

# 1 Wymagania egzaminacyjne na egzamin maturalny - poziom rozszerzony: fizyka 2005-2006

## Termodynamika

**Standard 1.** *Posługiwanie się wielkościami i pojęciami fizycznymi do opisywania zjawisk termodynamicznych i ich związków z własnościami mikroskopowymi ciał.*

1. Porównywanie właściwości mechanicznych ciał stałych, cieczy i gazów oraz wyjaśnianie ich w oparciu o budowę mikroskopową
2. Posługiwanie się pojęciem energii wewnętrznej
3. Opisywanie zjawiska konwekcji, przewodnictwa i promieniowania cieplnego
4. Posługiwanie się pojęciem ciepła właściwego
5. Posługiwanie się pojęciem ciepła przemiany fazowej
6. Wykorzystanie założeń teorii kinetyczno-molekularnej do opisu stanu gazu doskonałego
7. Posługiwanie się pojęciem ciepła molowego w przemianach gazowych
8. Zastosowanie równania Clapeyrona i równania stanu gazu doskonałego do wyznaczania parametrów gazu
9. Opisywanie przemiany izobarycznej, izochorycznej i izotermicznej
10. Interpretowanie przemiany adiabatycznej
11. Obliczanie zmiany energii cieplnej w przemianie izobarycznej i izochorycznej oraz pracy w przemianie izobarycznej
12. Zastosowanie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki
13. Analizowanie cykli termodynamicznych
14. Obliczanie sprawności silników cieplnych
15. Podawanie przykładów procesów odwracalnych i nieodwracalnych
16. Posługiwanie się pojęciem entropii

## 2 Kilka pojęć ogólnych

**Układ** - fragment materii wyodrębniony myślowo z otaczającego go świata

**Otoczenie** - wszystko z otoczenia układu, co ma na niego wpływ

**Wielkości makroskopowe** - cechy układu jako całości (objętość, ciśnienie, temperatura, energia wewnętrzna, entropia)

**Wielkości mikroskopowe** - wielkości charakteryzujące cząsteczki, atomy tworzące układ (masa, prędkości, pędy, energie)

**Termodynamika** - opisuje wielkości makroskopowe i związki między nimi

**Mechanika statystyczna** - z wielkości mikroskopowych wyprowadza wielkości makroskopowe (z mechaniki statystycznej wynika termodynamika)

## 3 Temperatura

### 3.1 Zerowa zasada termodynamiki

Jeżeli początkowo dwa ciała A i B dostarczają różnych wrażeń dotykowych, np: ciało A jest "cieplejsze", zaś B jest "zimniejsze", to po odpowiednio długim czasie, jeżeli A i B pozostają w kontakcie, to obydwa będą dostarczać takich samych wrażeń. Powiemy, że są w **równowadze termicznej**.

**Zerowa zasada termodynamiki:** jeżeli każde z dwóch ciał A i B jest w równowadze z trzecim ciałem C (**termometrem**) to A i B są w równowadze termicznej ze sobą.

Zerowa zasada stwierdza, że istnieje w stanie równowagi termicznej wielkość skalarna charakteryzująca układ. Nazywa się ją **temperaturą**. Równość temperatur jest warunkiem koniecznym i wystarczającym równowagi termicznej.

Jak wiadomo z doświadczenia, wiele wielkości makroskopowych charakteryzujących ciała zależy od temperatury, jak na przykład: objętość, ciśnienie, opór elektryczny, barwa itd. Każdej z tych cech można użyć jako miernika temperatury. W termometrze rtęciowym na przykład wykorzystuje się zmianę objętości rtęci, dla wysokich temperatur używamy czujnika elektrycznego, gdzie wykorzystuje się zmianę oporu właściwego ciała pod wpływem wzrostu temperatury. Należy jedynie w każdym przypadku określić

pewien punkt odniesienia skali temperatur i następnie wyskalować przyrząd, który ma być termometrem w oparciu o daną cechę wykorzystywaną jako miernik temperatury.

Jeżeli wybraną do pomiaru temperatury cechę termometryczną (na przykład wysokość słupka rtęci) oznaczymy przez  $X$ , to musimy jedynie zapewnić, aby w zakresie mierzonych temperatur temperatura była liniową funkcją  $X$ , czyli

$$T(X) = \alpha \cdot X$$

Oczywiście, w celu pomiaru temperatury danym termometrem, należy go wyskalować, czyli określić stałą  $\alpha$ . Powyższy warunek zapewnia, że z góry dane stałe przyrosty temperatury spowodują jednakowe przyrosty wartości cechy termometrycznej.

**Gazowa skala temperatur  $T$**  związana z gazem doskonałym jest zdefiniowana w następujący sposób:

$$T = 273,16 \cdot \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}$$

Wzorcowym termometrem jest termometr gazowy o stałej objętości wypełniony gazem najbardziej zbliżonym do gazu doskonałego (hel), cechą termometryczną jest ciśnienie  $P$  gazu w termometrze, a punktem odniesienia skali jest ciśnienie  $P_{tr}$  tego gazu w **punkcie potrójnym wody**, przy czym ciśnienie to ekstrapolujemy do zera zmniejszając ilość gazu w termometrze zmierzając z ciśnieniem do najniższych osiąganymi wartości przez zmniejszanie ilości gazu w termometrze. Punkt potrójny wody to taki stan, w którym woda, lód i para wodna współistnieją w stanie równowagi. Stan taki jest jedyny i zachodzi tylko w ściśle określonych warunkach: ciśnienie pary wodnej w punkcie potrójnym wynosi 4,58 mm Hg, wartość temperatury w tym stanie przyjęto arbitralnie jako 273,16 stopni Kelvina (273,16 °K). W ten sposób określona skala jest identyczna ze **skalą Kelvina**. W skali Kelvina istnieje najniższa temperatura: **zero bezwzględne**. W tej temperaturze cząsteczki osiągają najniższą energię. Nie ma w tej skali temperatury ujemnej.

Inne skale temperatury to:

**skala Celsjusza**

$$T_C = T - 273,15^\circ C$$

**skala Fahrenheita**

$$T_F = 32 + \frac{9}{5} T_C$$

### 3.2 Rozszerzalność temperaturowa ciał

Większość ciał stałych, cieczy i gazów zwiększa swoje rozmiary wraz ze wzrostem ich temperatury. Ciała stałe zwiększają swoje rozmiary liniowe dlatego, ponieważ na skutek wzrostu ich temperatury zwiększają się drgania termiczne cząsteczek tworzących ich strukturę przestrzenną, to z kolei powoduje wzrost ich średniej odległości i w rezultacie rozmiary liniowe tych ciał. Względny przyrost długości, czyli

$$\frac{\Delta l}{l}$$

jest przy tym wprost proporcjonalny do przyrostu temperatury  $\Delta T$ , czyli

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T \quad (1)$$

gdzie  $\alpha$  nazywa się **współczynnikiem rozszerzalności liniowej**, który określa przyrost długości ciała na każdy 1 metr jego długości przy wzroście temperatury o 1 stopień. Dla ciał stałych jest on zazwyczaj bardzo mały i na ogół jest rzędu  $10^{-6}$ . Jeżeli ciało jest izotropowe, czyli jego własności w mechaniczne są jednakowe w każdym z trzech wymiarów wtedy można wykazać, że jego względne przyrosty powierzchni, czy objętości są następujące:

- względny przyrost powierzchni

$$\frac{\Delta S}{S} = 2\alpha \Delta T$$

- względny przyrost objętości

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\alpha \Delta T$$

Pokażemy to na przykładzie względnego przyrost objętości. Niech wymiary prostopadłościennego klocka wynoszą:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Jego objętość

$$V = abc$$

Przy wzroście temperatury o  $\Delta T$  każdy z jego wymiarów: wysokość, szerokość i długość zwiększa swoją wartość z tym samym współczynnikiem  $\alpha$ , więc jego objętość będzie wynosić

$$V + \Delta V = (a + a\alpha\Delta T)(b + b\alpha\Delta T)(c + c\alpha\Delta T)$$

$$V + \Delta V = abc(1 + \alpha\Delta T)(1 + \alpha\Delta T)(1 + 1\alpha\Delta T)$$

$$V + \Delta V = V(1 + \alpha\Delta T)^3$$

$$1 + \frac{\Delta V}{V} = 1 + 3\alpha\Delta T + 3\alpha^2(\Delta T)^2 + \alpha^3(\Delta T)^3$$

Ponieważ  $\alpha$  jest bardzo małe, więc wyrazy z wyższymi potęgami  $\alpha$  można pominąć i otrzymujemy

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\alpha\Delta T$$

Podobnie można pokazać zależność dla względnego przyrostu powierzchni.

Dla cieczy i gazów, które nie mają własnego kształtu, a zależność objętości od temperatury jest znacznie silniejsza, szczególnie dla gazów rozpatruje się **współczynnik rozszerzalności objętościowej**  $\beta$ , który określa wielkość przyrostu objętości na każdą jednostkę objętości cieczy lub gazu przy wzroście temperatury o jeden stopień. Tutaj również obserwuje się podobną zależność: względny przyrost objętości jest wprost proporcjonalny do przyrostu temperatury

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot \Delta T \quad (2)$$

Wyjątkiem wśród pospolitych cieczy jest woda, która w zakresie temperatur  $0^\circ\text{C} - 4^\circ\text{C}$  zmniejsza swoją objętość wraz ze wzrostem temperatury. Na ogół współczynnik rozszerzalności objętościowej jest sam zależny od temperatury, czyli jego wartość nie jest stała, lecz zmienia się wraz z temperaturą. Zmiany te są na ogół do pominięcia w pierwszym przybliżeniu.

## 4 Pierwsza zasada termodynamiki

### 4.1 Energia wewnętrzna i ciepło

Każde ciało z uwagi na budowę cząsteczkową posiada pewną sumę energii kinetycznej cząsteczek, które go tworzą i energii potencjalnej oddziaływań wzajemnych tych cząsteczek. Nazywa się ją **energiami wewnętrzną**. Ponieważ ilość cząsteczek tworzących ciało jest ogromna, więc określenie wartości energii wewnętrznej jako prostej sumy tych energii nie jest możliwe, a właściwie nie jest potrzebne. Istotne natomiast jest z punktu widzenia zmian własności makroskopowych ciał określenie wielkości zmiany energii wewnętrznej ciała  $\Delta U$ . Tę wielkość nazywa się **ciepłem** i oznacza literą  $Q$

$$Q = \Delta U$$

Energia wewnętrzna ciała ma bezpośredni związek z jego temperaturą. Dane ciało ma większą energię wewnętrzną wtedy jeżeli ma wyższą temperaturę. Oczywiście sama temperatura nie pozwala porównać energii wewnętrznej dwóch różnych ciał, ponieważ o jej wartości decyduje ponadto wielkość ciała (chodzi o ilość cząsteczek, które go tworzą), ilość rodzajów możliwych drgań cząsteczek, oraz oddziaływanie wzajemne cząsteczek, które z kolei zależy od budowy wewnętrznej ciała, jego wiązań cząsteczkowych itp.

Energię wewnętrzną ciała można zmienić na dwa sposoby:

- Doprowadzając do kontaktu dwa ciała o różnych temperaturach, powodujemy, że po pewnym czasie ich temperatury wyrównują się, co oznacza, że energia wewnętrzna jednego z nich (tego o wyższej temperaturze) zmalała o  $\Delta U$  a energia drugiego (tego o niższej temperaturze) wzrosła o  $\Delta U$ . Mówimy wtedy o **przepływie cieplnym energii** z ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze, a ilość energii  $\Delta U$ , która przepłynęła między ciałami jest właśnie ciepłem oddanym przez jedno ciało, a pobranym przez drugie.
- wykonując pracę nad układem, na przykład przez sprężanie gazu, tarcie w zetknięciu z innym ciałem powodujemy, że energia wewnętrzna ciała wzrasta o wartość wykonanej pracy lub jej część. Odwrotnie, jeżeli układ wykonuje pracę kosztem swojej energii wewnętrznej wtedy ta energia wewnętrzna ulega zmniejszeniu. Tak się dzieje na przykład, gdy gaz rozpręża się.

## 4.2 Pierwsza zasada termodynamiki

Jeżeli układ fizyczny znajduje się w pewnym stanie o określonej temperaturze, która nie ulega zmianie mówimy, że jest on w stanie równowagi termodynamicznej. Stan ten charakteryzuje się określoną energią wewnętrzną. Jednakże poprzez procesy termodynamiczne wymiany energii z otoczeniem układ ten może zmienić swój stan na stan o innej energii wewnętrznej: do układu może zacząć dopływać ciepło, albo nad układem siły zewnętrzne mogą wykonać jakąś pracę. Po ustaniu tych procesów układ osiąga nowy stan równowagi o innej energii wewnętrznej. Zmianę energii wewnętrznej układu  $\Delta U$  można wówczas wyrazić równaniem

$$\Delta U = Q + W \quad (3)$$

gdzie  $Q$  oznacza ilość ciepła jaka dopłynęła do układu, a  $W$  pracę wykonaną nad układem. Obydwie wielkości przyjmujemy za dodatnie. Jeżeli przy osiągnięciu nowego stanu równowagi układ oddaje ciepło do otoczenia lub praca

jest wykonywana przez układ fizyczny wtedy obydwie wielkości w powyższym równaniu przyjmujemy za ujemne. Równanie to wyraża tak zwaną **pierwszą zasadę termodynamiki**.

### 4.3 Ciepło właściwe

Jeżeli do danej substancji będziemy doprowadzać ciepło nie zmieniając jej stanu skupienia, to skutkiem tego będzie zawsze wzrost jej temperatury. Ponadto każda substancja ma ściśle określoną ilość ciepła jakiej potrzeba, aby podnieść temperaturę 1 kilograma tej substancji o jeden stopień. Tę ilość ciepła nazywa się **ciepłem właściwym** substancji.

$$c = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad (4)$$

Na ogół ciepło właściwe danej substancji zmienia się wraz z temperaturą, w której zachodzi proces ogrzewania, jednak zmiany ciepła właściwego nie są zbyt duże i w zagadnieniach szkolnych można je zaniedbać.

Jeżeli podczas ogrzewania ciała następuje zmiana fazy, czyli mamy do czynienia z procesami krzepnięcia, topnienia, wrzenia, skraplania w stałej temperaturze wtedy dla każdej z tych przemian fazowych określa się dla danej substancji charakterystyczne dla niej **ciepło krzepnięcia, ciepło topnienia, ciepło parowania i ciepło skraplania**. Każda z tych wielkości określa ilość ciepła, jaka bierze udział w przemianie fazowej jednostki masy danej substancji. Przykładowo ciepło krzepnięcia oznacza ilość ciepła jaką oddaje do otoczenia jeden kilogram danej substancji, przy całkowitej zamianie z fazy ciekłej na fazę stałą. Podobnie ciepło skraplania oznacza ilość ciepła jaką jaką oddaje do otoczenia jednostka masy danej substancji zmieniając swój stan skupienia z lotnego na ciekły. Dla danej substancji ciepło skraplania równe jest ciepłu parowania, a ciepło krzepnięcia równe jest ciepłu topnienia, przy czym w obydwu procesach odwrotnych, aby zmienić stan skupienia należy ciepło do układu dostarczyć z zewnątrz.

## 5 Przemiany gazowe

Procesowi zamiany pracy na energię wewnętrzną odpowiada proces odwrotny, czyli proces zamiany energii wewnętrznej na pracę. Ten drugi proces jednak w odróżnieniu od pierwszego zawsze przebiega w ten sposób, że z dostarczonej ciału ilości ciepła  $Q$  ciało może oddać w postaci pracy  $W$  tylko jego część, tak że

$$W < Q$$

Natomiast wykonując pracę  $W$  nad układem zawsze możemy pracę tę całkowicie zamienić na energię wewnętrzną.

Z punktu widzenia praktycznego najlepszy współczynnik zamiany energii wewnętrznej na pracę uzyskuje się dla gazów. Wynika to z tego, że dla gazów zależność objętości od temperatury gazu jest bardzo silna w przeciwieństwie do ciał stałych i cieczy. Dostarczając do danej ilości gazu ciepło łatwo można spowodować duży wzrost objętości gazu i wykonanie przez gaz pracy podczas jego rozprężania.

## 5.1 Opis stanu gazu doskonałego

Dla celów teoretycznych wprowadza się model **gazu doskonałego**. Zakłada się, że:

- cząsteczki gazu można traktować jak punkty,
- cząsteczki nie oddziałują z sobą poza momentami zderzeń,
- zderzenia są sprężyste,
- ilość cząsteczek jest bardzo duża i poruszają się ruchem chaotycznym.

**Stan gazu** opisujemy przez określenie następujących parametrów: temperatura  $T$ , ciśnienie  $p$  i objętość  $V$ . Ilość gazu  $n$  podaje się najczęściej w molach.

**1 mol** substancji jest to taka jej ilość, która zawiera określoną liczbę elementarnych "cegielek" (np: atomów, cząsteczek, jonów, elektronów i.t.d.), a mianowicie

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$$

Liczba ta nazywana jest **liczbą Avogadra**. Jej wartość wynika z definicji wzorca 1 mola, którym jest 1 mol atomów izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ . 1 mol atomów węgla  $^{12}\text{C}$  z definicji jest to taka ilość atomów, której masa jest równa dokładnie 12 gramów.

Dla dostatecznie małych gęstości gazy rzeczywiste zachowują się jak modelowy gaz doskonały i niezależnie od swojej budowy cząsteczkowej wszystkie spełniają równanie nazywane **równaniem stanu** gazu doskonałego (lub równaniem **Clapeyrona**):

$$pV = nRT \tag{5}$$

gdzie

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$$



jest tak zwaną **uniwersalną stałą gazową**.

Równanie to otrzymano najpierw na podstawie empirycznych pomiarów parametrów gazu w przemianach:

**izotermicznej** ( $T = const$ ); prawo Boyle'a-Mariotte'a:

$$pV = const \quad (6)$$

**izobarycznej**  $p = const$ ; prawo Gay-Lussaca-Charlesa:

$$\frac{V}{T} = const \quad (7)$$

**izochorycznej**  $V = const$ ; prawo Charlesa:

$$\frac{p}{T} = const \quad (8)$$

Prawa te przez gazy rzeczywiste spełnione są jedynie w przybliżeniu, ale dla małych ciśnień dają bardzo dokładne zależności. Równanie Clapeyrona otrzymane na ich podstawie służy często jako definicja gazu idealnego (jest to model, który podobnie jak punkt materialny w mechanice znakomicie służy do modelowania realnych zjawisk fizycznych).

Równanie Clapeyrona można otrzymać również w wyniku zastosowania modelu mikroskopowego gazu idealnego i praw statystyki. Z rozważań dynamicznych wynika, że cząsteczki na skutek zderzeń ze ściankami naczynia przekazują im swój pęd, co powoduje efekt wywierania ciśnienia przez gaz na ścianki naczynia. Można pokazać, że ciśnienie to wynosi

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad (9)$$

gdzie  $\rho$  jest gęstością gazu, a  $\overline{v^2}$  średnim kwadratem prędkości cząsteczek gazu.

Na marginesie warto wspomnieć **prawo Daltona**, które mówi, że dla mieszaniny gazów doskonałych ciśnienie wywierane przez mieszaninę jest równe sumie ciśnień cząstkowych wywieranych przez poszczególne składniki mieszaniny oddzielnie.

Z równania opisującego ciśnienie otrzymuje się definicję mikroskopową temperatury i w rezultacie równanie Clapeyrona. Oznaczmy przez  $M$  - masę gazu,  $V$  - jego objętość,  $n$  - liczbę moli gazu,  $m$  - masę cząsteczki gazu. Wtedy

$$\rho = \frac{M}{V}$$

$$M = nN_A m$$

stąd

$$p = \frac{1}{3} \frac{nN_A m}{V} \overline{v^2}$$

Ponieważ średnia energia kinetyczna cząsteczki gazu jest równa

$$\overline{E_k} = \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

więc

$$p = \frac{2}{3} \frac{nN_A}{V} \overline{E_k}$$

Stąd po przekształceniu otrzymujemy równanie Clapeyrona

$$pV = nRT$$

gdzie

$$RT = \frac{2}{3} N_A \overline{E_k}$$

Ostatnie równanie można traktować jako mikroskopową definicję temperatury. Widać, że temperatura gazu musi być wprost proporcjonalna do średniej energii kinetycznej cząsteczek gazu:

$$T \sim \overline{E_k}$$

Jeżeli dla cząsteczek punktowych gazu doskonałego przyjmiemy, że

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT$$

gdzie

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

**stała Boltzmana** - reprezentuje średnią energię kinetyczną cząsteczki na jeden stopień, wtedy stała gazowa

$$R = N_A k$$

reprezentuje energię jednego mola gazu na jeden stopień.

Ostatnie założenie dotyczące średniej energii kinetycznej cząsteczki gazu wynika z **zasady ekwipartycji energii**: średnia energia kinetyczna cząsteczki przypadająca na każdy stopień swobody cząsteczki jest równa i wynosi

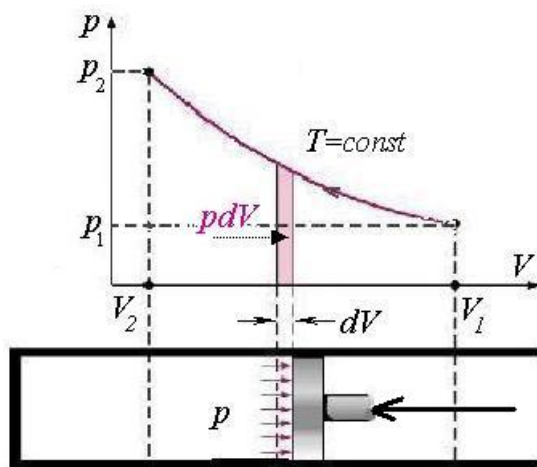
$$\overline{E_{ki}} = \frac{1}{2}kT$$

Cząsteczka punktowa ma trzy stopnie swobody (może poruszać się w trzech niezależnych kierunkach:  $i = x, y, z$ ) więc

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \overline{E_{kx}} + \overline{E_{ky}} + \overline{E_{kz}} = \frac{3}{2}kT$$

## 5.2 Energia w przemianach gazowych

**Przemiana izotermiczna** W tej przemianie temperatura gazu jest stała i wynosi  $T$ . Jako przykład można rozpatrzyć sprężanie izotermiczne  $n$  moli gazu.



Początkowe parametry gazu są równe:  $p_1, V_1, T, n, U$ ; gdzie energia wewnętrzna  $U$  jest sumą energii kinetycznych cząsteczek, czyli

$$U = nN_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}nRT$$

Stan końcowy charakteryzują parametry:  $p_2, V_2, T, n, U$ . Energia wewnętrzna  $U$  nie uległa zmianie, ponieważ temperatura gazu nie zmieniła się. Ponieważ  $\Delta U = 0$ , więc pierwszą zasadę termodynamiki można zapisać w postaci

$$0 = Q + W$$

gdzie  $W$  jest pracą wykonaną nad układem w procesie sprężania (wartość dodatnia, ponieważ praca powiększa energię wewnętrzną układu)

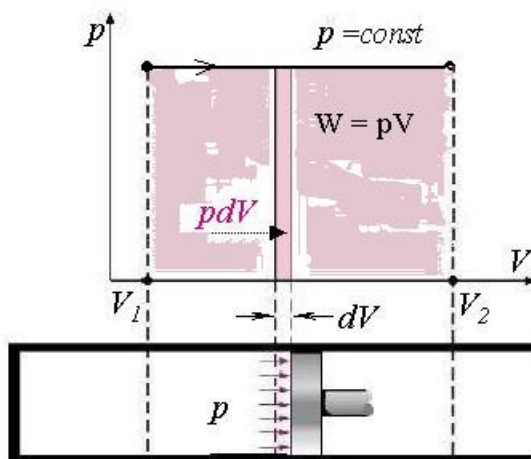
$$W = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

a stąd

$$Q = -W$$

musi mieć wartość ujemną, co oznacza, że włożona praca oddawana jest przez układ do otoczenia na sposób ciepła (temperatura gazu nie może wzrosnąć w procesie sprężania - proces izotermiczny).

**Przemiana izobaryczna** W tej przemianie ciśnienie gazu jest stałe i wynosi  $p$ . Jako przykład można rozpatryć rozprężanie izobaryczne  $n$  moli gazu na skutek dostarczanie ciepła.



Początkowe parametry gazu są równe:  $p$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ ,  $n$ ,  $U_1$ ; gdzie

$$U_1 = \frac{3}{2}nRT_1$$

Stan końcowy charakteryzują parametry:  $p$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ ,  $n$ ,  $U_2$ ; gdzie

$$U_2 = \frac{3}{2}nRT_2$$

Przyrost energii wewnętrznej wynosi więc

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki można napisać

$$\Delta U = Q + W$$

gdzie  $W$  jest pracą wykonaną przez gaz w procesie rozprężania (wartość ujemna, ponieważ pracę wykonuje gaz podczas zwiększania objętości naczynia, w którym się znajduje, pomniejszając swoją energię wewnętrzną)

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$$

a  $Q$  jest ciepłem dostarczonym w celu ogrzania gazu do temperatury  $T_2$  (wartość dodatnia ponieważ powiększa energię wewnętrzną gazu). Stąd wynika, że

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

**Przemiana izochoryczna** W tej przemianie objętość gazu jest stała i wynosi  $V$ . Jako przykład można rozpatrywać ogrzewanie  $n$  moli gazu przy stałej objętości. Początkowe parametry gazu są równe:  $p_1, V, T_1, n, U_1$ ; gdzie

$$U_1 = \frac{3}{2}nRT_1$$

Stan końcowy charakteryzują parametry:  $p_2, V, T_2, n, U_2$ ; gdzie

$$U_2 = \frac{3}{2}nRT_2$$

Przyrost energii wewnętrznej wynosi więc

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki można napisać

$$\Delta U = Q$$

$W = 0$  ponieważ gaz nie zmienia swojej objętości, czyli nie wykonuje pracy, a  $Q$  jest ciepłem dostarczonym w celu ogrzania gazu do temperatury  $T_2$  (wartość dodatnia ponieważ powiększa energię wewnętrzną gazu).

**Ciepło właściwe (molowe) gazu** Jak widać z pierwszej zasady termodynamiki zastosowanej do przemian izobarycznej i izochorycznej ilość ciepła potrzebna do ogrzania  $n$  moli gazu w przypadku dwóch ostatnich przemian (izobarycznej i izochorycznej) o jeden stopień jest różna w każdym z tych procesów. W związku z tym definiuje się **ciepło właściwe (lub molowe)**

**gazów w stałej objętości  $c_V$  i ciepło właściwe (lub molowe) gazów przy stałym ciśnieniu  $c_p$ .** Z definicji ciepło molowe gazu przy stałej objętości oznacza ilość ciepła jaką należy dostarczyć do 1 mola gazu aby ogrzać go o 1 stopień nie zmieniając przy tym objętości gazu (przemiana izochoryczna). Stąd i na podstawie pierwszej zasady termodynamiki dla przemiany izochorycznej mamy

$$c_V = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta U}{n\Delta T}$$

czyli

$$\Delta U = c_V n \Delta T$$

Podobnie z definicji ciepła molowego przy stałym ciśnieniu (ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 mola gazu o 1 stopień przy stałym ciśnieniu gazu) i pierwszej zasady termodynamiki mamy

$$c_p = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta U + p\Delta V}{n\Delta T}$$

Stąd

$$\Delta U = c_p n \Delta T - p\Delta V$$

Jeżeli założymy taki sam przyrost temperatury  $\Delta T$  w obydwu przemianach (a mamy ogrzać gaz w obydwu przypadkach o 1 stopień) to przyrost energii wewnętrznej będzie dla obydwu przypadków taki sam, więc można porównać obydwie przyrosty energii wewnętrznej

$$c_V n \Delta T = c_p n \Delta T - p\Delta V$$

Z równania Clapeyrona mamy

$$p\Delta V = nR\Delta T$$

więc

$$c_V n \Delta T = c_p n \Delta T - nR\Delta T$$

a po skróceniu obustronnie przez  $n\Delta T$

$$c_V = c_p - R$$

lub w częściej spotykanej postaci

$$c_p = c_V + R$$

Ciepło właściwe gazu przy stałym ciśnieniu jest większe niż przy stałej objętości, ponieważ dla utrzymania stałego ciśnienia gazu przy jego ogrzewaniu

należy pozwolić aby gaz zwiększał swoją objętość, a to pociąga za sobą wykonanie przez gaz pracy, co z kolei powoduje konieczność dostarczenia większej ilości ciepła do układu.

Korzystając jeszcze raz z definicji ciepła molowego gazu przy stałej objętości

$$c_V = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta U}{n\Delta T}$$

oraz z wyrażenia na zmianę energii wewnętrznej gazu dla przemiany izochorycznej

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

mamy

$$c_V = \frac{\frac{3}{2}nR\Delta T}{n\Delta T}$$

a stąd

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

W oparciu zaś o związek między obydwoma ciepłami właściwymi

$$c_p = c_V + R$$

i z powyższego znajdujemy, że

$$c_p = \frac{3}{2}R + R$$

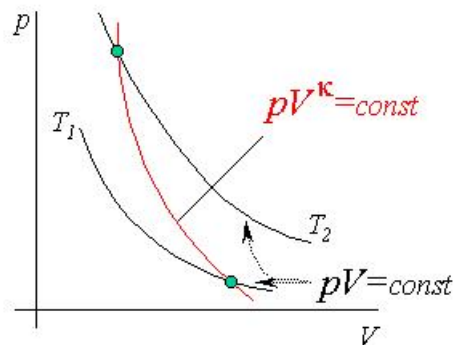
czyli

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

**Przemiana adiabatyczna** W tej przemianie nie ma wymiany ciepła z otoczeniem. W przypadku sprężania adiabatycznego praca wykonana nad układem powoduje przyrost energii wewnętrznej układu

$$\Delta U = W$$

W przemianie adiabatycznej zmieniają się wszystkie parametry: przy sprężaniu temperatura gazu rośnie wraz ze zmniejszaniem jego objętości, a skutkiem tego jest szybszy niż przy sprężaniu izotermicznym wzrost ciśnienia gazu. Gaz przechodzi ze stanu położonego na izotermie odpowiadającej temperaturze  $T_1$  do stanu położonego na izotermie odpowiadającej wyższej temperaturze  $T_2$ .



Równanie adiabaty ma postać

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

gdzie wykładnik  $\kappa$  jest równy

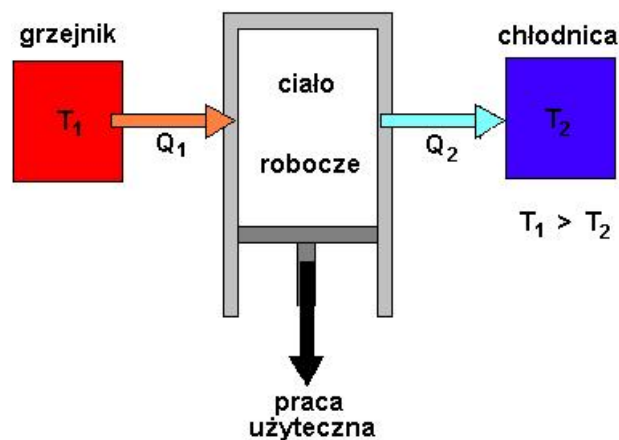
$$\kappa = \frac{c_p}{c_V}$$

## 6 Przemiany cykliczne

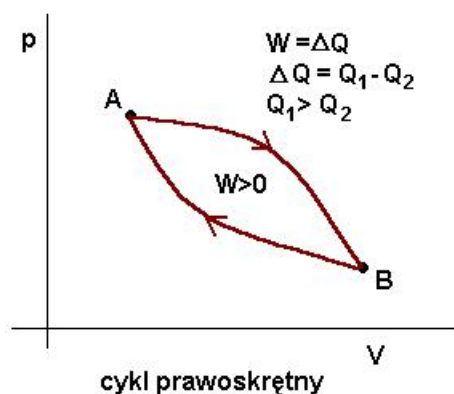
**Procesy cykliczne (kołowe)** są to takie procesy termodynamiczne, w których wartości parametrów układu zmieniają się, ale po określonym czasie powracają do wartości początkowych. Zmiana energii wewnętrznej układu w procesie cyklicznym jest równa zero

$$\Delta U = 0$$

Układ fizyczny podlegający procesowi cyklicznemu, w czasie którego układ zamienia część pobranego z otoczenia ciepła na pracę (**cykl prawoskrętny**) nazywa się **silnikiem cieplnym**.

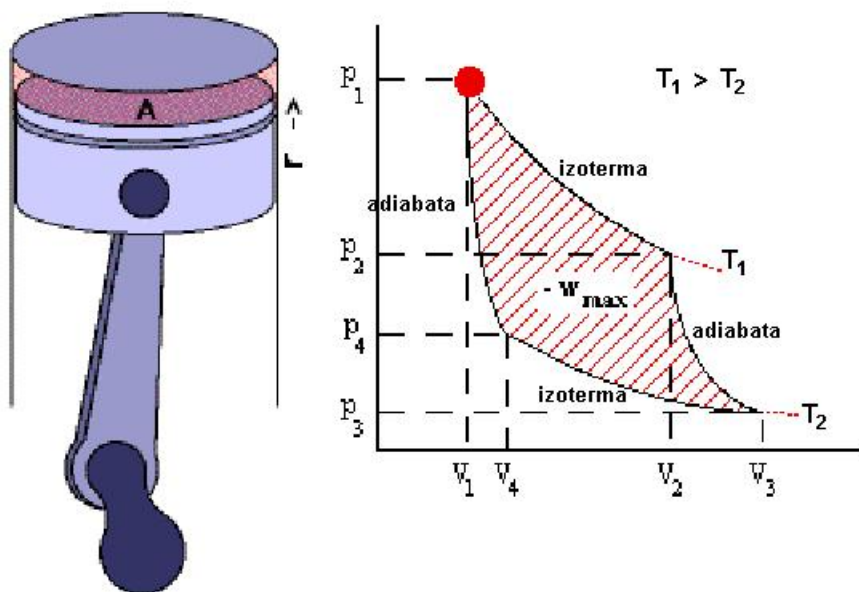






## 6.1 Silnik Carnota

Najbardziej znanym przykładem silnika cieplnego jest **silnik Carnota**, a cykl przemian termodynamicznych, którym on podlega nazywa się **cyklem Carnota**.



Cykl Carnota przebiega pomiędzy dwoma izotermami odpowiadającymi temperaturze  $T_1$  - tak zwana **temperatura grzejnika**, i temperaturze  $T_2$  - **temperatura chłodnicy**

$$T_1 > T_2$$

Zakłada się, że grzejnik i chłodnica są źródłami ciepła o stałej temperaturze. W pierwszej fazie cyklu gaz podlega rozprężaniu izotermicznemu w tem-

peraturze grzejnika  $T_1$ , w następnej rozprężaniu adiabatycznym osiągając niższą temperaturę chłodnicy  $T_2$ , w trzeciej fazie zostaje sprężony izotermicznie w temperaturze chłodnicy do wyższego ciśnienia i wreszcie sprężony adiabatycznie powraca do stanu wyjściowego na pierwszej izotermie. Cały cykl powtarza się od nowa. Silnik wykonuje pracę  $W$  kosztem pobranej z grzejnika energii  $Q_1$ , równą liczbowo różnicy pomiędzy ciepłem  $Q_1$  pobranym z grzejnika w pierwszej fazie, a ciepłem  $Q_2$  oddanym do chłodnicy w fazie trzeciej

$$W = Q_1 - Q_2$$

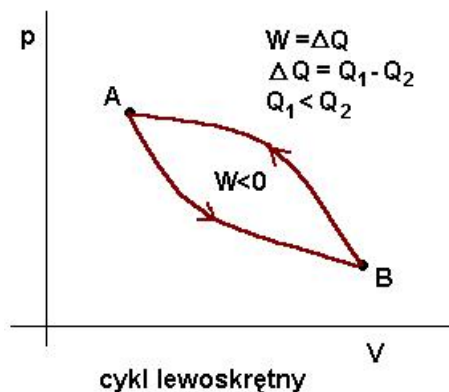
Sprawność silnika Carnota jest więc równa

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

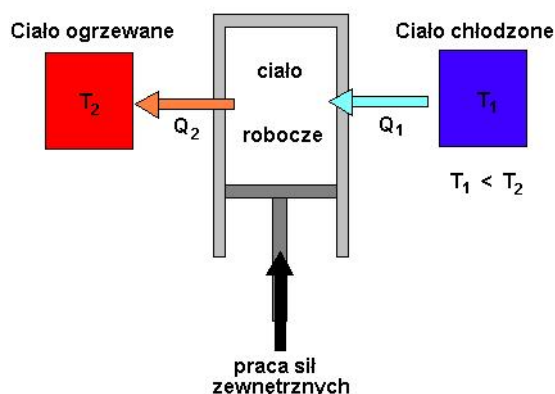
Sprawność silnika Carnota jest maksymalną sprawnością jaką może mieć silnik cieplny.

## 6.2 Chłodziarka termodynamiczna

Układ fizyczny, który w czasie procesu cyklicznego oddaje do otoczenia więcej ciepła niż go pobiera (**cykl lewoskrętny**) nazywa się **chłodziarką termodynamiczną**.



Ten przypadek jest możliwy tylko dzięki pracy sił zewnętrznych wykonanej nad układem. W chłodziarce ciało robocze pobiera ciepło  $Q_1$  od ciała chłodzonego o temperaturze  $T_1$  oraz energię  $W$  od czynnika zewnętrznego wykonującego pracę. W kolejnej fazie pobrane ciepło i praca zostają oddane do otoczenia o wyższej temperaturze  $T_2$  w postaci ciepła  $Q_2$ . Również tutaj praca czynnika zewnętrznego jest równa  $W = Q_1 - Q_2$ , tyle że praca ta jest teraz ujemna, co oznacza że praca została wykonana nad układem.



Przykładem chłodziarki jest lodówka. Ciałem roboczym jest w niej ciecz, np. freon przemieszczający się w rurkach po obwodzie zamkniętym. Ruch ten wymusza sprężarka. Gdy ciecz przechodzi we wnętrzu lodówki przez odparowywacz, pobiera ciepło z wnętrza lodówki i ulega odparowaniu. Ogrzana para przesunięta zostaje do węzownicy na tylnej ścianie lodówki, tam oddaje ciepło do otoczenia i ulega skropleniu, po czym ponownie zostaje skierowana do odparowywacza we wnętrzu lodówki. Cykl się powtarza.

## 7 Druga zasada termodynamiki

### 7.1 Procesy odwracalne i nieodwracalne

### 7.2 Entropia

### 7.3 Druga zasada termodynamiki