

## Wykład 13

---

### Podstawy termodynamiki i teorii kinetycznej

---

#### Układy termodynamiczne

Termodynamika bada właściwości ciał makroskopowych, tj. ciał zawierających dużą ilość cząstek, nie uwzględniając budowy mikroskopowej ciał ani charakteru ruchu pojedynczych cząstek ciała. Termodynamika opiera się na kilku ustalonych doświadczalnie prawach (zasadach) a zatem wyniki, które otrzymujemy przy rozważaniu termodynamicznym, noszą ogólny charakter.

Podstawowym pojęciem w termodynamice jest pojęcie *układu termodynamicznego*. Układ termodynamiczny tworzą obiekty makroskopowe (ciała i pola), które mogą wymieniać się energią między sobą oraz z ośrodkiem zewnętrznym (otoczeniem). Układ termodynamiczny może znajdować się w różnych stanach posiadających różne ciśnienia, objętość, temperaturę itd. Wielkości fizyczne (ciśnienie, objętość, temperatura itd.) nazywamy *parametrami termodynamicznymi* albo *parametrami stanu* układu.

Mówimy, że układ termodynamiczny znajduje się w stanie *równowagi termodynamicznej*, jeżeli parametry stanu układu nie zmieniają się z czasem.

Parametry termodynamiczne układu znajdującego się w stanie równowagi nie są niezależne. Jeżeli stan układu opisują ciśnienie, temperatura i objętość, to równanie określające zależność między sobą tych parametrów, na przykład

$$p = f(V, T) ,$$

nosi nazwę *równania stanu*. W termodynamice równanie stanu otrzymuje się na drodze doświadczalnej. Natomiast w nauce, która nosi nazwę *fizyki statystycznej*, równania stanu wyprowadzane są w sposób teoretyczny, na podstawie rozważania równań ruchu cząstek tworzących układ termodynamiczny.

#### Prawa gazów doskonałych

Z doświadczeń wynika, że przy dostatecznie małych gęstościach, wszystkie gazy, niezależnie od składu chemicznego wykazują podobne zachowania:

- w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości danej masy gazu jest stały  
 $pV = \text{const}$  - prawo Boyle'a - Mariotte'a;
- przy stałej objętości gazu stosunek ciśnienia i temperatury danej masy gazu jest stały  
 $p/T = \text{const}$  - prawo Charlesa;

- dla stałego ciśnienia stosunek objętości do temperatury danej masy gazu jest stały  
 $V/T = \text{const}$  - prawo Gay - Lussaca.

W XIX w. Clapeyrona uogólnił te trzy prawa doświadczalne w postaci jednego prawa

$$pV = NkT, \quad (\text{XIII.1})$$

gdzie  $p$ ,  $V$  i  $T$  - ciśnienie, objętość i temperatura gazu;  $N$  - liczba cząstek gazu w objętości  $V$ ,  
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  jest stałą, która nazywa się *stałą Boltzmanna*.

Ze wzoru (XIII.1) widać, że jeżeli rozważymy różne gazy zawierające jednakowe liczby cząstek ( $N = \text{const}$ ), to dla takich gazów

$$\frac{pV}{T} = Nk = \text{const}. \quad (\text{XIII.2})$$

W fizyce za taką liczbę cząstek przyjmuje się *liczbę Avogarda*:

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}. \quad (\text{XIII.3})$$

Liczba ta jest liczbą doświadczalną i jest to liczba atomów izotopu węgla  $^{12}\text{C}$  w 12 gramach tego izotopu. Ilość substancji zawierającej  $N_A$  cząstek nazywa się *molem substancji*.

Dla jednego mola gazu równanie (XIII.3) przyjmuje postać

$$pV = (N_A k) \cdot T = R \cdot T. \quad (\text{XIII.4})$$

Tu przez  $R$  oznaczyliśmy nową stałą, która nazywa się *stałą gazową*

$$R = N_A k = 6,02252 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,31 \text{ J/mol}. \quad (\text{XIII.5})$$

Równanie (XIII.4) nazywa się *równaniem stanu gazu doskonałego*.

Z punktu widzenia mikroskopowego, gazem doskonałym będziemy nazywali taki rozrzedzony gaz, dla którego oddziaływania między cząstkami możemy zaniedbać. W gazie doskonałym cząstki znajdujące się w naczyniu zderzają się tylko ze ściankami naczynia. Zderzenia między cząstkami (oddziaływania między cząstkami) są takie rzadkie, że możemy ich nie rozważać.

### Zerowa zasada termodynamiki

Z doświadczeń wiemy, że jeżeli dwa ciała o różnych temperaturach zetkniemy ze sobą (i odizolujemy od innych) to po dostatecznie długim czasie ich temperatury wyrównają się. Mówimy, że te ciała są w *równowadze termicznej* ze sobą. *Jeżeli ciała 1 i 2 są w równowadze*

termicznej i ciała 2 i 3 są w równowadze termicznej to ciała 1 i 3 są w tej samej równowadze termicznej. Zdanie to czasami nazywają zerową zasadą termodynamiki.

### Ekwipartycja energii

Jeżeli tylko cząstka gazu nie ma kształtu kuli (nie jest cząstką jednoatomową) a ma pewną strukturę wewnętrzną to ta cząstka może wirować i drgać. Np. dwuatomowa w kształcie hantli cząstka może zacząć obracać się po zderzeniu. Dla cząstki wykonującej rotację i drgania oprócz energii kinetycznej ruchu postępowego środka masy, występuje również energia kinetyczna związana z tymi dodatkowymi ruchami. Cząstka jednoatomowa może poruszać się tylko ruchem postępowym w trzech kierunkach  $x, y, z$ . Mówimy, że ta cząstka ma trzy *stopnie swobody*. Jeżeli cząstka ma strukturę i może na przykład wirować dookoła pewnej swej osi, to mówimy, że ta cząstka posiada dodatkowy czwarty stopień swobody. Na podstawie mechaniki statystycznej można pokazać, że *gdy liczba punktów materialnych jest bardzo duża i obowiązuje mechanika Newtonowska, to w określonej temperaturze średnia energia kinetyczna przypadająca na każdy stopień swobody cząstki jest taka sama i wynosi  $kT/2$* . To twierdzenie nazywamy *zasadą ekwipartycji energii*.

Zgodnie z tą zasadą energia wewnętrzna gazu, zawierającego  $N$  cząstek o 6 stopniach swobody, czyli wykonujących oprócz ruchu postępowego ruchy obrotowe dookoła trzech osi, jest równa

$$U = 6 \cdot \frac{1}{2} kTN = 3NkT . \quad (\text{XIII.6})$$

Zwróćmy uwagę, że mówimy tu o energii "ukrytej" (wewnętrznej) cząstek a nie o energii makroskopowej (związanej z ruchem masy). O tej energii mówiliśmy przy zasadzie zachowania energii (energia indywidualnych cząstek nie zawarta w energii kinetycznej czy potencjalnej ciała jako całości). Energię wewnętrzną oznacza się zazwyczaj przez  $U$  i takie oznaczenie będziemy dalej stosować.

### Pierwsza zasada termodynamiki

To jest po prostu inna wersja zasady zachowania energii, w której mamy rozdzieloną energię ciała na część makroskopową i mikroskopową. Makroskopowa część to energia ruchu masy (energia mechaniczna). Mikroskopowa to "ukryta" energia cząstek (energia wewnętrzna).

Gdy dwa układy (ciała) o różnych temperaturach zetkniemy ze sobą to wskutek przepływu energii od cieplejszego ciała do ciała chłodniejszego zachodzi wyrównanie

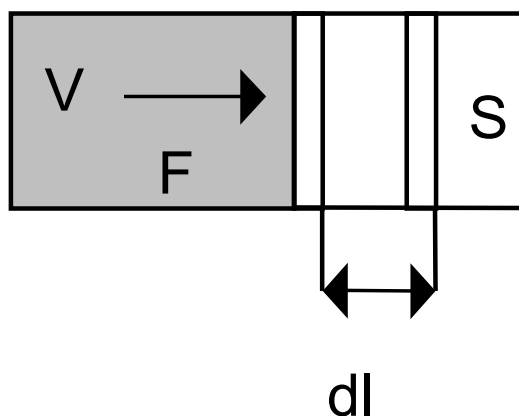
temperatur ciał. Tą energię, która przepływa z ciała cieplejszego do chłodniejszego nazywamy *cieplem*. Jednostką pomiaru ilości ciepła jak energii i pracy jest dżul. Wcześniej do pomiaru ilości ciepła była stosowana jednostka - *kaloria*. 1 kaloria jest równa 4,18 dżuli (1 cal = 4,18 J). Zgodnie z zasadą zachowania energii, ciepło  $\Delta Q$  pobrane przez układ musi być równe wzrostowi energii wewnętrznej układu  $\Delta U$  plus pracy  $\Delta A$  wykonanej przez układ nad otoczeniem zewnętrznym czyli

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A . \quad (\text{XIII.7a})$$

Jest to sformułowanie matematyczne *pierwszej zasady termodynamiki*.

Zasada ta jest słuszna "w obie strony" tzn, gdy nad układem zostanie wykonana praca to układ może oddawać ciepło. To równanie bardzo często przybiera postać

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta A . \quad (\text{XIII.7b})$$



Rys.XIII.1 Praca rozprężającego się gazu.

Obliczymy jako przykład pracę, którą wykonuje rozprężający się gaz przeciw sile nacisku tłoka. Gaz działa na tłok z siłą  $F = pS$ , gdzie  $S$  jest pole powierzchni tłoka. Zgodnie z rys.XIII.1 praca wynosi

$$dA = \vec{F}d\vec{l} = (F/S)(Sdl) = pdV . \quad (\text{XIII.8})$$

Praca ta jest dodatnia. Jeżeliby tłok ścisnął gaz to wtedy siła  $\vec{F}$  i przemieszczenie  $d\vec{l}$  miałyby przeciwne kierunki i praca byłaby ujemna.

Po podstawieniu (XIII.8) do wzoru (XIII.7b) otrzymujemy

$$dU = dQ - pdV . \quad (\text{XIII.9})$$

### Ciepło właściwe

*Ciepło właściwe to jest ciepło  $dQ$  które musimy dostarczyć do jednostki masy ciała aby jego temperatura zwiększyła się o  $dT$ . Matematycznie ciepło właściwe jest określone wzorem*

$$c = \frac{dQ}{dT} . \quad (\text{XIII.10})$$

Jeżeli jako jednostkę masy ciała rozważamy gram substancji to ciepło właściwe nazywamy *wagowym*. Jeżeli jako jednostkę masy ciała rozważamy masę mola substancji to ciepło właściwe nazywamy *molowym*.

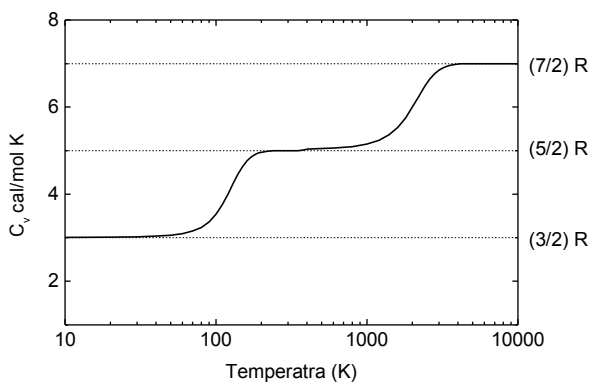
### Ciepło właściwe przy stałej objętości

Jeżeli ciało otrzymuje albo oddaje ciepło przy stałej objętości, to zgodnie z (XIII.9) mamy  $dU = dQ$ , a zatem

$$c_v = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{V=const} = \frac{dU}{dT} \quad (\text{XIII.11})$$

Dla gazu jednoatomowego (dla jednego mola)  $U = (3/2)kT \cdot N_A$ , a więc

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \quad (\text{XIII.12})$$



Rys.XIII.2. Temperaturowa zależność ciepła

właściwego  $c_v$  dla wodoru ( $H_2$ ).

Niedoskonałością modelu opartego na mechanice klasycznej jest to, że przewiduje ciepło właściwe niezależne od temperatury, a badania pokazują, że jest to prawdziwe tylko dla gazów jednoatomowych. Dla pozostałych ciał ciepło właściwe  $c_v$  rośnie z temperaturą.

Na rys.XIII.2 jest przedstawiona zależność temperaturowa  $c_v$  dla wodoru ( $H_2$ ) (w skali logarytmicznej). W temperaturach niższych od 100 K,  $c_v = (3/2)R$  co wskazuje, że w tak niskich temperaturach nie ma rotacyjnych stopni swobody. Rotacja staje się możliwa dopiero w temperaturach wyższych ( $c_v = (5/2)R$ ). Ale w temperaturach powyżej 2000 K,  $c_v$  osiąga wartość  $(7/2)R$ . Wytlumaczenie tych zjawisk nie jest możliwe na gruncie mechaniki klasycznej. Dopiero mechanika kwantowa daje wyjaśnienie tych zmian. Gdyby cząstka miała

Dla cząsteczki dwuatomowej  $U = (5/2)kT \cdot N_A$  a więc spodziewamy się, że

$$c_v = \frac{5}{2}R \quad (\text{XIII.13})$$

Dla cząstki wieloatomowej  $U = 3kT \cdot N_A$ , a zatem

$$c_v = \frac{dU}{dT} = 3R \quad (\text{XIII.14})$$

moment pędu to musiałby on być równy co najmniej  $L_{min} = h/2\pi \approx 10^{-34}$  kg m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (analogia do modelu Bohra atomu wodoru). Energia kinetyczna ruchu obrotowego dana jest wyrażeniem

$$E_{rot} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I} .$$

Dla cząsteczki  $H_2$   $m=1.67 \cdot 10^{-27}$  kg, a  $R \approx 5 \cdot 10^{-11}$  m, więc  $I = 2mR^2 \approx 8.3 \cdot 10^{-48}$  kg m<sup>2</sup>.

Ponieważ na jeden stopień swobody przypada energia  $kT/2$  więc

$$\frac{1}{2}kT = \frac{L^2}{2I} ,$$

czyli

$$T = \frac{L^2}{kI} .$$

Stąd dla  $L_{min}$  otrzymujemy  $T_{min} \approx 90$  K.

Dla niższych temperatur energia jest za mała aby wzbudzić rotację co wymaga pewnej minimalnej energii. Podobnie jest dla ruchu drgającego, który także jest skwantowany.  $E_{drg,min} = hv$ . Dla typowej cząsteczkowej częstotliwości drgań  $10^{14}$  Hz (zakres widzialny) otrzymujemy energię drgań  $\approx 6 \cdot 10^{-20}$  J co odpowiada temperaturze około 4000 K. Tak więc z zasady ekwipartycji energii wynika, że w tak wysokich temperaturach średnia energia drgań  $E_{drg} = kT/2$ . Oprócz energii kinetycznej tego ruchu istnieje jeszcze jego energia potencjalna. Zatem średnia energia wewnętrzna na cząsteczkę wynosi

$$U = E_{sr.kin.post} + E_{sr.kin.rot.} + E_{sr/kin.drg.} + E_{sr.pot.drg.}$$

albo

$$U = (3/2)kT + (2/2)kT + (1/2)kT + (1/2)kT = (7/2)kT .$$

Skąd dla jednego mola znajdujemy wynik zgodny z wysokotemperaturową wartością ciepła właściwego molekularnego wodoru

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{7}{2}R . \quad (\text{XIII.15})$$

### Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

Ze wzoru (XIII.11) wynika, że

$$dU = c_v \cdot dT . \quad (\text{XIII.16})$$

A zatem z pierwszej zasady termodynamiki mamy

$$dQ = dU + pdV = c_v dT + pdV . \quad (\text{XIII.17})$$

Dla jednego moła gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu  $dV = RdT / p$ , więc

$$dQ = c_v dT + RdT . \quad (\text{XIII.18})$$

Z (XIII.18) otrzymujemy następujący wzór na ciepło właściwe mierzone przy stałym ciśnieniu

$$c_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p=const} = c_v + R . \quad (\text{XIII.19})$$

Molowe ciepła właściwe różnych rodzajów gazów doskonałych (teoretyczne) są zestawione w tabeli poniżej.

Typ gazu	$c_v$	$c_p$	$c_p/c_v$
Jednoatomowy	$(3/2)R$	$(5/2)R$	$5/3$
Dwuatomowy + rotacja	$(5/2)R$	$(7/2)R$	$7/5$
Dwuatomowy + rotacja + drgania	$(7/2)R$	$(9/2)R$	$9/7$
Wieloatomowy + rotacja (bez drgań)	$(6/2)R$	$(8/2)R$	$4/3$

### Rozprężanie izotermiczne

Działanie silnika opiera się o rozprężanie zapalanej mieszanki gazowej. Zwykle mamy dwa przypadki:

- rozprężanie izotermiczne;
- rozprężanie adiabatyczne.

Przy rozprężaniu izotermicznym trzeba utrzymywać stałą temperaturę ścian cylindra, czyli tłok musi poruszać się wolno, żeby gaz mógł pozostawać w równowadze termicznej ze ściankami cylindra.

Ponieważ w tym przypadku  $T = const$ , więc  $dU = c_v dT = 0$ , a stąd -  $dQ = dA$ . W przypadku gazu doskonałego ( $pV = NkT$ )

$$dQ = dA = pdV = \left( \frac{NkT}{V} \right) dV = d(NkT \cdot \ln V) . \quad (\text{XIII.20})$$

Tu skorzystaliśmy ze wzoru  $d(\ln x) = dx/x$ .

Ze wzoru (XIII.20) wynika, że

$$Q = (NkT \cdot \ln V) + \text{const} . \quad (\text{XIII.21})$$

A zatem ciepło  $\Delta Q = Q_2 - Q_1$  pobrane przez układ przy rozprężaniu izotermicznym kiedy gaz zwiększa objętość od  $V_1$  do  $V_2$  wynosi

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q_2 - Q_1 = \Delta A = \\ &= NkT \ln V_2 - NkT \ln V_1 = NkT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) . \end{aligned} \quad (\text{XIII.22})$$

### Rozprężanie adiabatyczne

Zwykle w silnikach tłok porusza się bardzo szybko, więc nie ma dość czasu na przepływ ciepła pomiędzy gazem, a ścianami cylindra. Wtedy  $dQ = 0$  i z pierwszej zasady termodynamiki otrzymujemy

$$dU + p dV = 0 .$$

Dla jednego mola gazu możemy to przepisać w postaci

$$c_v dT + p dV = 0 . \quad (\text{XIII.23})$$

W przypadku gazu doskonałego  $pV = RT$ , skąd różniczkując mamy

$$p dV + V dp = R \cdot dT .$$

Stąd

$$dT = \frac{p}{R} dV + \frac{V}{R} dp . \quad (\text{XIII.24})$$

Po podstawieniu (XIII.24) do (XIII.23) znajdujemy

$$\begin{aligned} c_v \left( \frac{p dV}{R} + \frac{V dp}{R} \right) + p dV &= \\ = \left( \frac{c_v + R}{R} \right) \cdot p dV + \frac{c_v V}{R} \cdot dp &= 0 . \end{aligned}$$

Zastępujemy teraz  $c_v + R = c_p$  i otrzymujemy

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 ,$$



gdzie  $\gamma = c_p/c_v$ .

Biorąc znów pod uwagę, że  $d(\ln x) = dx/x$  otrzymujemy

$$d(\gamma \ln V + \ln p) = 0 ,$$

skąd

$$\gamma \ln V + \ln p = C , \quad (\text{XIII.25})$$

gdzie  $C$  oznacza stałą.

Uwzględniając, że  $n \cdot \ln A = \ln(A^n)$  i  $\ln A + \ln B = \ln(AB)$ , z równania (XIII.25) mamy

$$\ln(pV^\gamma) = A ,$$

czyli

$$pV^\gamma = \text{const} , \quad (\text{XIII.26})$$

gdzie  $\text{const} = e^A$  oznacza stałą.

Wzór (XIII.26) możemy również zapisać jako:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma . \quad (\text{XIII.27})$$

### Literatura do Wykładu 13

1. Robert Resnik, David Halliday: *Fizyka 1*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1994, str.523-598.
2. Sz. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna, t.2*, PWN, Warszawa 1964, str. 29-59.

### Zadania do Wykładu XIII

1. Najlepsza próżnia jaką można osiągnąć w laboratorium odpowiada ciśnieniu  $10^{-14}$  atm, czyli około  $10^{-10}$  mm Hg. Jak wiele cząstek znajduje się w jednym centymetrze sześciennym takiej „próżni” w temperaturze pokojowej? *Odpowiedź:*  $2,66 \cdot 10^5$ .
2. Jeden mol wody zajmuje objętość  $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Zakładając, że molekula wody ma kształt kuli oszacować a) jaką objętość zajmuje jedna molekula wody; b) ile wynosi średnica molekuly? *Odpowiedź:* a)  $3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ ; b) 0,6 nm.
3. Bąbel powietrza o objętości  $16 \text{ cm}^3$  unosi się z dna jeziora o głębokości 60 m, gdzie temperatura wynosi  $4^\circ\text{C}$ , w kierunku powierzchni, gdzie panuje temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

Przyjmując, że temperatura w bąblu jest taka sama, jak temperatura otaczającej go wody, znaleźć jego objętość tuż przed osiągnięciem powierzchni jeziora. *Odpowiedź:* 100 cm<sup>3</sup>.

4. Ile wynosi energia wewnętrzna jednego mola tlenu w temperaturze pokojowej. *Odpowiedź:* 6087 J/mol.
5. Bryłka miedzi o masie 100 g po wyjęciu z pieca hutniczego zostaje wrzucona do szklanej zlewki o masie 500 g, zawierającej 200 g wody. Temperatura wody wzrasta z 10°C do 30°C. Ile wynosi temperatura pieca? *Odpowiedź:* 589°C.
6. Do szklanki z 200 gramami wody wrzucono dwie 50-gramowe kostki lodu. Jaka jest temperatura końcowa napoju, jeżeli woda miała początkową temperaturę 25°C, a lód pochodzi prosto z lodówki, w której jest temperatura –15°C? Ciepło właściwe lodu w tym obszarze temperatur wynosi 0,5 cal/g K, a ciepło topienia lodu około 80 cal/g. *Odpowiedź:* 0°C.
7. Jeden mol tlenu jest ogrzewany pod stałym ciśnieniu atmosferycznym, począwszy od 0°C. Ile ciepła trzeba doprowadzić do gazu w celu podwojenia jego objętości. *Odpowiedź:* 7949 J.
8. Powietrze, które pod ciśnieniem o  $1,034 \cdot 10^5$  Pa większym niż atmosferyczne zajmuje objętość 0,14 m<sup>3</sup>, rozpręża się izotermicznie do ciśnienia atmosferycznego, a następnie jest ochładzane przy stałym ciśnieniu aż do osiągnięcia objętości takiej jak na początku. Obliczyć pracę wykonaną przez gaz. *Odpowiedź:* 5700 J.
9. 1 g wody o objętości 1 cm<sup>3</sup> zmienia się w procesie wrzenia pod normalnym ciśnieniu atmosferycznym w 1671 cm<sup>3</sup> pary wodnej. Ciepło parowania wody przy ciśnieniu 1 atm wynosi 539 cal/g. Obliczyć zmiany energii wewnętrznej układu. *Odpowiedź:* 498 cal.
10. Silnik benzynowy ma tak zwany stopień sprężenia 10 tzn.  $V_2/V_1 = 10$ . Jaki jest stosunek temperatury gazów wydechowych do temperatury spalania? *Odpowiedź:*  
 $T_2/T_1 \approx \sqrt{0.1} \approx 0.3$