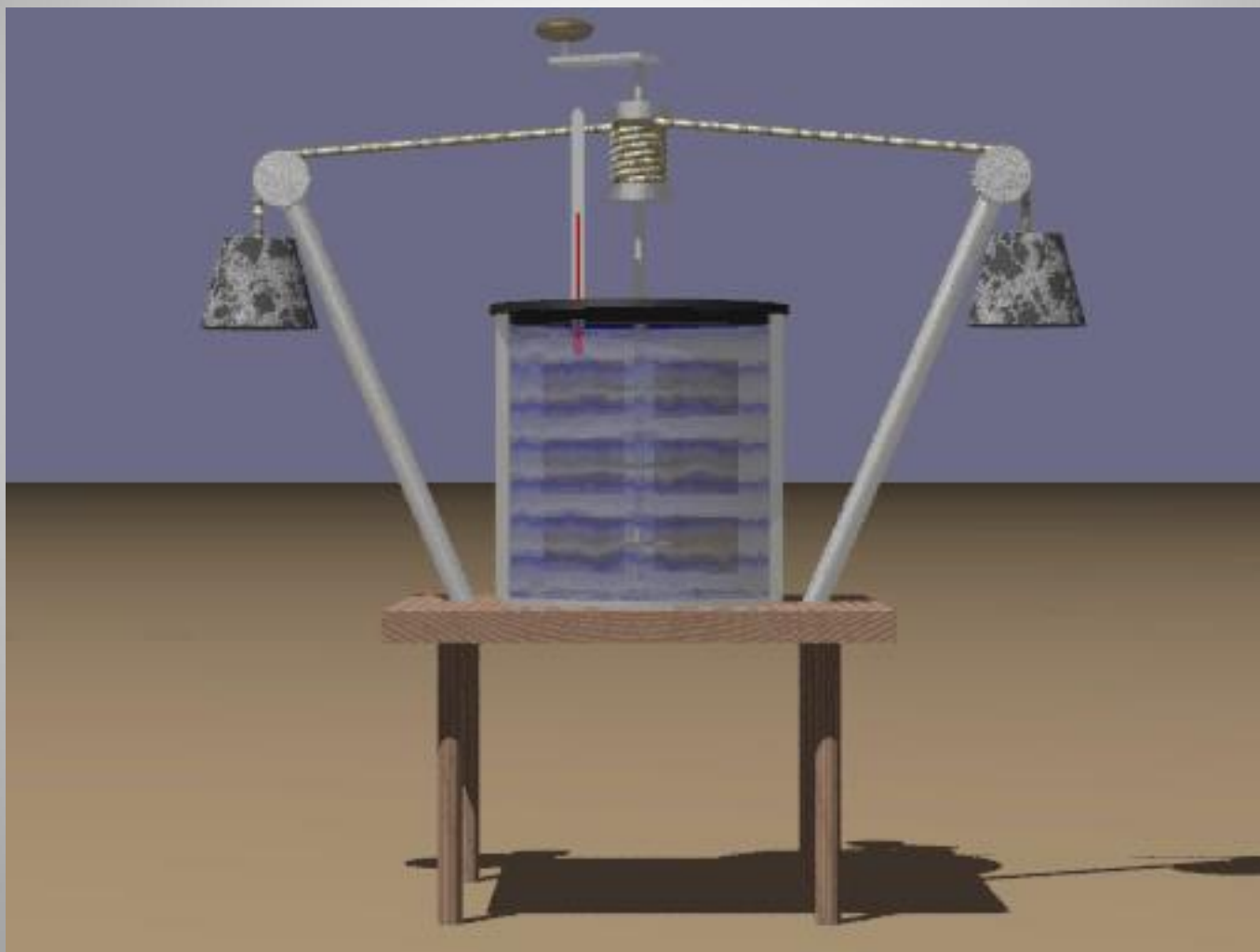
$$(W < 0)$$

gaz wykonuje pracę rozprężając się



$$\Delta V = V_2 - V_1 > 0$$

Doświadczenie Joule'a



Pierwsza zasada termodynamiki

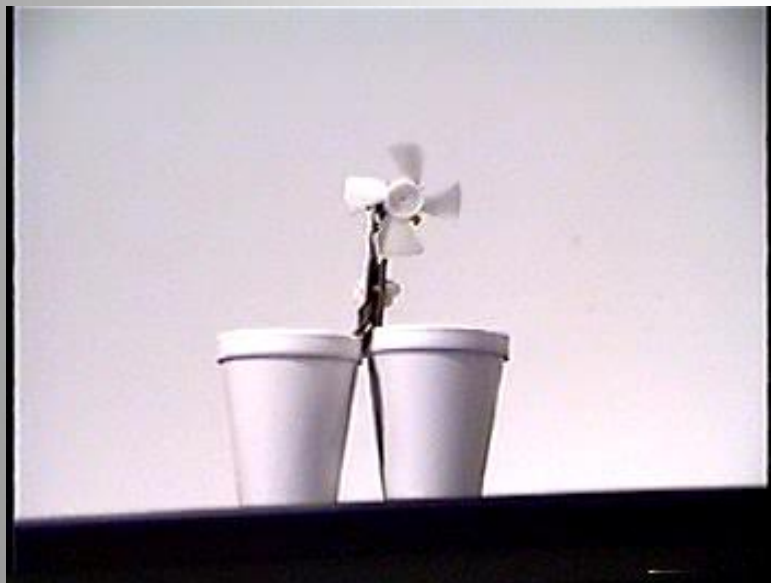
$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

ciepło dostarczane do układu

$$(Q > 0)$$

ciepło oddawane przez układ do otoczenia

$$(Q < 0)$$



Pierwsza zasada termodynamiki

Jeśli proces jest **kwazistatyczny** (odwracalny) to można go rozpatrywać jako ciąg procesów elementarnych, w których zmiany parametrów układu są nieskończenie małe.

Dla procesu elementarnego: $dU = \delta Q + \delta W$

δQ i δW to nieskończenie małe (**infinitesimalne**) ilości wymienianego przez układ ciepła i wykonanej pracy.

Ciepło i praca }
• nie są funkcjami stanu.
• są funkcjami procesu

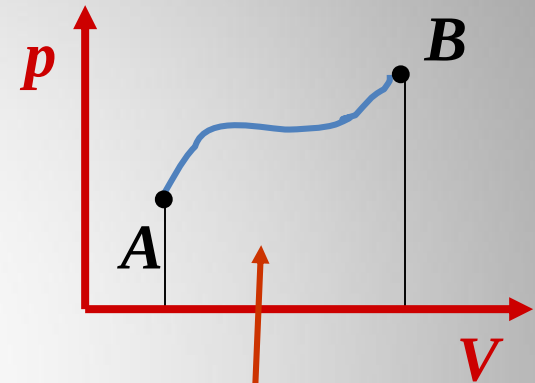
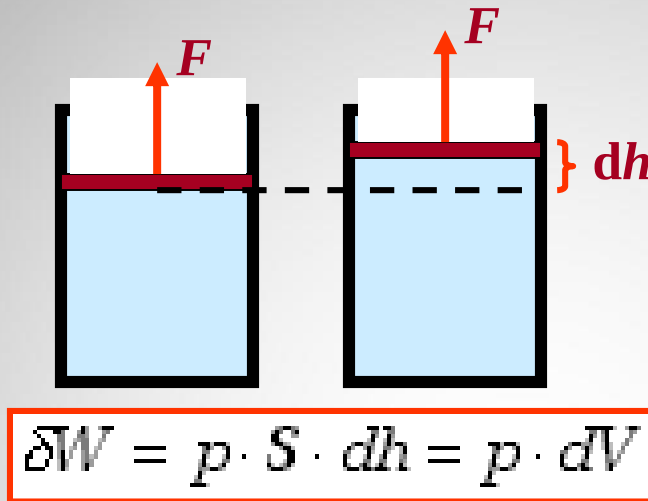
różniczka zupełna

$$\oint dU = 0$$

wyrażenie różniczkowe

$$\oint dW \neq 0$$

Praca układu termodynamicznego



Praca wykonana **przez układ** kosztem **zmniejszenia** jego energii wewnętrznej.

Praca wykonana nad układem przez siłę zewnętrzną ma przeciwny znak.

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

$$dU = \delta Q - p \cdot dV$$

Gaz doskonały

1. **Cząsteczki** gazu traktujemy jak **punkty materialne**.
2. Cząsteczki poruszają się chaotycznie a ruch ich podlega zasadom dynamiki klasycznej.
3. Całkowita liczna cząsteczek jest bardzo duża. Oznacza to, że pomimo cząsteczkowej struktury gazu można uśrednić wielkości charakteryzujące jego makroskopowe własności jako jednorodnego układu.
4. Zderzenia cząsteczek są sprężyste i natychmiastowe. Czas trwania zderzeń jest pomijalnie mały w stosunku do czasu pomiędzy zderzeniami.
5. Cząsteczki gazu nie oddziałują ze sobą poza momentami zderzeń

Równanie stanu gazu

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

Dla 1 mola gazu: $p \cdot V = R \cdot T$

Stała gazowa: $R = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = 8.314511 \frac{J}{mol \cdot K}$

Dla n_M moli gazu:

$$p \cdot V = n_M \cdot R \cdot T$$

Równanie stanu gazu

Mikroskopowa postać równania stanu gazu:

Stała Boltzmann k:

$$k \equiv \frac{R}{N_A} = 1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$$p \cdot V = k \cdot N_A \cdot T$$

$$p = n \cdot k \cdot T$$

$$n = N_A / V$$

n - liczba cząsteczek w jednostce objętości

Pojemność cieplna i ciepło właściwe

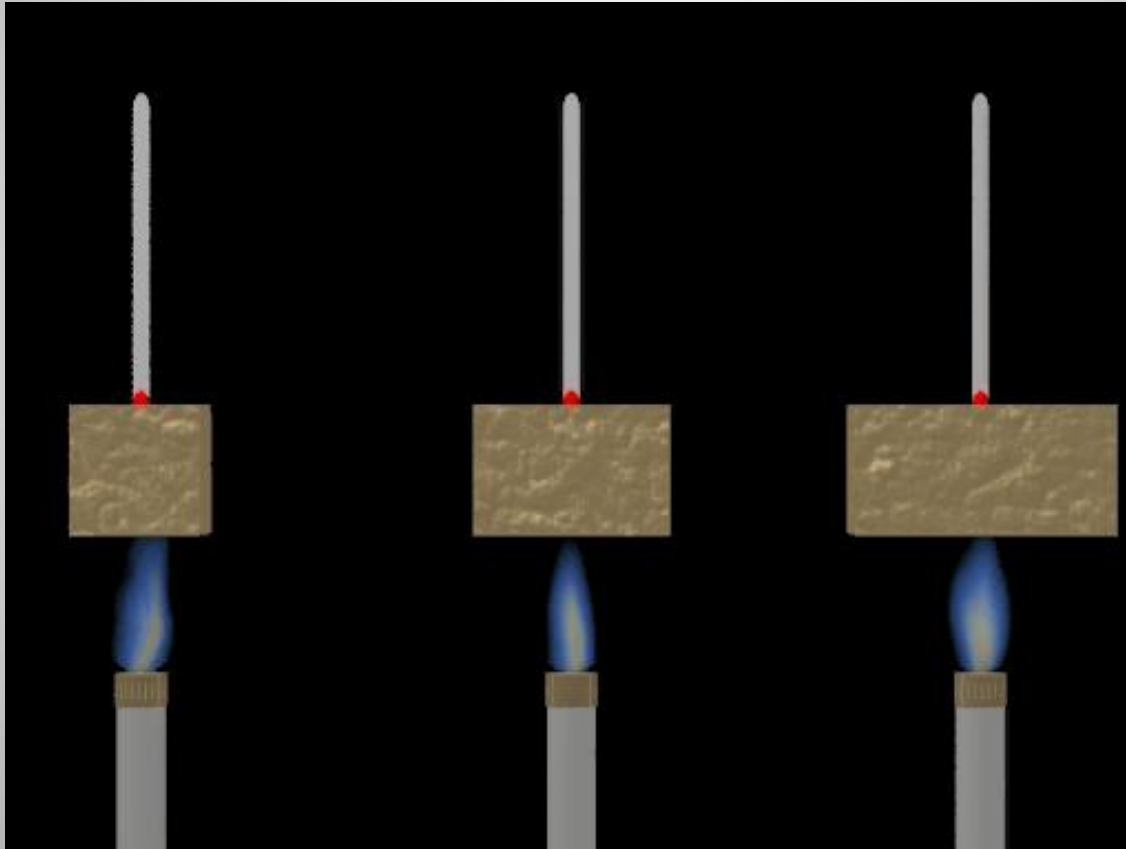
Pojemność cieplna C_c - ilość ciepła potrzebna do podwyższenia temperatury ciała o jeden kelwin

$$C_c = \frac{\delta Q}{dT} \left[\frac{J}{K} \right] \quad \leftarrow \text{zależy od masy ciała}$$

Molowe ciepło właściwe - pojemność cieplna jednego mola substancji.

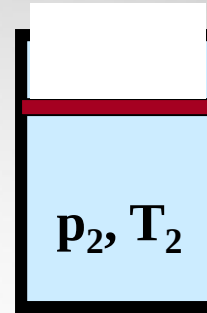
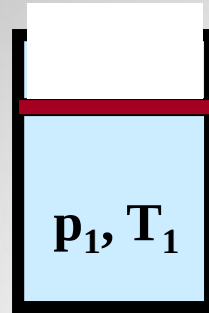
Pojemność cieplna zależy od rodzaju procesu, w którym ciało jest ogrzewane - δQ nie jest funkcją stanu.

Pojemność cieplna



Przemiana izochoryczna

$$V = \text{const}$$



$$W = 0$$

Z równania stanu gazu:

$$p \cdot V = n_M \cdot R \cdot T$$

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

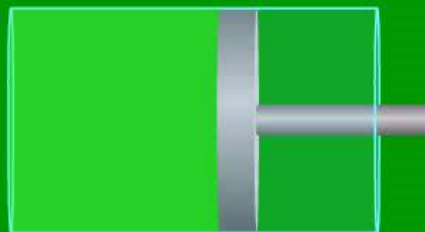
I zasada termodynamiki:

$$\delta Q_V = dU$$

Energia wewnętrzna zależy tylko od temperatury.

Przemiana izochoryczna

Podczas przemiany izochorycznej utrzymywana jest stała objętość gazu. Włączenie ogrzewania (wzrost temperatury) spowoduje jedynie wzrost ciśnienia.



ROZPOCZNIJ
GRZANIE



RESTART

Energia wewnętrzna

W przemianie izochorycznej:

$$\delta Q_V = dU$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Dla 1 mola:

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

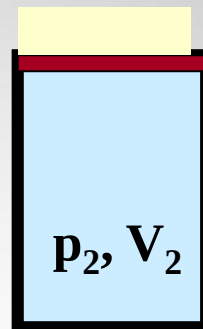
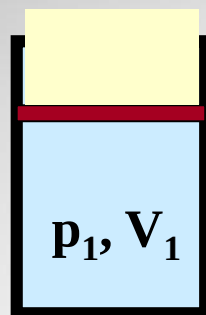
C_V - ciepło molowe

Dla n_M moli:

$$dU = n_M \cdot C_V \cdot dT$$

Przemiana izotermiczna

$$T = \text{const}$$



$$dU = 0$$

$$p \cdot V = n_M \cdot R \cdot T, \quad \text{czyli} \quad p = \frac{\text{const}}{V}$$

prawo Boyle'a Mariotte'a

Przemiana izotermiczna

Praca wykonana nad układem:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = - n_M \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - n_M \cdot R \cdot T \cdot (\ln V_2 - \ln V_1) =$$
$$= n_M \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$


$$p = \frac{n_M R T}{V}$$

$$dU = \delta Q_T - p \cdot dV$$

$$0 = \delta Q_T - p \cdot dV, \quad \text{czyli} \quad \delta Q_T = p \cdot dV$$

Przemiana izotermiczna

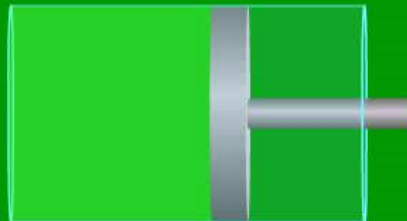
Podczas przemiany izotermicznej utrzymywana jest stała temperatura gazu. Można to uzyskać poprzez bardzo wolne sprężanie i dobry kontakt z otoczeniem (cienkie ścianki naczynia)



ROZPOCZNIJ
SPRĘŻANIE



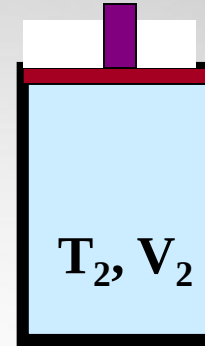
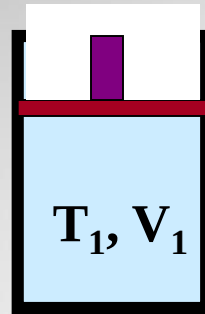
RESTART



ALLConverter.org

Przemiana izobaryczna

$$p = \text{const}$$



Praca wykonana nad układem:

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

$$dU = \delta Q_p - p \cdot dV$$

$$C_V \cdot dT = C_p \cdot dT - p \cdot dV$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

Przemiana izobaryczna

$$C_V \cdot dT = C_p \cdot dT - p \cdot dV \quad : dT$$

Gdy $p = \text{const}$:

$$p \cdot dV = R \cdot dT$$

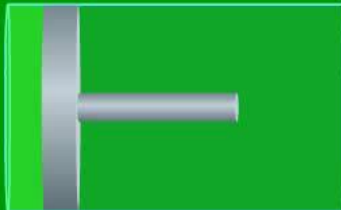
$$C_V = C_p - R$$

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

$$\kappa = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \quad \text{lub} \quad C_V = \frac{R}{\kappa - 1}$$

Przemiana izobaryczna

Podczas przemiany izobarycznej utrzymywana jest stałe ciśnienie gazu. Włączenie ogrzewania (wzrost temperatury) spowoduje jedynie wzrost objętości.



ROZPOCZNIJ
GRZANIE

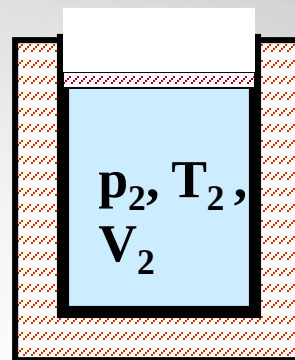
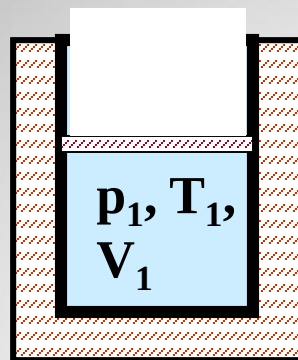


RESTART



ALLConverter.org

Przemiana adiabatyczna



$$\delta Q = 0$$

$$dU = -p \cdot dV$$

$$\overbrace{\delta Q}^0 = \underbrace{dU}_{C_V \cdot dT} + \overbrace{\frac{R \cdot T}{V}}^p \cdot dV, \quad \text{czyli} \quad 0 = C_V \cdot dT + \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV$$

Dzielimy przez $C_V \cdot T$

Przemiana adiabatyczna

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$d(\ln x) = dx / x \quad \longrightarrow \quad d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \cdot \ln V\right) = 0$$

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \cdot \ln V = \text{const}$$

$$R / C_V = \kappa - 1$$

$$\ln T + (\kappa - 1) \cdot \ln V = \text{const} \quad \text{lub} \quad \ln(T \cdot V^{\kappa-1}) = \text{const}$$

Przemiana adiabatyczna

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const}$$

$$pV = RT$$

$$\frac{pV}{R} \cdot V^{\kappa-1} = \text{const}$$

$$\frac{p}{R} \cdot V^{\kappa} = \text{const}$$

$$p \cdot V^{\kappa} = \text{const}$$

Równanie Poissona

Przemiana adiabatyczna

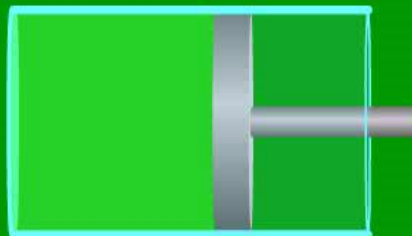
Podczas przemiany adiabatycznej brak jest przepływu ciepła pomiędzy gazem a otoczeniem. Można to uzyskać poprzez zastosowanie dobrej izolacji (osłony adiabatycznej) lub przeprowadzając sprężanie lub rozprężanie bardzo szybko, tak aby przepływ ciepła nie zdążył nastąpić.



ROZPOCZNIJ
SPRĘŻANIE



RESTART



ALLConverter.org

ciśnienie

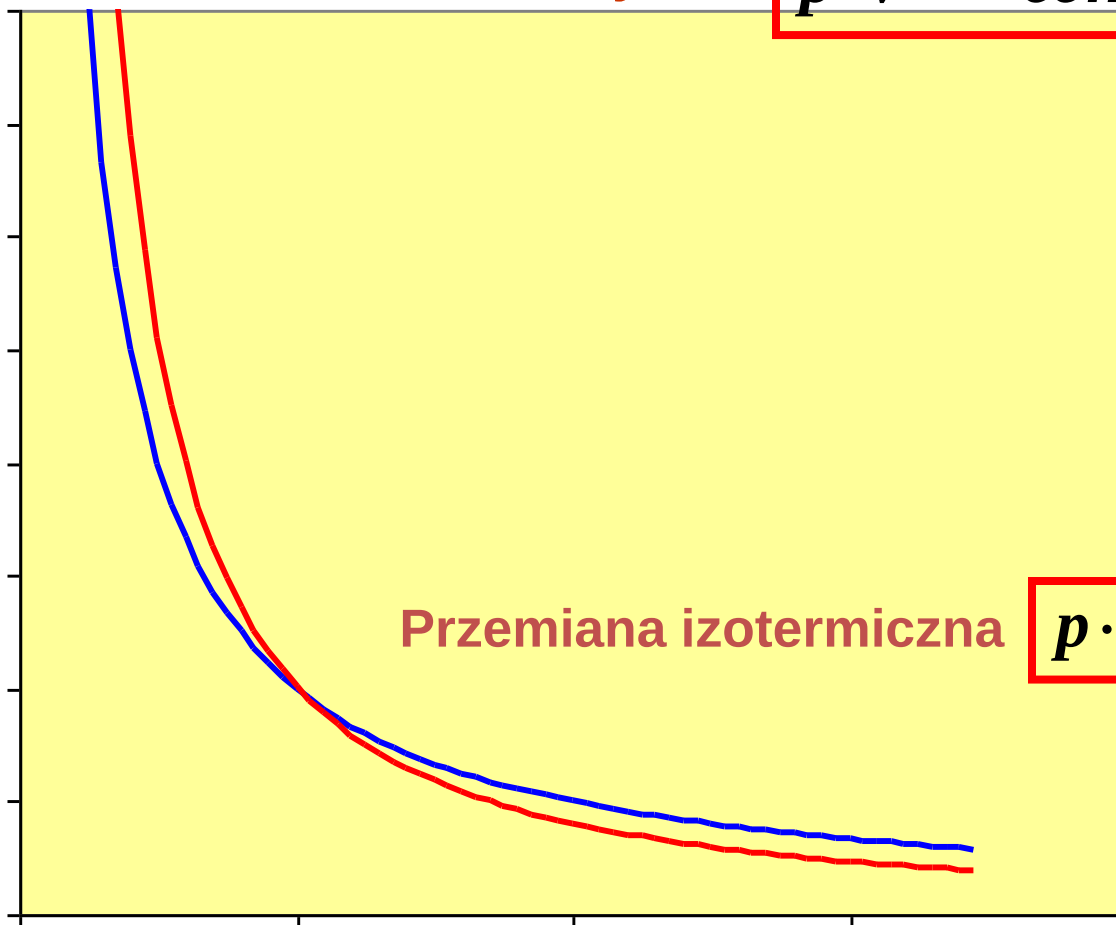
Przemiana adiabatyczna

$$p \cdot V^{\kappa} = \text{const}$$

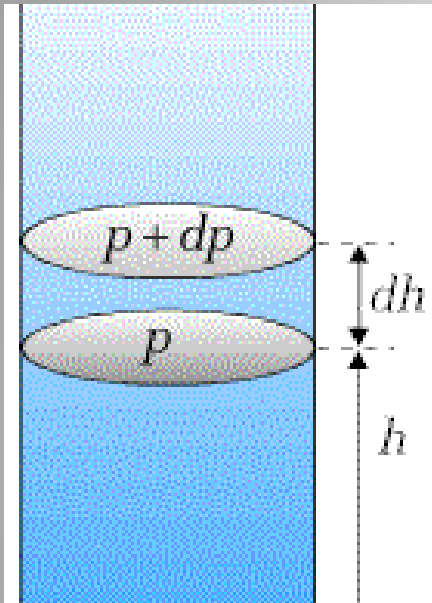
Przemiana izotermiczna

$$p \cdot V = \text{const}$$

objętość



Wzór barometryczny



$$dp = -\rho \cdot g \cdot dh$$

$$p \cdot V = R \cdot T$$

| : M (średnia masa molowa powietrza)

$$p \cdot \underbrace{(V/M)}_{1/\rho} = \frac{R \cdot T}{M}, \quad \text{czyli} \quad \rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T}$$

$$dp = -\frac{M \cdot p \cdot g}{R \cdot T} \cdot dh$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dh$$

$$\ln p = -\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T} + \ln C$$

Wzór barometryczny

$$p = C \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}\right)$$

Dla $h = 0$ $p = p_0$

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}\right)$$


$$\frac{M}{R} = \frac{N_A \cdot m_0}{N_A \cdot k} = \frac{m_0}{k}$$

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 \cdot g \cdot h}{k \cdot T}\right)$$

m_0 - średnia masa
cząsteczki powietrza

Gaz van der Waalsa

Równanie stanu gazu:

Dla 1 mola gazu:

$$p \cdot V = R \cdot T$$

$$(p + p') \cdot (V - V') = R \cdot T$$

ciśnienie pochodzące od
oddziaływań między cząsteczkami

objętość cząsteczek

Ciśnienie kohezyjne p' jest wprost
proporcjonalne do gęstości gazu i sił
działających między cząsteczkami

Siły też są proporcjonalne do gęstości

$$p' \sim \rho \cdot F \sim \rho^2 \sim 1/V^2$$

gęstość jest odwrotnie
proporcjonalna do
objętości

Gaz van der Waalsa

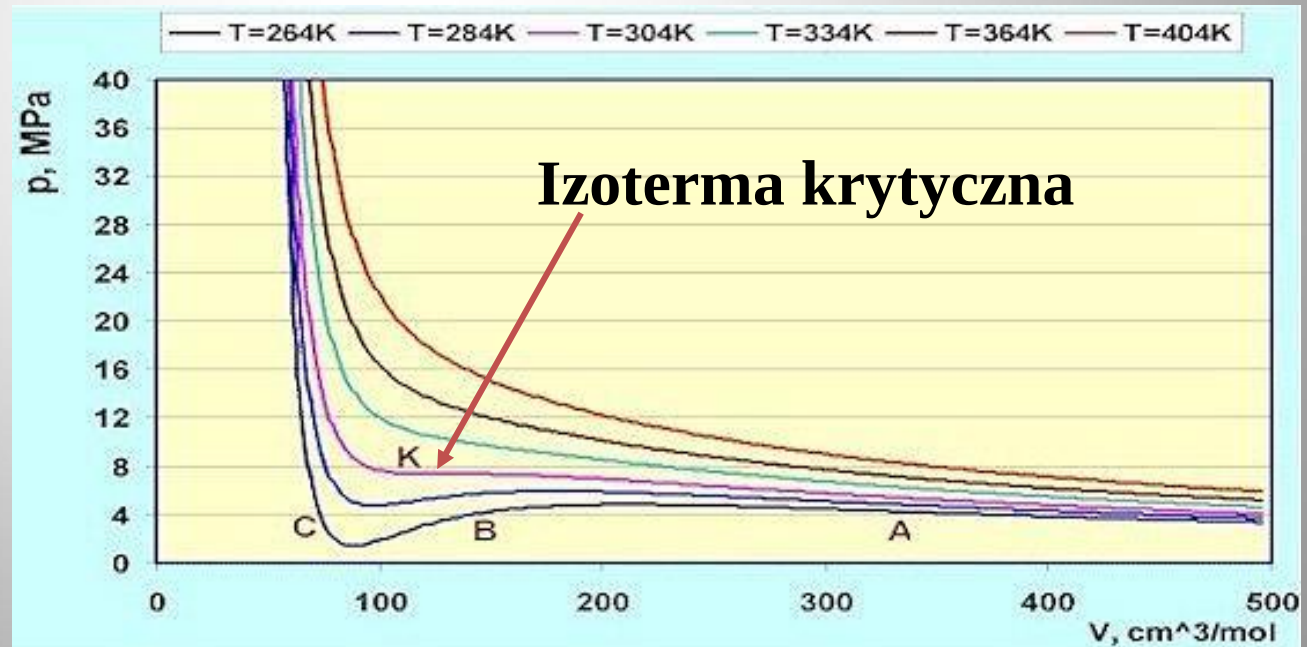
$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

Gdzie:

$$p' = a/V^2$$

$$V' = b$$

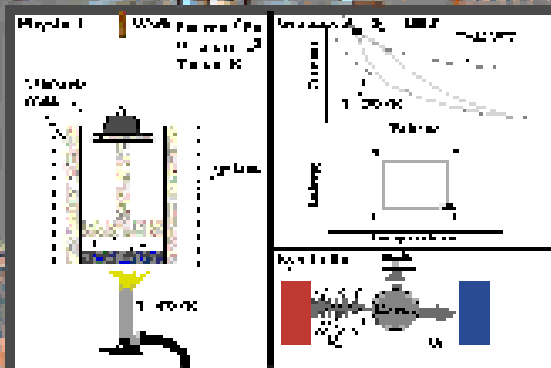
$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$



Cykl Carnota

University of Wisconsin-Stout
Department of Physics

Carnot Heat Engine



Produced by
Alan J. Scott
Aron Johnson

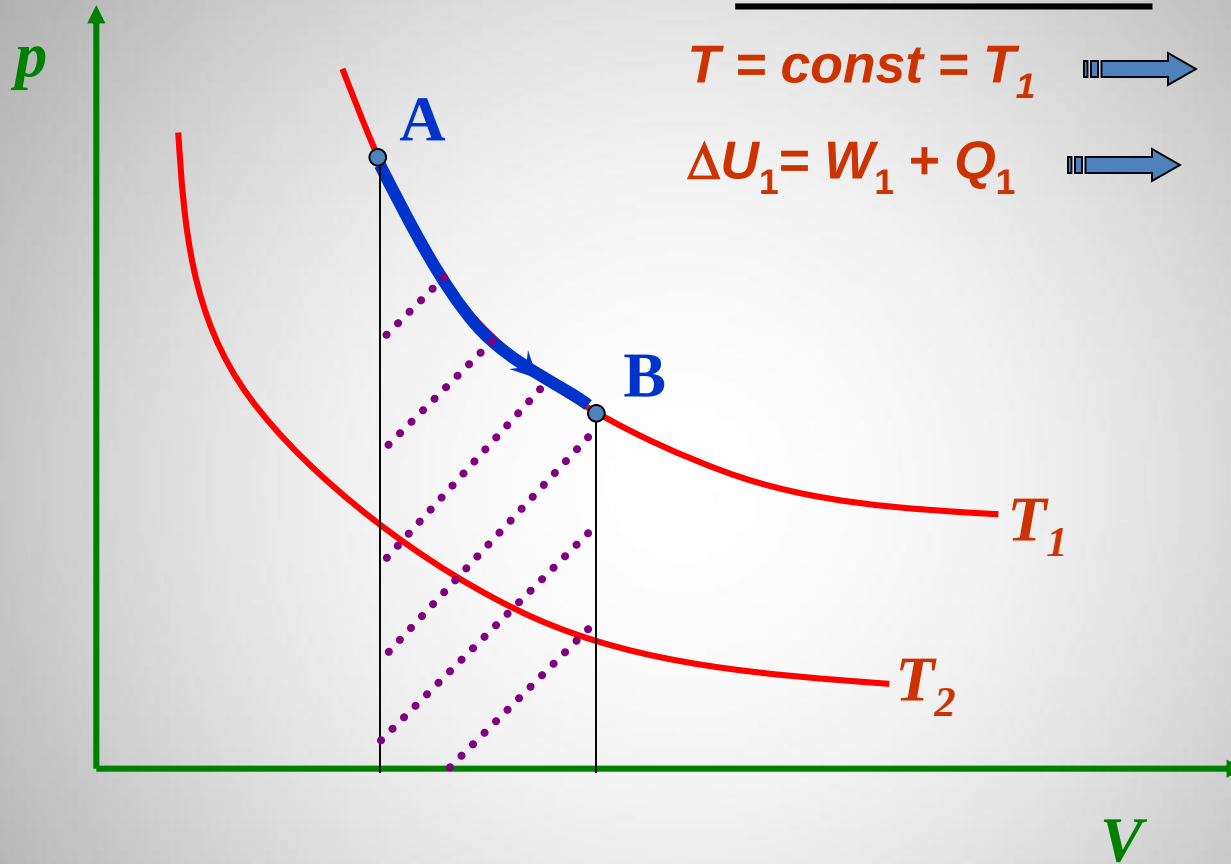
Project funded by a Nakatani Instructional Technologies
Grant, UW-Stout

COPYRIGHT © 1998 BY ALAN J. SCOTT, UW-STOUT

Cykl Carnota

Przemiana AB:

$$T = \text{const} = T_1 \implies \Delta U_1 = 0$$
$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 \implies W_1 = -Q_1$$

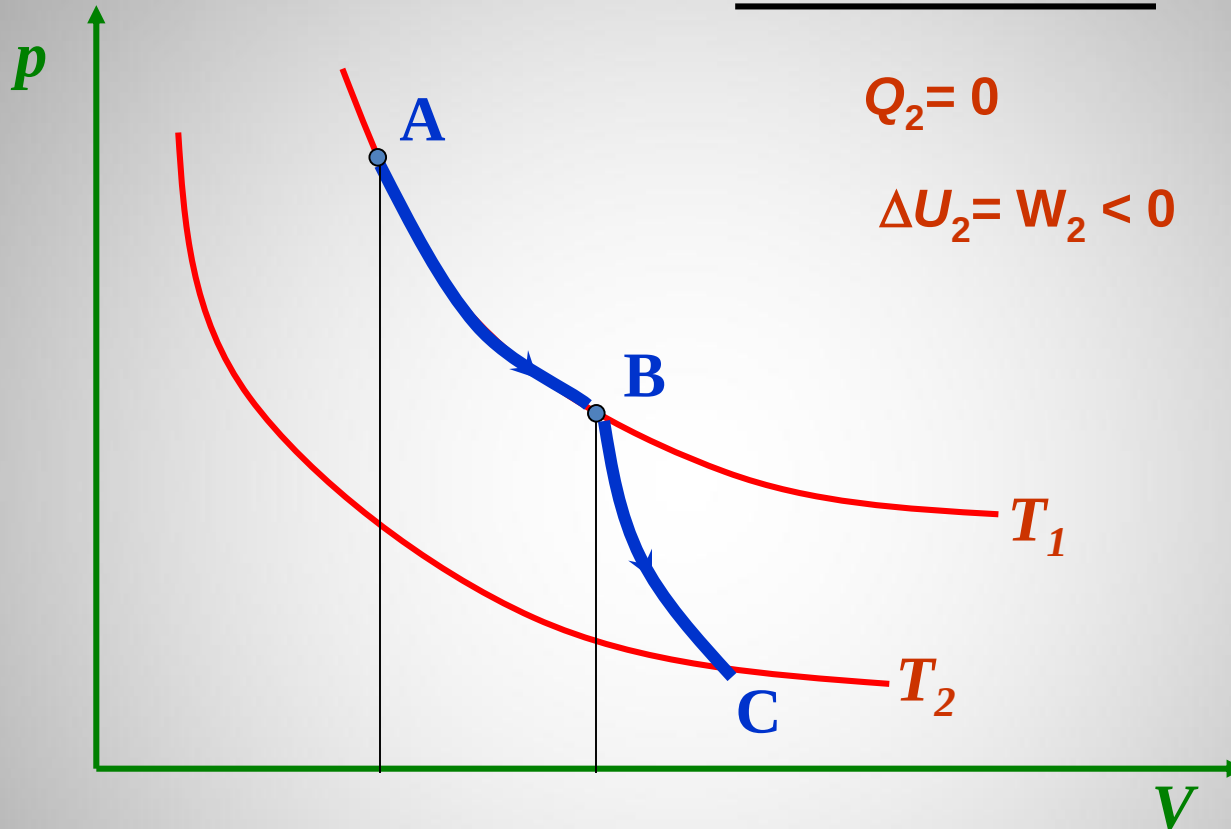


$W_1 < 0$ (praca jest odbierana od układu),

$Q_1 > 0$ (ciepło jest dostarczane do układu)

Cykl Carnota

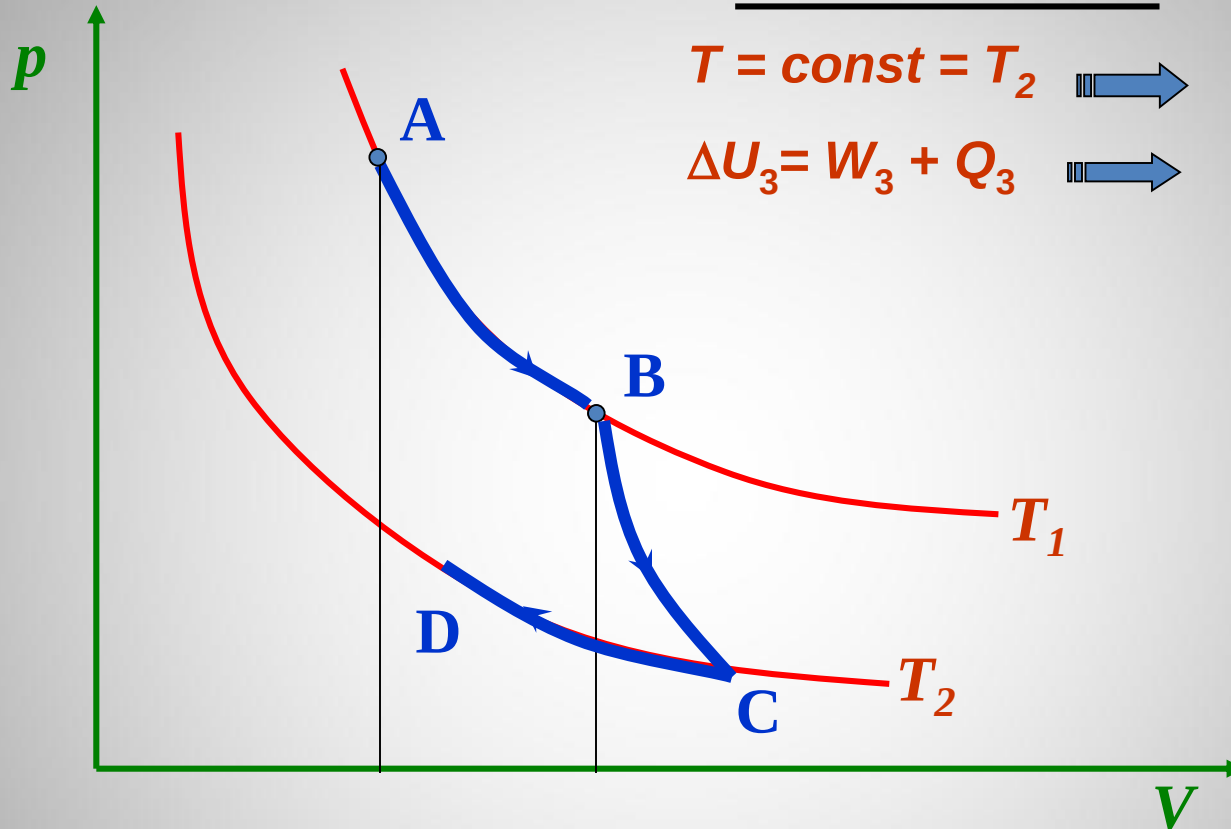
Przemiana BC:



$W_2 < 0$ (praca jest odbierana od układu),

Cykl Carnota

Przemiana CD:



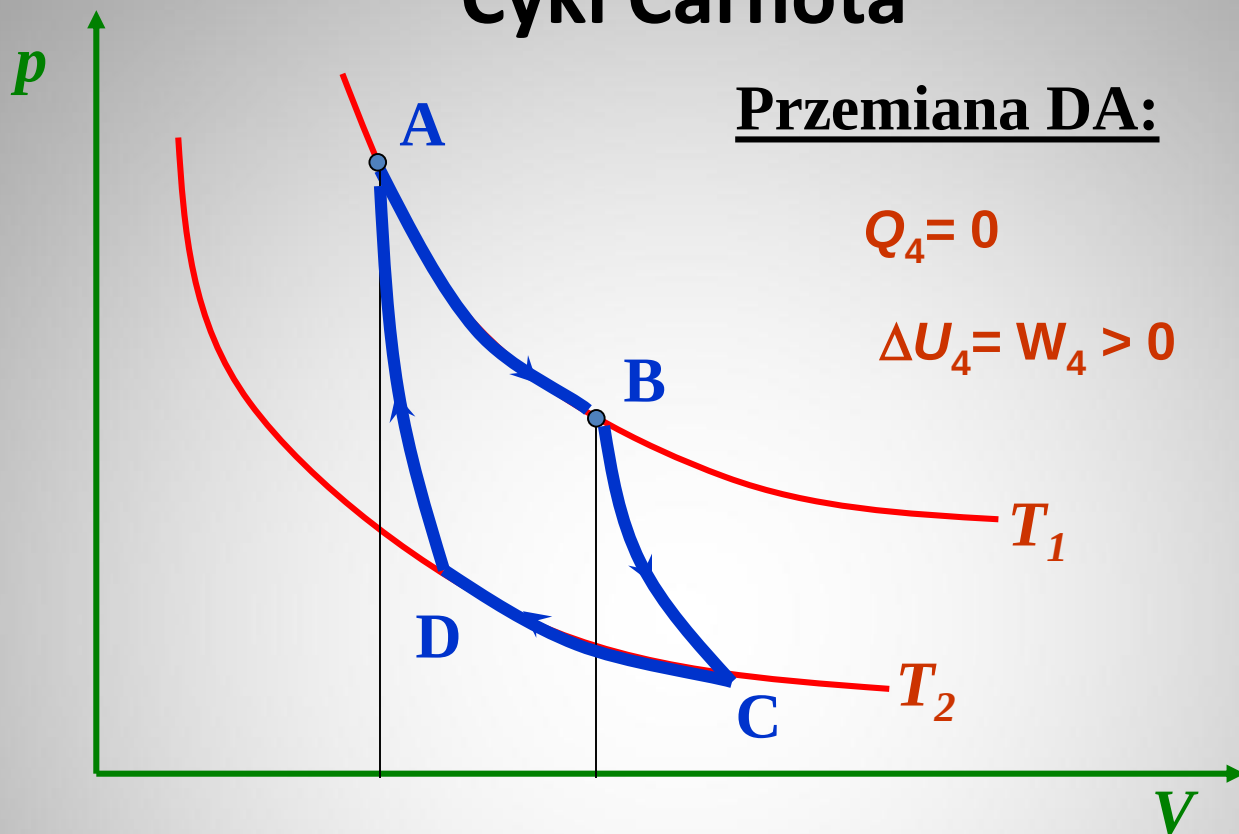
$$T = \text{const} = T_2 \Rightarrow \Delta U_3 = 0$$

$$\Delta U_3 = W_3 + Q_3 \Rightarrow W_3 = -Q_3$$

$W_1 > 0$ (praca jest dostarczana do układu),

$Q_1 < 0$ (ciepło jest odbierane od układu)

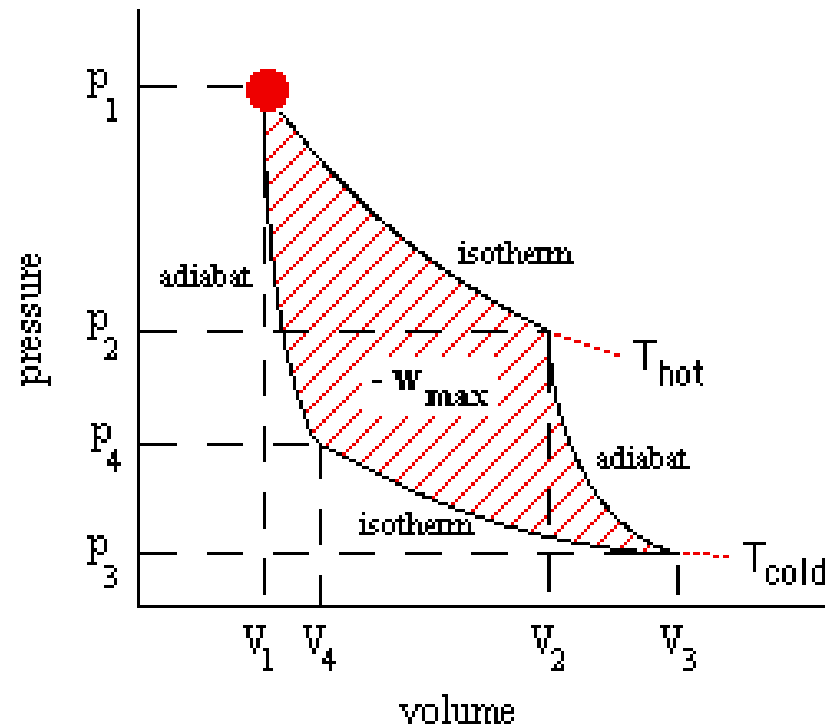
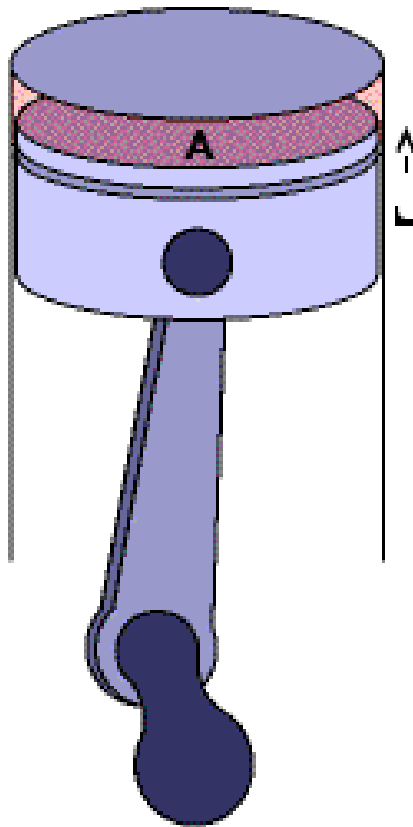
Cykl Carnota



$W_4 > 0$ (praca jest dostarczana do układu),

Sprawność cyklu:
$$\eta = \frac{W}{Q_p} = \frac{Q_p - Q_{od}}{Q_p} = 1 - \frac{Q_{od}}{Q_p}$$

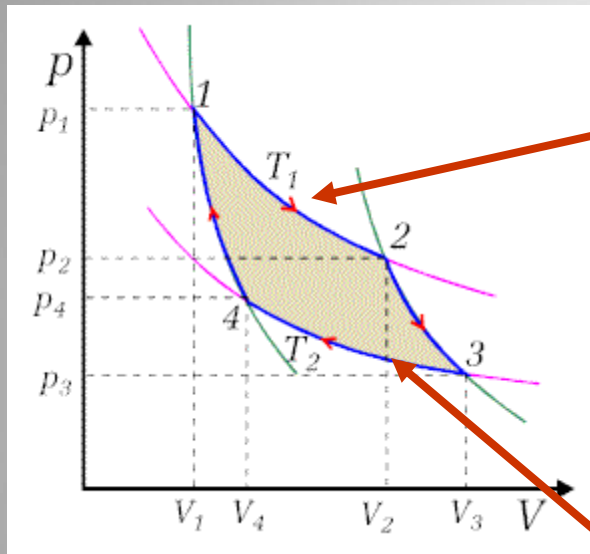
Cykl Carnota



Cykl Carnota

Cykl Carnota jest cyklem o sprawności największej z możliwych.

Ciepło pobrane:



$$W'_1 = Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = R \cdot T_1 \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Ciepło oddane:

$$W'_2 = Q_2 = \int_{V_3}^{V_4} p \cdot dV = R \cdot T_2 \cdot \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} < 0$$

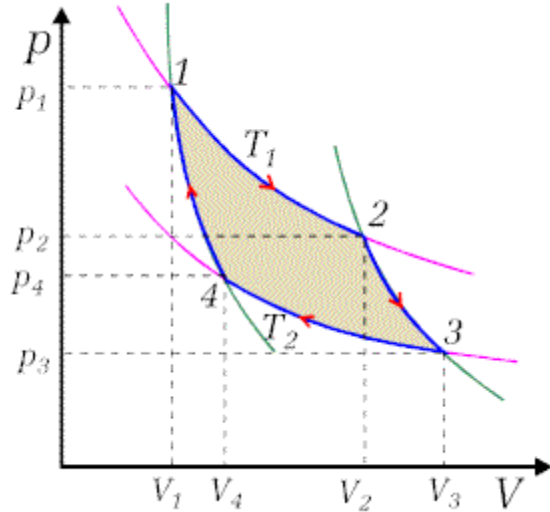
$$\bar{Q}_2 = -Q_2$$

$$W' = Q_p - Q_{od} = Q_{AB} - \bar{Q}_{CD}$$

Sprawność:

$$\eta = \frac{W'}{Q_p} = \frac{Q_{AB} - \bar{Q}_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{\bar{Q}_{CD}}{Q_{AB}}$$

Cykl Carnota



$$\eta = \frac{W'}{Q_p} = \frac{Q_{AE} - \bar{Q}_{CD}}{Q_{AE}} = 1 - \frac{\bar{Q}_{CD}}{Q_{AE}}$$

$$\eta = 1 - \frac{\cancel{RT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}}{\cancel{RT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}}$$

Dla przemian adiabatycznych:

$$T_1 \cdot V_2^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_3^{\kappa-1} \quad \text{oraz} \quad T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_4^{\kappa-1}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} \quad \text{czyli} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Cykl Carnota

Sprawność cyklu
odwracalnego:

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

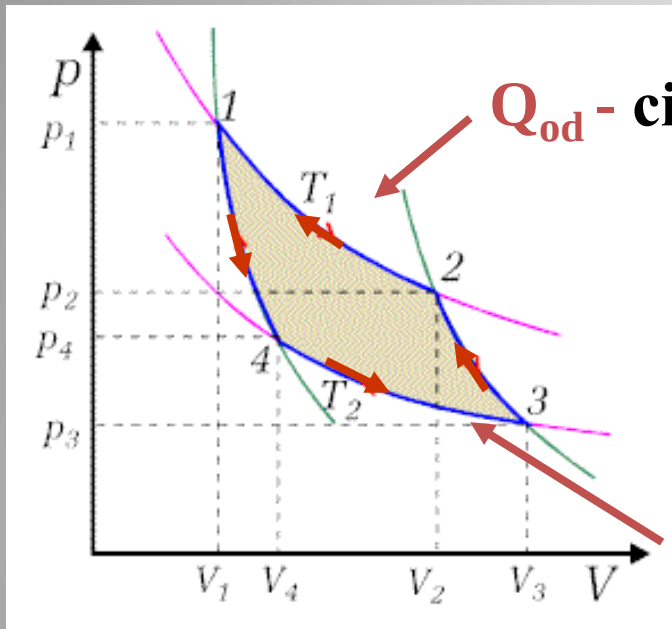
Sprawność cyklu
nieodwracalnego:

$$\eta = 1 - \frac{\bar{Q}_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Twierdzenia Carnota:

- 1. Wszystkie silniki pracujące w cyklu odwracalnym pomiędzy tymi samymi temperaturami mają tę samą sprawność.*
- 2. Sprawność cyklu nieodwracalnego jest zawsze mniejsza od sprawności cyklu odwracalnego*

Cykl odwrotny



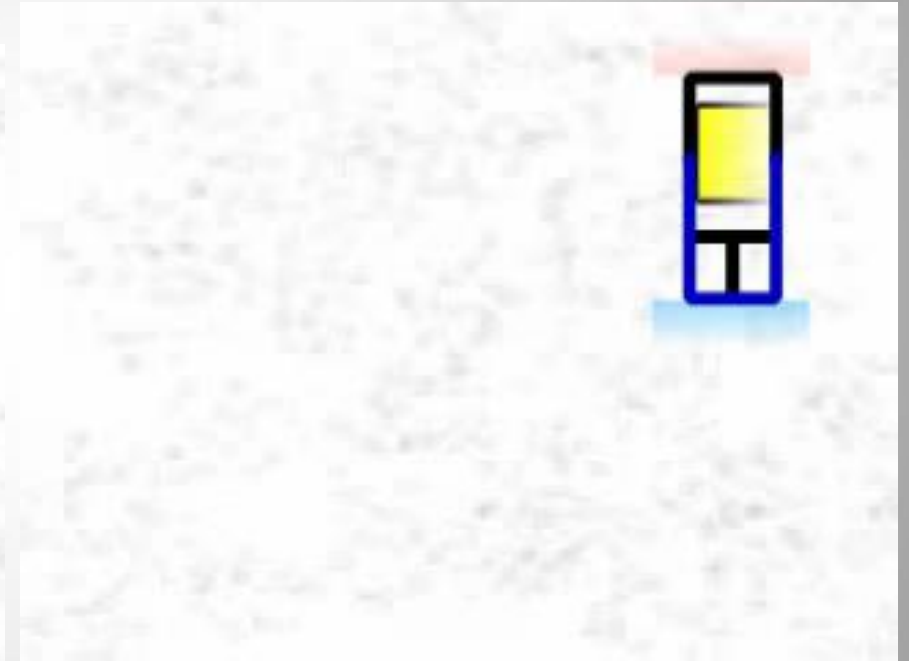
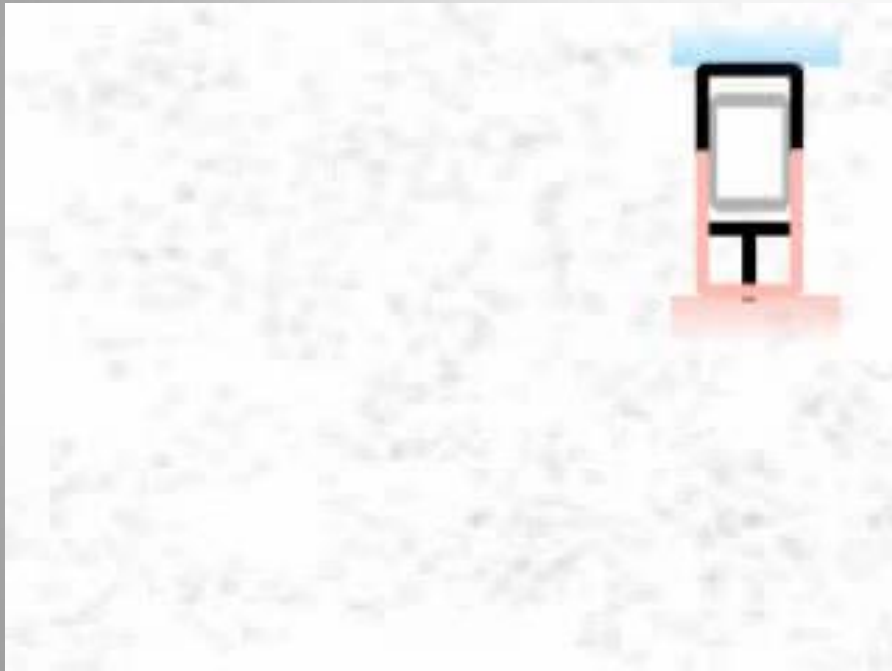
Q_{od} - ciepło oddane grzejnikowi

$$Q_p < Q_{od}$$

Q_p - ciepło pobrane od chłodnicy

Temperatura chłodnicy maleje, temperatura grzejnika rośnie
kosztem pracy wykonanej nad układem - **lodówka**

Cykl odwrotny



Entropia

Dla dowolnego cyklu odwracalnego:

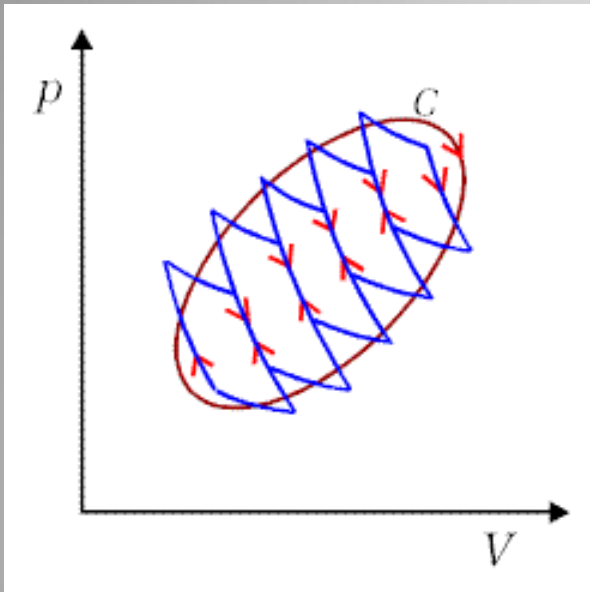
$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Funkcja stanu

Entropia S:

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



Entropia

Entropia S:

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

Jaki jest związek między tymi definicjami ?

Entropia S :

$$S = k \cdot \ln W$$

Obliczmy zmianę entropii 1 mola gazu doskonałego, który rozprężył się izotermicznie od objętości V_1 do objętości V_2 .

$$dU = 0$$

$$p = RT/V$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RTdV}{V \cdot T} = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Entropia

To samo ze wzoru :

$$S = k \cdot \ln W$$

$$\Delta S = k(\ln W_2 - \ln W_1) = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$W_2 = 1$ – prawdopodobieństwo, że po rozprężeniu wszystkie cząstki są w objętości V_2

W_1 – prawdopodobieństwo, że po rozprężeniu wszystkie cząstki są w objętości V_1

Prawdopodobieństwo, że **1 cząstka** znajdzie się w objętości V_1 :

$$\frac{V_1}{V_2}$$

Prawdopodobieństwo, że N_A **cząstek** znajdzie się w objętości V_1 :

$$W_1 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{N_A}$$

Entropia

$$\int_{A(n)}^B \frac{\delta Q}{T} < S(B) - S(A)$$

Dla układu izolowanego:

$$\delta Q = 0$$



$$\int_{A(n)}^B \frac{\delta Q}{T} = 0$$

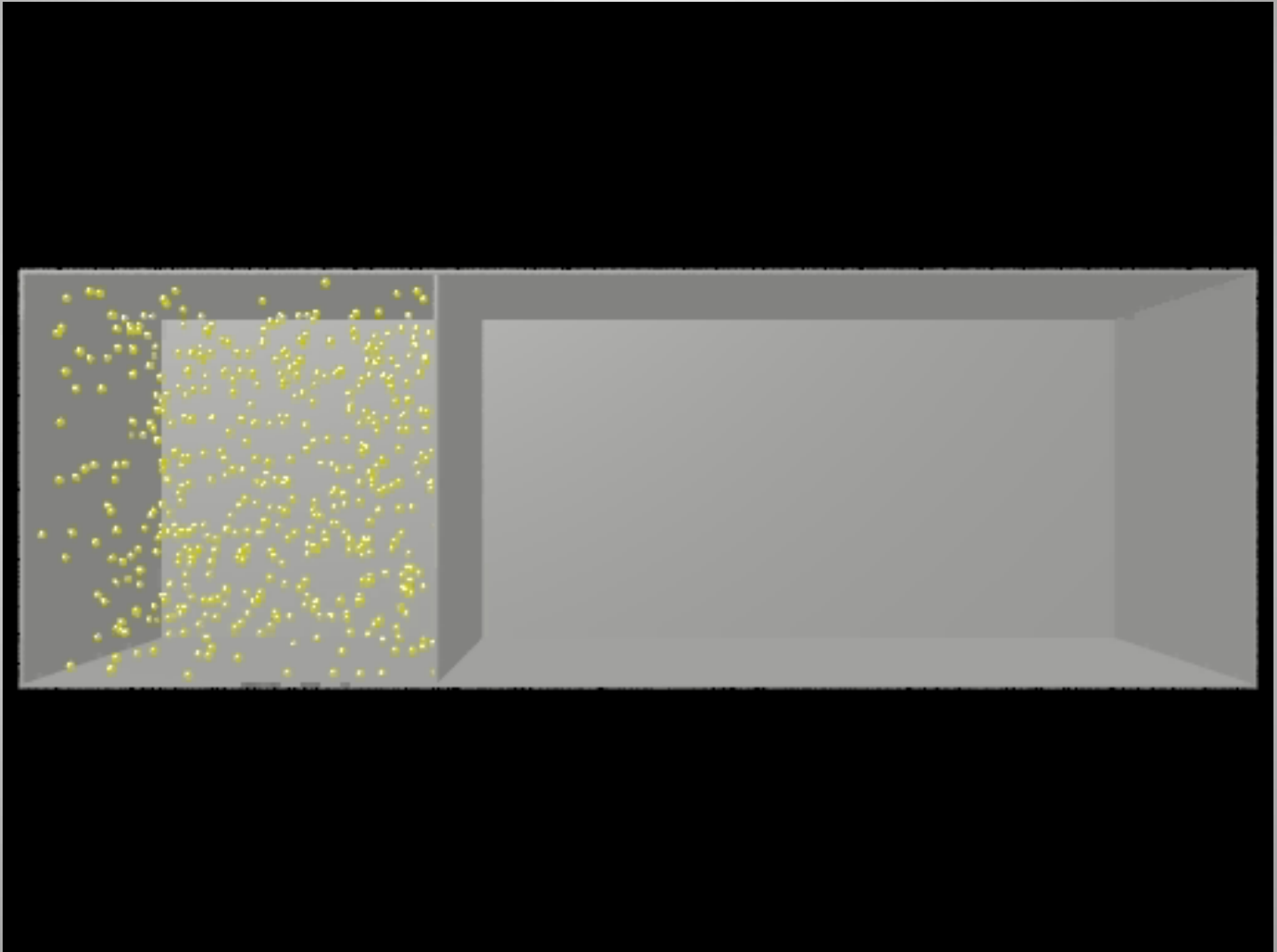
$$S(B) > S(A)$$

Entropia układu izolowanego, w którym zachodzą procesy nieodwracalne może tylko rosnąć.

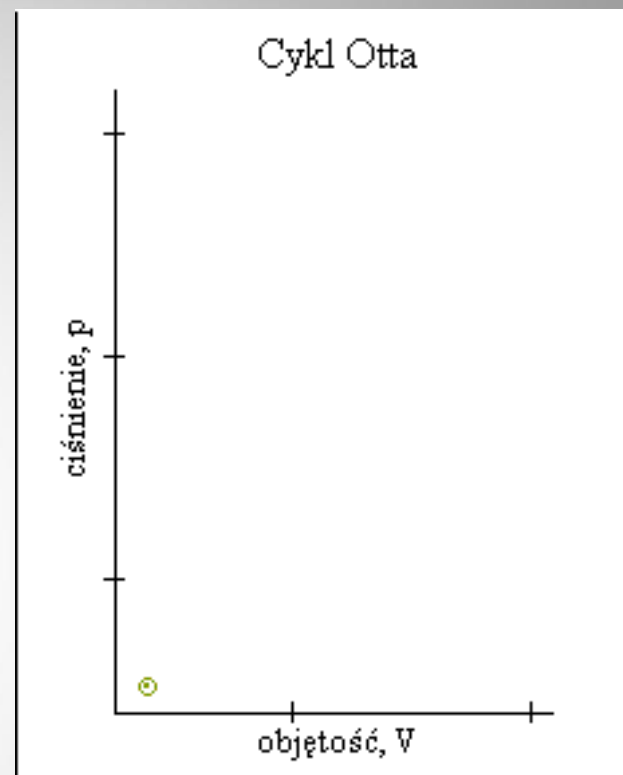
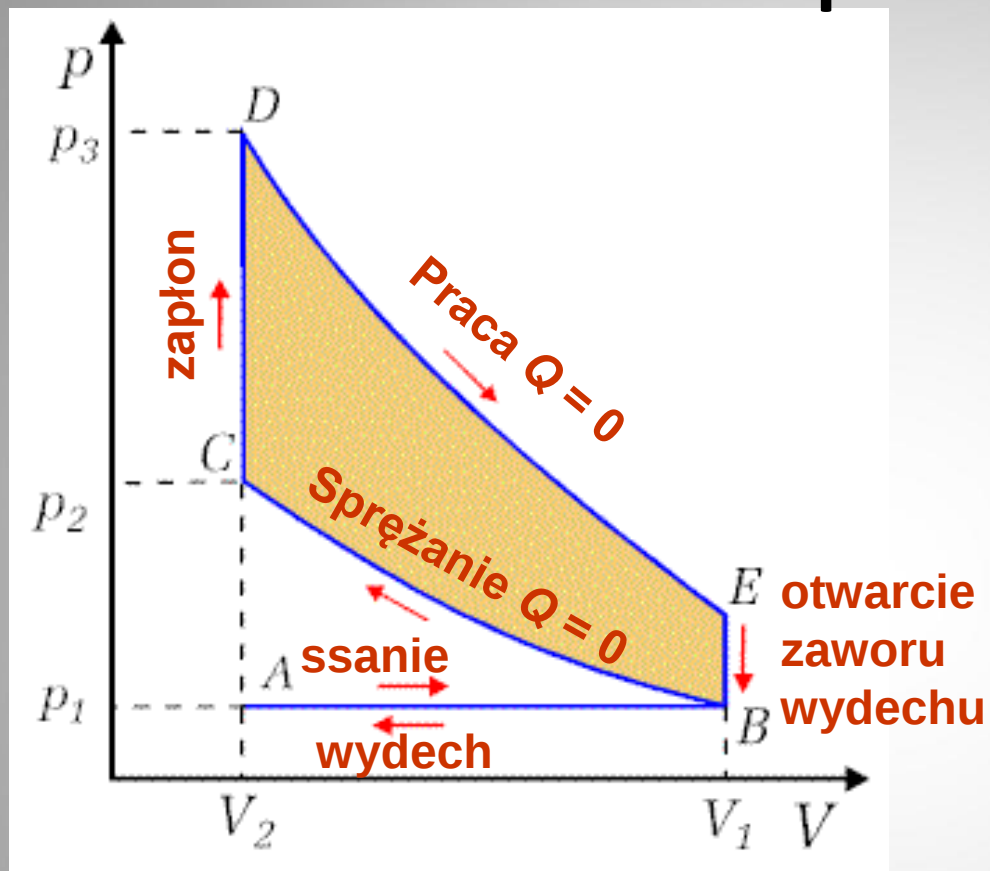
II zasada termodynamiki

1. **Clausius (1850r):** *Nieemożliwe jest przekazywanie ciepła przez ciało o temperaturze niższej ciała o temperaturze wyższej bez wprowadzenia innych zmian w obu ciałach i w otoczeniu.*
2. **Kelvin (1851r.):** *Nieemożliwe jest pobieranie ciepła z jednego termostatu i zamiana go na pracę bez wprowadzania innych zmian w układzie i w otoczeniu.*
3. *Skonstruowanie perpetuum mobile drugiego rodzaju jest niemożliwe.*
4. **Entropia układu izolowanego nie może maleć.**

Wzrost entropii demon makswella



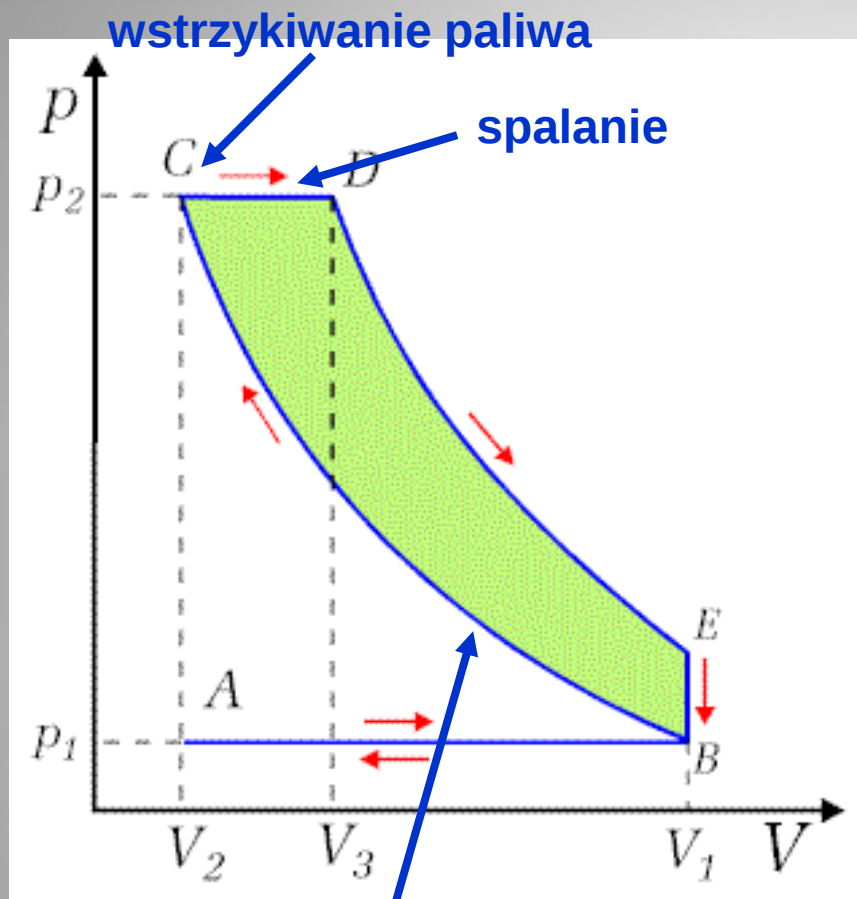
Silnik spalinywy



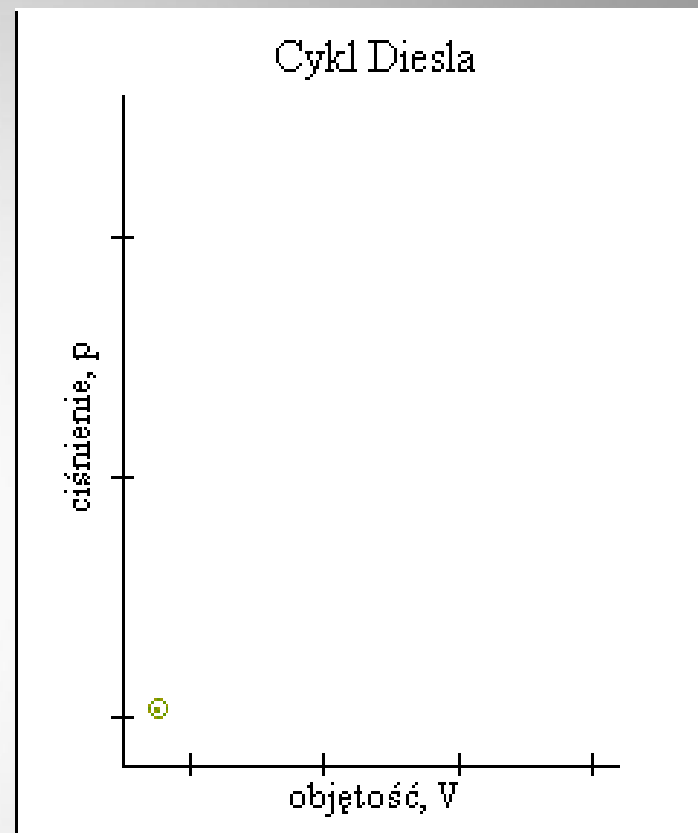
$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} \quad \text{gdzie} \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\frac{V_2}{V_1} \leq 7$$

Silnik Diesla



sprężanie powietrza



$$\eta = \frac{1}{\kappa} \cdot \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\kappa-1} \cdot \frac{1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\kappa}}{1 - \frac{V_2}{V_3}} \quad \text{gdzie} \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

III zasada termodynamiki

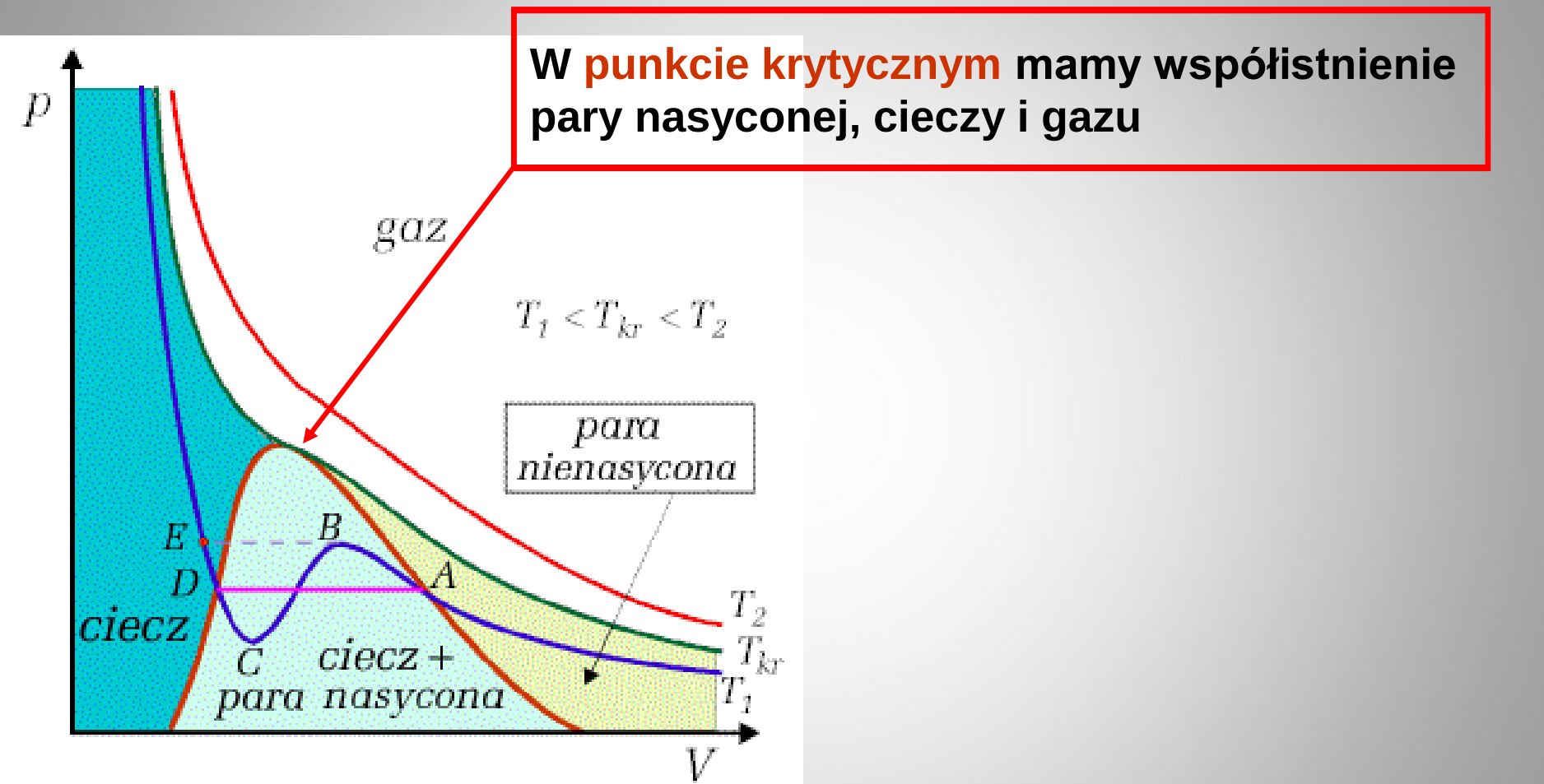
Jaka jest najniższa osiągalna temperatura ?

(Ernst 1906) Nie można przy pomocy skończonej liczby procesów osiągnąć temperatury zera bezwzględnego

Inaczej:

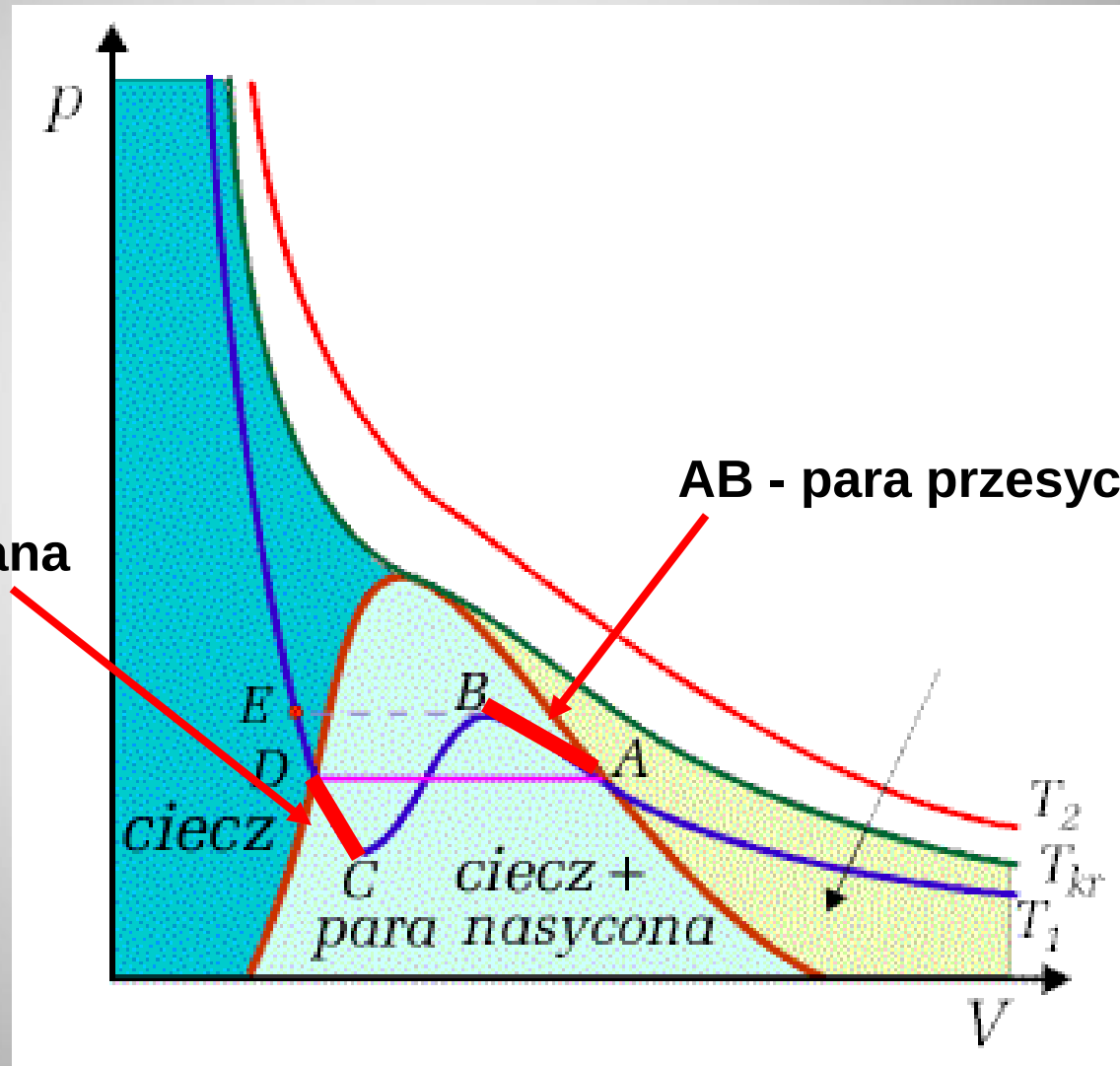
Przy zbliżaniu się do temperatury zera bezwzględnego entropia układów termodynamicznych dąży do zera

Parowanie i skraplanie



Aby skroplić gaz trzeba obniżyć jego temperaturę poniżej temperatury krytycznej

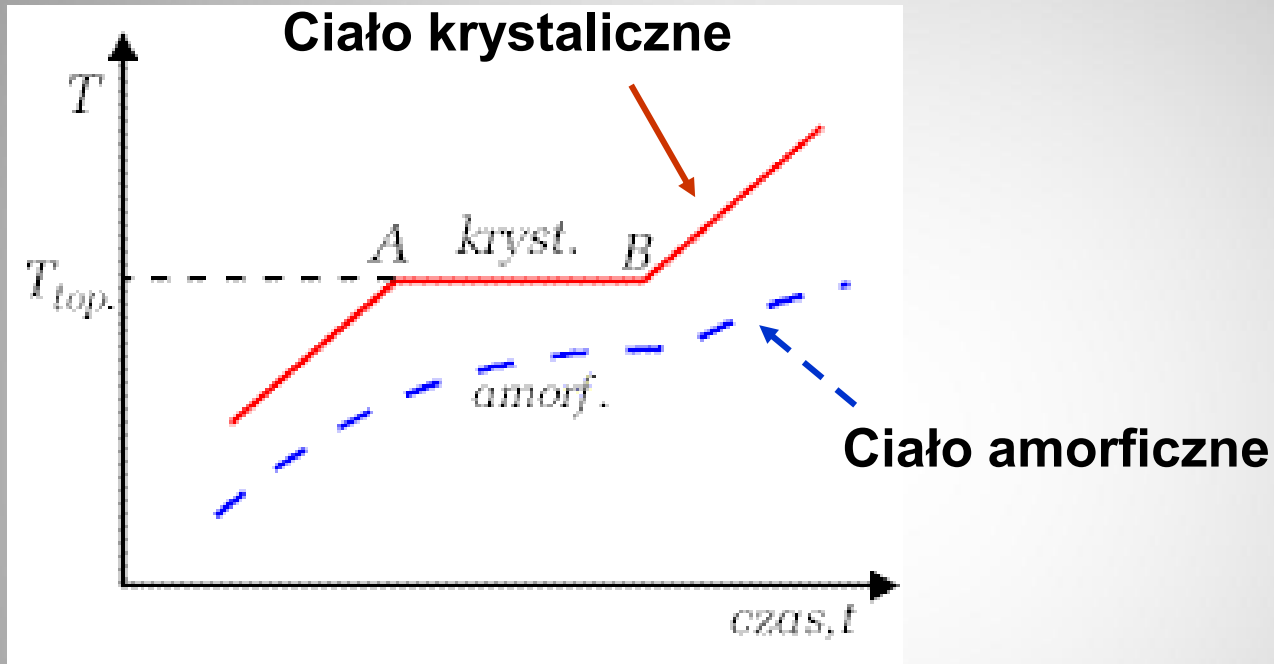
Parowanie i skraplanie



AB - para przesycona

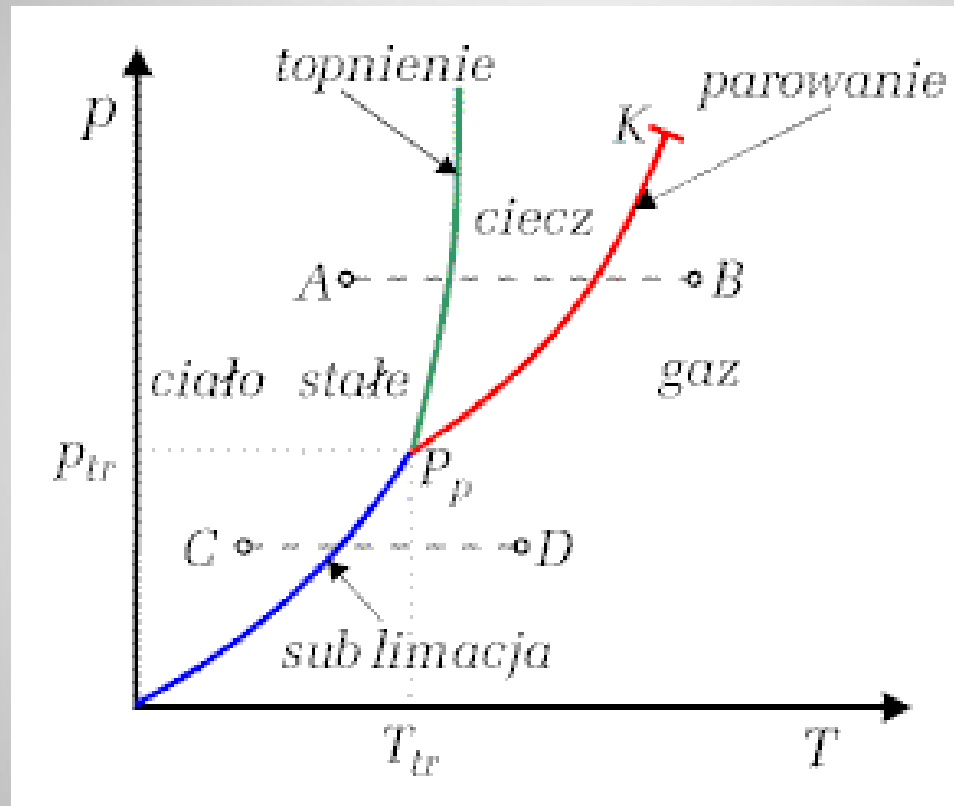
DC - ciecz przegrzana

Topnienie i krystalizacja

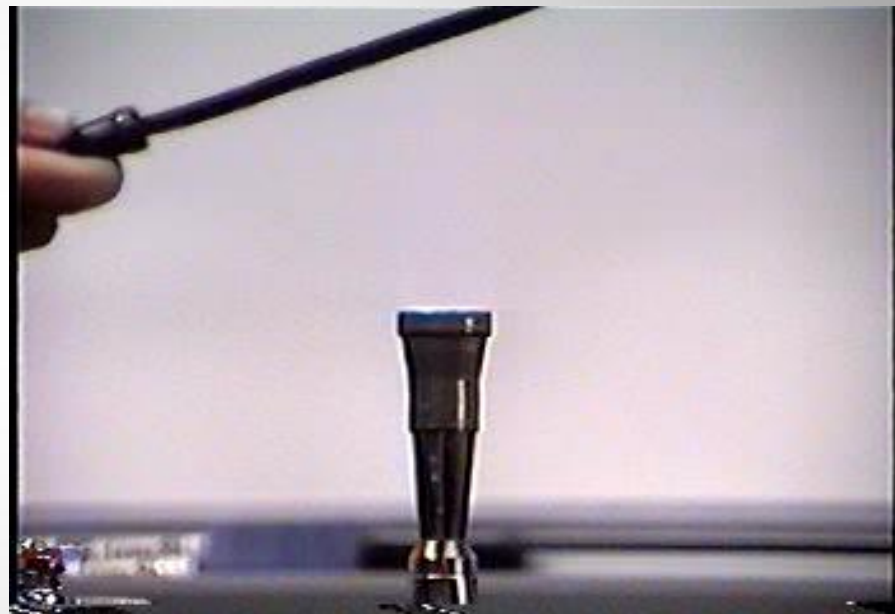


Ciepło topnienia

Wykres stanu

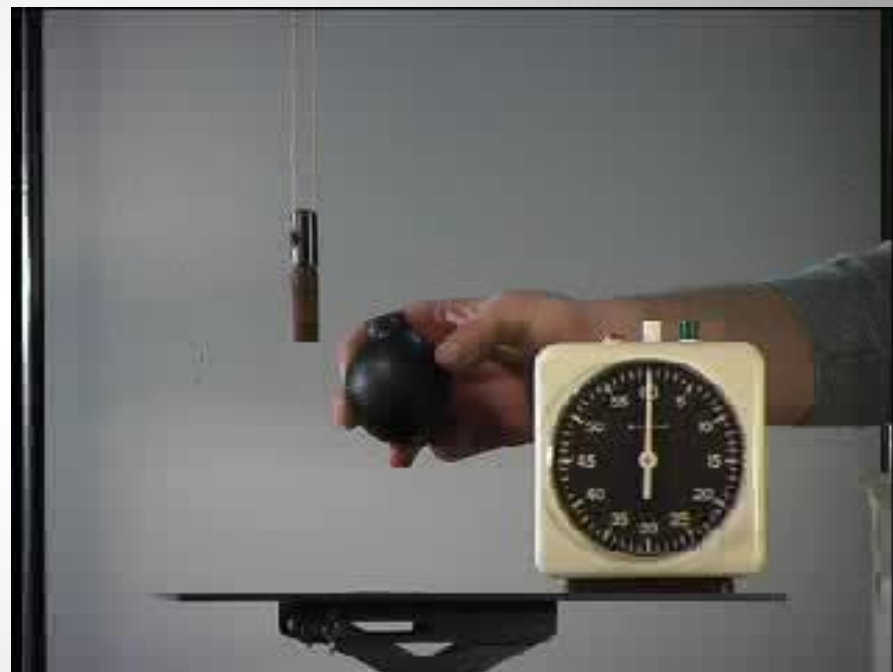


Rozszerzalność cieplna

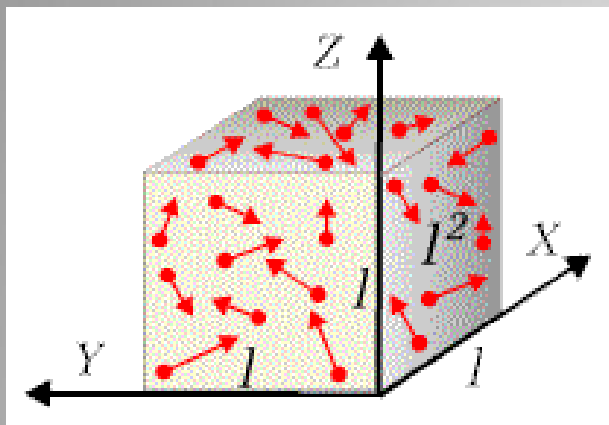


$$l = l_0(1 + \alpha\Delta t)$$

Rozszerzalność cieplna

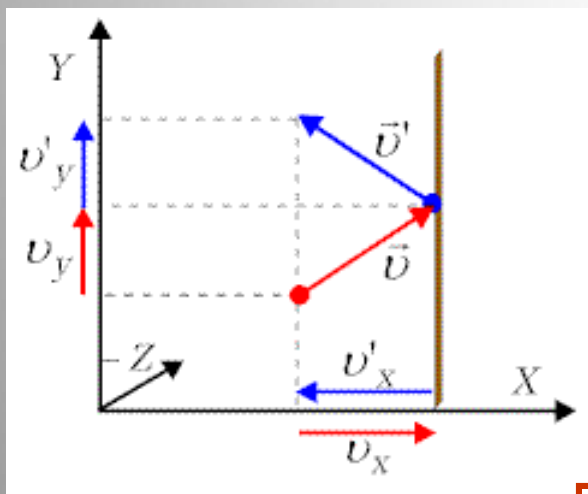


Mikroskopowy opis gazu



ciśnienie gazu z mikroskopowego punktu widzenia

$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

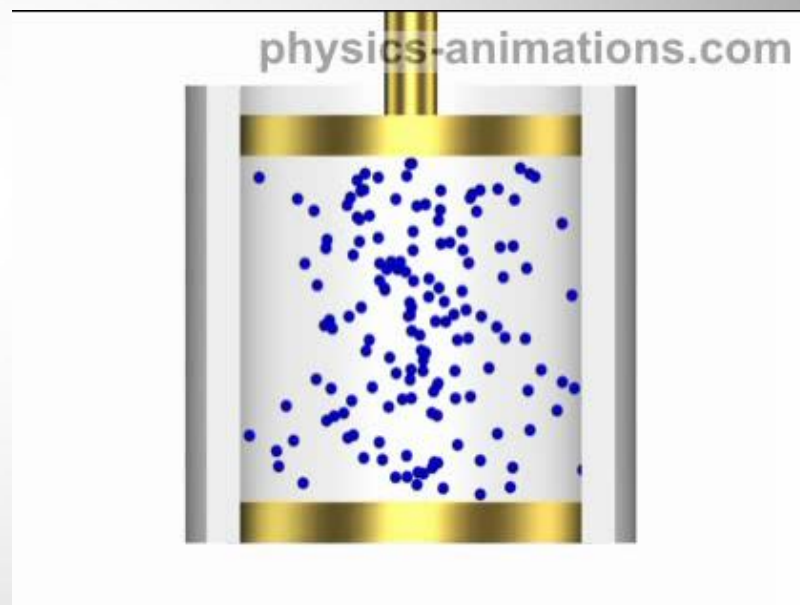
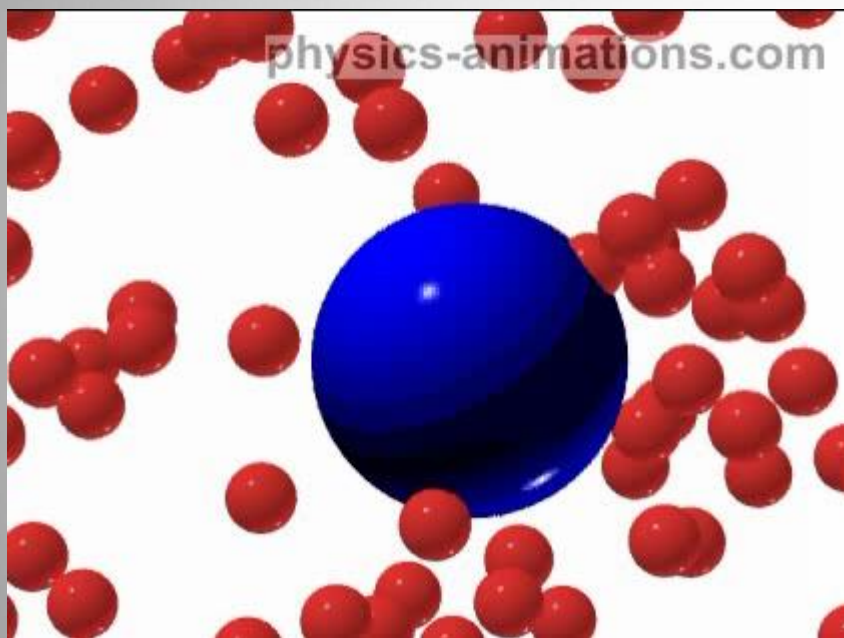


$$v'_x = -v_x, \quad v'_y = v_y, \quad v'_z = v_z$$

Zmiana pędu cząsteczki:

$$\Delta P_x = -m \cdot v_x - (m \cdot v_x) = -2m \cdot v_x$$

Mikroskopowy opis gazu



Mikroskopowy opis gazu

$$\Delta P / \Delta t = F$$

Siła, jaką wywarła na ściankę zderzająca się z nią cząsteczka.

$$2 m \cdot v_x$$

Czas między 2 kolejnymi zderzeniami:

$$\Delta t = 2 \cdot l / v_x$$

$$\frac{\Delta P_x}{\Delta t} = \frac{v_x}{2 \cdot l} \cdot 2 \cdot m \cdot v_x = \frac{m \cdot v_x^2}{l}$$

$$p = F / S = F / l^2$$

Ciśnienie całkowite otrzymamy sumując ciśnienia wywierane przez wszystkie cząsteczki zderzające się ze ścianą.

Mikroskopowy opis gazu

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \cdot v_{xi}^2}{l \cdot l^2} = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \overbrace{\frac{m \cdot N}{V}}^{\rho} \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \right) = \rho \cdot \langle v_x^2 \rangle$$

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

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = 3 \cdot \langle v_x^2 \rangle$$

Mikroskopowy opis gazu

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m \cdot N}{V} \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \langle v^2 \rangle \quad | \cdot V$$

$$p \cdot V = n_M \cdot R \cdot T$$

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \langle v^2 \rangle \cdot V = \frac{1}{3} \cdot \overbrace{\rho \cdot V}^{n_M \cdot \mu} \cdot \langle v^2 \rangle = n_M \cdot R \cdot T$$

$$\frac{1}{3} \cdot \mu \cdot \langle v^2 \rangle = R \cdot T$$

Mikroskopowy opis gazu

$$\frac{1}{3} \cdot \mu \cdot \langle v^2 \rangle = R \cdot T \quad \left| \cdot \frac{3}{2 \cdot N_A} \right.$$

$$\frac{1}{2} \cdot \overbrace{\frac{\mu}{N_A}}^{m_0} \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot \overbrace{\frac{R}{N_A}}^k \cdot T$$

$$\frac{1}{2} \cdot m_0 \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej chaotycznego ruchu cząsteczek

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 \cdot k \cdot T}{m_0}$$

$$v_{\text{śr. kw.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_0}}$$

Mikroskopowy opis gazu

$$\frac{1}{2} \cdot m_0 \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Zasada ekwipartycji energii

Na każdy stopień swobody cząsteczki przypada średnio ta sama energia równa:

$$\frac{k \cdot T}{2}$$

$$\langle E \rangle = (f / 2) \cdot k \cdot T$$

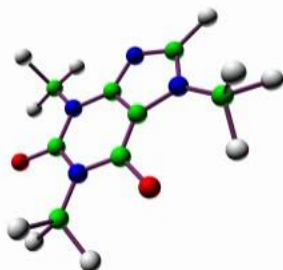
$$U = N_A \cdot \langle E \rangle = (f / 2) \cdot N_A \cdot k \cdot T = (f / 2) \cdot R \cdot T$$

Stopnie swobody

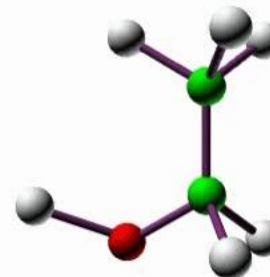


Stopnie swobody

physics-animations.com



physics-animations.com



Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek

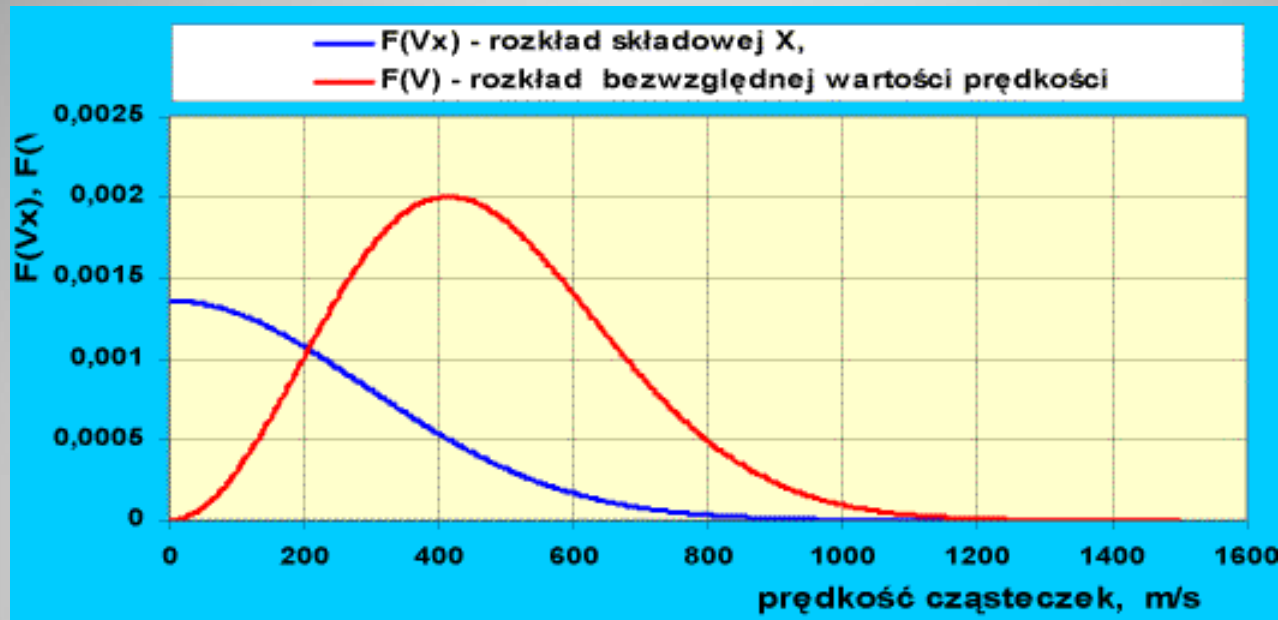
$$f(v) = \left(\frac{m_0}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(- \frac{m_0 \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T} \right)$$

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(- \frac{m_0 \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot v^2$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$f_1(v_x) = \left(\frac{m_0}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(- \frac{m_0 \cdot v_x^2}{2 \cdot k \cdot T} \right)$$

Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek



Prędkość najbardziej prawdopodobna:

$$\left. \frac{dF(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

$$v_p = \sqrt{2 \cdot k \cdot T / m_0}$$

$$v_{\text{śr. kw.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_0}}$$

$$v_p < v_{\text{śr. kw.}}$$

Rozkład Maxwella-Boltzmannna

Wzór barometryczny:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 \cdot g \cdot h}{k \cdot T}\right)$$

$$p = n \cdot k \cdot T$$


$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 \cdot g \cdot h}{k \cdot T}\right)$$

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right)$$

Rozkład Maxwella-Boltzmannna

$$dn(x, y, z) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p(x, y, z)}{k \cdot T}\right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

$$f(v) = \left(\frac{m_0}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m_0 \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T}\right)$$

E_k

$$dn(v_x, v_y, v_z) = f(v) \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

$$dn(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_p + E_k}{k \cdot T}\right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

Prawdopodobieństwo termodynamiczne

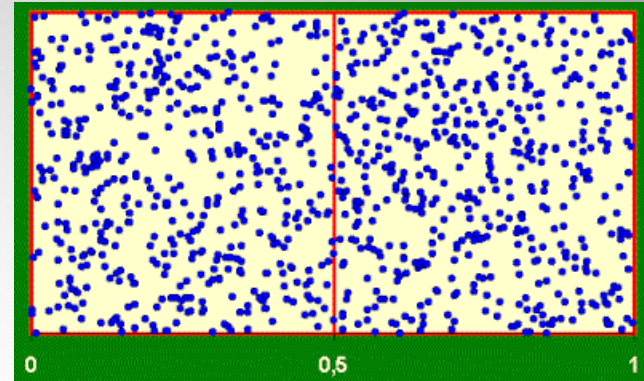
Makrostan - stan układu określany przez parametry makroskopowe, jak **temperatura, ciśnienie, energia wewnętrzna**

Mikrostan - wyznaczony przez określenie stanów wszystkich cząsteczek układu

Prawdopodobieństwo termodynamiczne (waga statystyczna) - liczba mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi.

Prawdopodobieństwo termodynamiczne

W naczyniu jest N cząsteczek



Mikrostan to zbiór informacji, w której części znajduje się każda cząsteczka.

Makrostan układu określamy podając sumaryczną liczbą cząsteczek z jednej (np. lewej) strony naczynia

Liczba mikrostanów (**waga statystyczna makrostanu**):

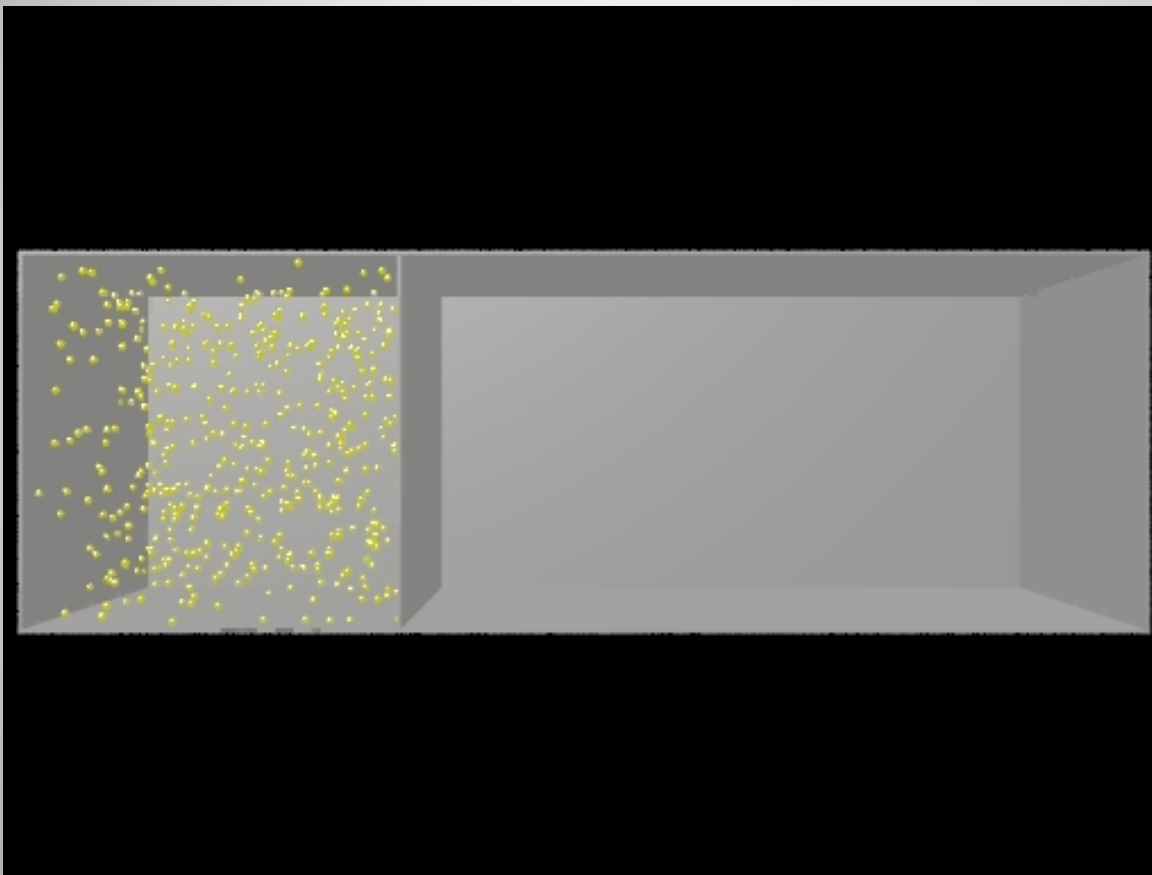
$$W(N, k) = \frac{N!}{k!(N - k)!}$$

Sumaryczna liczba wszystkich mikrostanów: 2^N

Prawdopodobieństwo makrostanu:

$$\frac{W(N, k)}{2^N}$$

Wzrost entropii



Entropia

Liczba mikrostanów - miara **prawdopodobieństwa** stanu makroskopowego

Kiedy układ składa się z nie oddziałujących podukładów:

$$W = W_1 \cdot W_2$$

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

Entropia:

$$S = k \cdot \ln W$$

Doświadczenia z ciekłym azotem



Zapalanie zapałki wodą

