

# **WYKŁAD 2**

# **TERMODYNAMIKA**

**Termodynamika opiera się na czterech  
obserwacjach fenomenologicznych  
zwanym zasadami**

$$M \cdot 10^W$$

M- mantysa

W - wykładnik

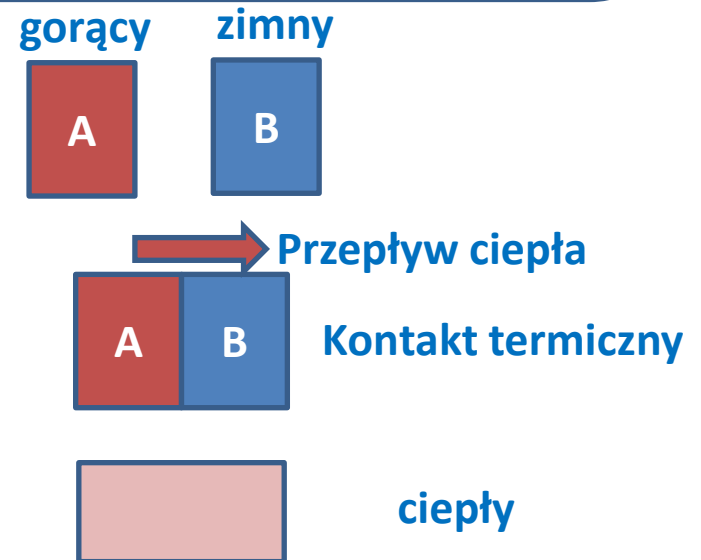
$$A \cdot B = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^4 = 50$$

<b>A - stała Avogadra</b>	<b><math>6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}</math></b>
<b>F - stała Faradaya</b>	<b><math>9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>
<b>R - stała gazowa</b>	<b><math>8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>

# Zasada zerowa

Kiedy obiekt gorący znajduje się w kontakcie cieplnym z obiektem zimnym następuje przepływ ciepła od obiektu gorącego do zimnego. Proces ten trwa do momentu, aż oba obiekty będą w równowadze termodynamicznej. Osiągnięcie równowagi termodynamicznej zatrzymuje przepływ ciepła. Temperatuty obiektów w równowadze termodynamicznej są jednakowe.

Przedmioty mają energię wewnętrzną, w takim razie to nie powinno nas dziwić, że mogą wymieniać tę energię jeżeli mają termiczny kontakt. Za utrzymywanie energii wewnętrznej odpowiedzialne są atomy i cząsteczki.



# Termometr

- Sformułowanie zerowej zasady termodynamiki umożliwiło zdefiniowanie skal temperatur i wynalezienie termometru



Jeśli obiekty A i T są w równowadze termodynamicznej i obiekt T jest w równowadze termodynamicznej z obiektem B, to obiekt A jest w równowadze termodynamicznej z obiektem B.

Temperatura w termodynamice jest wyrażana w kelwinach  $[T]=K$   $T[K] = t [^{\circ}C] + 273,15$

# I zasada termodynamiki

Pierwsza zasada jest zasadą zachowania energii, czyli energia nie może powstawać z niczego ani zniknąć. Całkowita energia układu izolowanego jest stała.

$$dU = q_{el} + w_{el}$$

$$\Delta U = \int_k^p dU = q + w$$

$$\oint dU = 0$$

$$\Delta U = q + w$$

$\Delta U < 0$  energia wewnętrzna maleje, układ traci energię

$\Delta U > 0$  energia wewnętrzna rośnie, układ zyskuje energię

$\Delta U = 0$  energia układu nie zmienia się

$q < 0$  ciepło oddane przez układ do otoczenia

$q > 0$  ciepło pobrane z otoczenia

$q = 0$  brak wymiany ciepła

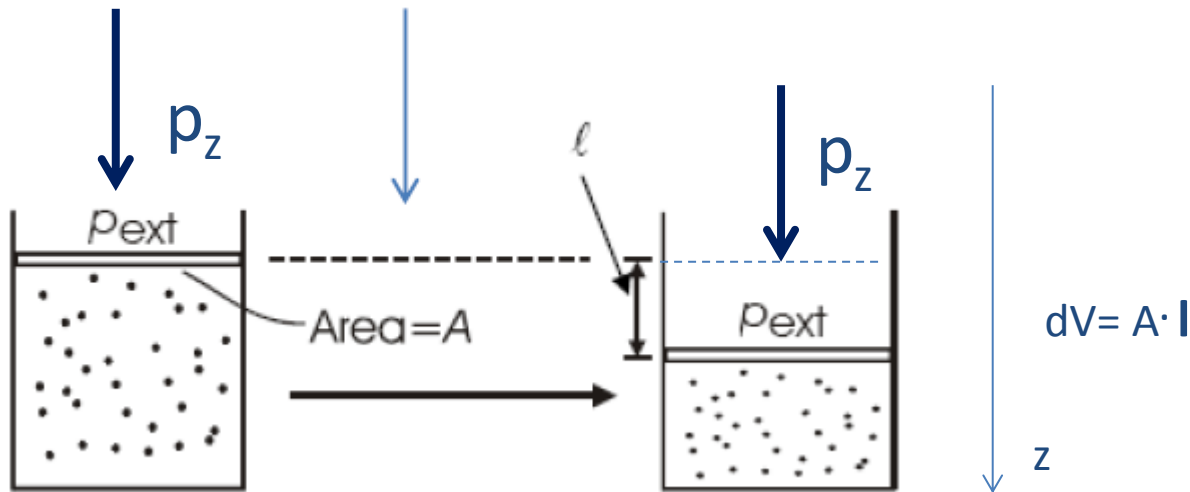
$w < 0$  praca wykonana przez układ

$w > 0$  praca wykonana na układzie

$w = 0$  układ nie wykonuje pracy, ani praca nie jest wykonywana na układzie

# PRACA

$$W_{el} = W_{el}^{obj} + W_{el}^{nieobj}$$



$$W_{el}^{obj} = -p_z \cdot dV$$

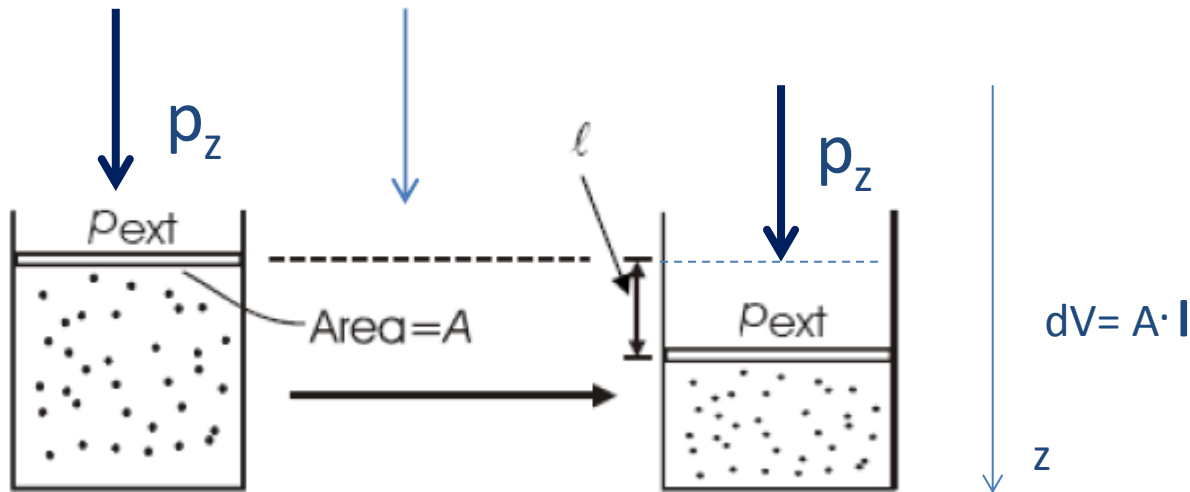
$$W^{obj} = -p_z \cdot (V_k - V_p) = -p_z \cdot \Delta V$$

$$W^{obj} = \sum W_{el}^{obj} = \int_{V_p}^{V_k} (-p_z) dV$$

$$pV = nRT$$

# PRACA

$$W_{el} = W_{el}^{obj} + W_{el}^{nieobj}$$



Sprężanie gazu  $\Delta V < 0$  : otoczenie wykonuje pracę nad układem,  $w^{obj} > 0$

Rozprężanie  $\Delta V > 0$  : układ wykonuje pracę kosztem energii wewnętrznej,  $w^{obj} < 0$

Rozprężanie do próżni,  $p_z = 0$ :  $w^{obj} = 0$

Brak zmiany objętości,  $\Delta V = 0$ :  $w^{obj} = 0$

## WNIOSEK

Praca objętościowa zależy od sposobu rozprężania/sprężania gazu



# Zastosowanie I zasady termodynamiki dla gazu doskonałego

Fizyczne właściwości gazu opisujemy za pomocą parametrów stanu:

- ilości substancji (masa, liczba moli  $n$ )
- objętości  $V$
- temperatury  $T$
- ciśnienia  $p$
- Zależność pomiędzy parametrami (zmiennymi) stanu nazywamy równaniem stanu.

Gaz, który spełnia równanie stanu  $p V = n R T$  nosi nazwę gazu doskonałego

$$p V = n R T$$

Prawo Boyle'a

Model gazu doskonałego:

- punkty materialne o jednakowej masie,
- chaotyczny ruch w różnych kierunkach z różną prędkością,
- brak oddziaływań.

Równanie gazu doskonałego  $p V = n R T$  spełniają gazy pod niskimi ciśnieniami. W takich warunkach odległości międzycząsteczkowe są na tyle duże, że cząsteczki można traktować jak punkty materialne i można zaniedbać oddziaływania,  $U = E_{kin} \sim T$

# Molowa pojemność cieplna, ciepło molowe

Molowa pojemność jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 mola substancji o 1 K.

$$p V = n R T \quad ; \quad n=1 \quad ; \quad p\bar{V}=RT \quad (1)$$

$$c_p = c_v + R$$

$$C_p = C_v + \bar{V}T \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T}$$

**Dowód**

Współczynnik rozszerzalności objętościowej wyraża się wzorem

$$\alpha_V = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p$$

Z równania (1) otrzymujemy, że  $\alpha_V = \frac{R}{p\bar{V}}$

Współczynnik ściśliwości termicznej wyraża się wzorem

$$\kappa_T = -\frac{1}{\bar{V}} \cdot \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T$$

Z równania (1) otrzymujemy, że  $\kappa_T = \frac{RT}{p^2\bar{V}}$

Podstawiając do

$$c_p = c_v + \bar{V} \cdot T \cdot \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T}$$

Otrzymujemy

$$c_p = c_v + R$$

**WNIOSEK :** Molowa pojemność cieplna gazu  $c_p$  w przemianie izobarycznej jest większa niż molowa pojemność cieplna gazu  $c_v$  w przemianie izochorycznej

# Albo prościej

$$c_p = c_v + R$$

Mamy naczynie zamknięte nieruchomym tłokiem, w którym znajduje się  $n$  moli gazu doskonałego. Ogrzewamy gaz przez dostarczenie mu ciepła ( $Q$ ), czego wynikiem jest wzrost temperatury ( $\Delta T$ ).

Z I zasady termodynamiki dla wyżej wymienionej przemiany wynika:

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = Q = nC_v\Delta T, W=0 \quad (1)$$

*Gdy przemianę prowadzimy inaczej i pozwalamy, aby tłok przesunął się pod wpływem dostarczonego ciepła, ciśnienie ( $p = \text{const}$ ), wtedy układ będzie nie tylko pobierał ciepło ale również wykonywał pracę*

$$Q = nC_p\Delta T \quad (2)$$

$$W = -p\Delta V \quad (3)$$

( $C_p$  to molowe ciepło właściwe gazu, gdy  $p = \text{const}$ , równe energii jaka musimy dostarczyć 1mol gazu, żeby zwiększyć jego temperaturę o jeden stopień w przemianie izobarycznej).

Jaka jest zależność między  $C_p$  a  $C_v$ ?

Zapisujemy jeszcze raz I zasadę termodynamiki, ale podstawiając już wyrażenia (2) i (3)

$$nC_v\Delta T = -p\Delta V + nC_p\Delta T$$

Równanie Clapeyrona dla gazu przed przemianą i po przemianie :

$$pV_1 = nRT_1 \quad pV_2 = nRT_2$$

Odejmując je stronami otrzymujemy:

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

Teraz trzeba podstawić do I zasady termodynamiki:

$$nC_v\Delta T = -nR\Delta T + nC_p\Delta T$$

$$R = C_p - C_v$$

$$C_p = C_v + R$$

$$c_p = c_v + R$$



Ciepło molowe gazów doskonałych nie zależy od temperatury

Gazy:	$c_v$	$c_p$	$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$
Jednoatomowe	$3/2 \cdot R$	$5/2 \cdot R$	1,667
Dwuatomowe	$5/2 \cdot R$	$7/2 \cdot R$	1,400

JEDNAK .....

Ciepło molowe gazów rzeczywistych zależy od temperatury:

$$c_v(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots$$

$$c_p = a_1 + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{T^2} + \dots$$

Substancja (298K)	$10^5 \cdot \alpha_V$ [K <sup>-1</sup> ]	$10^5 \cdot \kappa_T$ [bar <sup>-1</sup> ]
Cu <sub>(s)</sub>	5,04	0,08
Hg <sub>(c)</sub>	13,19	0,38
H <sub>2</sub> O <sub>(c)</sub>	20,07	4,91

$$c_p = c_V + \bar{V} \cdot T \cdot \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T}$$

$$c_p \geq c_V$$

Dla cieczy i ciał stałych w niskich temperaturach T

$$c_p \sim c_V$$

# Przemiana izotermiczna

$$H=U+p\cdot V$$
$$\Delta H = n c_p \Delta T = 0$$

$$T = \text{const} , E_{\text{kin}} = \text{const}$$
$$\Delta U = n c_v \Delta T = 0$$

$$q = -w$$

## WNIOSEK

W izotermicznym rozprężaniu gaz wykonuje pracę kosztem ciepła pobranego z otoczenia

Przypomnienie wzorów z wykładu 1

$$\Delta U = n \int_{T_p}^{T_k} c_v dT = n c_v (T_k - T_p) = n c_v \Delta T$$

# Przypomnienie z wykładu 1

Ciepło molowe w stałej objętości  $C_V$        $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Zmiana energii wewnętrznej

$$\Delta U = \int_p^k dU = \int_{T_p}^{T_k} n c_V dT = n \int_{T_p}^{T_k} c_V dT$$

Jeśli ciepło molowe  $C_V$  nie zależy od temperatury, to

$$\Delta U = n \int_{T_p}^{T_k} c_V dT = n c_V (T_k - T_p) = n c_V \Delta T$$

# Obliczanie pracy objętościowej dla gazu doskonałego

$$pV=RT$$



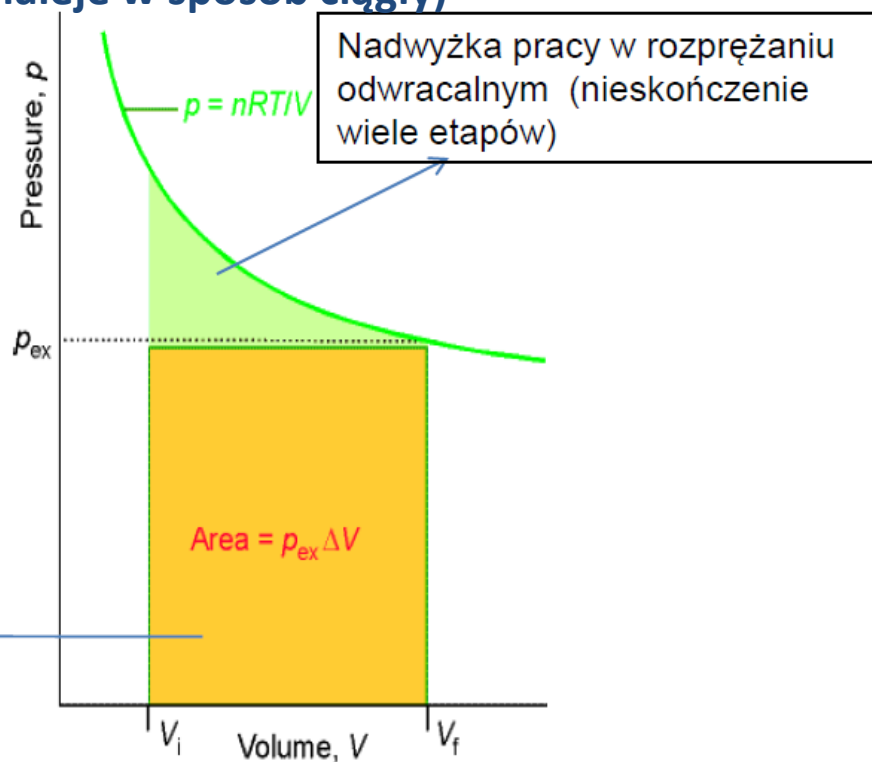
$$w^{\text{obj}} = \sum w_{\text{el}}^{\text{obj}} = \int_{V_p}^{V_K} (-p_Z) dV$$

Maksymalna praca jest wykonywana, gdy gaz rozpręża się przez nieskończenie wiele stanów pośrednich. Wtedy różnica ciśnienia gazu i ciśnienia działającego na tłok jest nieskończenie mała (ciśnienie wewnętrzne maleje w sposób ciągły)

$$w_{\text{max}}^{\text{obj}} = \int_{V_p}^{V_k} (-p_Z) dV = - \int_{V_p}^{V_k} \frac{RT}{V} dV$$

$$w_{\text{max}}^{\text{obj}} = -RT \ln \frac{V_k}{V_p} \equiv -RT \ln \frac{p_p}{p_k}$$

Praca w rozprężaniu jednostopniowym przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu (proces nieodwracalny)





# Sprawdźmy czy rzeczywiście

Maksymalna praca jest wykonywana , gdy gaz rozpręża się przez nieskończenie wiele stanów pośrednich. Wtedy różnica ciśnienia gazu i ciśnienia działającego na tłok jest nieskończenie mała (ciśnienie wewnętrzne maleje w sposób ciągły)

**Przykład 1.** W temperaturze  $T = 300 \text{ K}$ , 1 mol gazu zamknięto w zbiorniku o objętości  $V_p = 2,46 \text{ dm}^3$ . Początkowe ciśnienie wynosi 10 atm. Po otwarciu zaworu gaz rozprężał się do ciśnienia zewnętrznego równego 1 atm. Z rów. stanu wynika, że objętość końcowa gazu jest równa  $V_k = 24,6 \text{ dm}^3$ . Gaz wykonał pracę  $w = -2245 \text{ J}$ . Ciepło procesu z I zasady:  $q = \Delta U - w = 2245 \text{ J} > 0$  **Wniosek :** W izotermicznym rozprężaniu gaz wykonuje pracę kosztem ciepła pobranego z otoczenia. Izotermiczne rozprężenie gazu wymaga dostarczenia ciepła

## **Przykład 2.**

Rozprężanie do ciśnienia 1 atm w dwóch etapach:

Etap pierwszy: rozprężanie przeciwko ciśnieniu 5 atm ( $p_{p1} = 10 \text{ atm}$ ,  $p_z = p_k1 = 5 \text{ atm}$ )

Etap drugi: rozprężanie przeciwko ciśnieniu 1 atm ( $p_{p2} = 5 \text{ atm}$ ,  $p_z = p_k2 = 1 \text{ atm}$ )  
 $w = w1 + w2 = -3242 \text{ J}$

**Wniosek:** Praca wykonana przez gaz w rozprężaniu dwustopniowym jest większa niż praca wykonana rozprężaniu w jedno-stopniowym

ciśnienie                      paskal            hPa  
   atmosfera  
   Bar    tor    mm słupa  
rtęci                      1 Pa = 1 N·m<sup>-2</sup>

$$1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ Tr} = 1 / 760 \text{ atm} = 133,322 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ mm Hg} = 1 \text{ Tr} = 133,322 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

# Przemiana izochoryczna

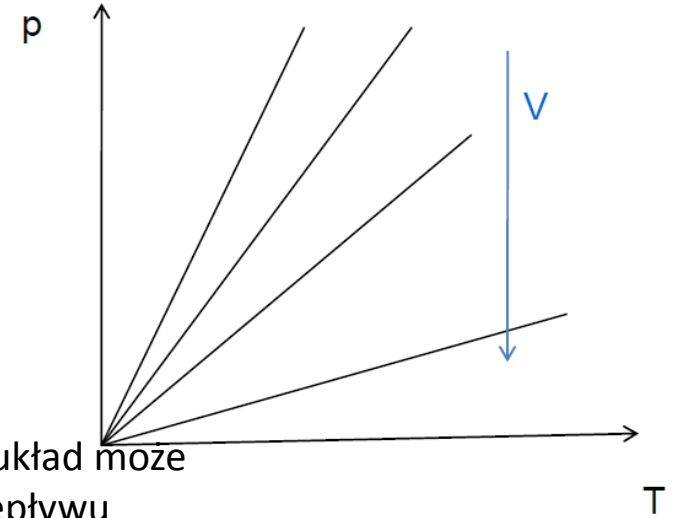
$$V = \text{const} , w_{\text{obj}} = 0$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T \neq 0$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T \neq 0$$

$$\Delta Q = \Delta U$$

Podczas przemiany izochorycznej nie jest wykonywana praca, układ może wymieniać energię z otoczeniem tylko w wyniku cieplnego przepływu energii. Z I zasady termodynamiki wynika, że całe ciepło doprowadzone lub odprowadzone z gazu w procesie izochorycznym jest zużywane na powiększenie lub pomniejszenie jego energii wewnętrznej:  $\Delta Q = \Delta U$



**Prawo Gay-Lussaca**

$$p = nR/V \cdot T = \text{const} \cdot T$$

$$p_1 T_2 = p_2 T_1$$

# Przemiana izobaryczna

**Przemiana izobaryczna** – proces termodynamiczny, podczas którego ciśnienie układu nie ulega zmianie, natomiast pozostałe parametry termodynamiczne układu mogą się zmieniać. Procesy izobaryczne mogą zachodzić zarówno w sposób odwracalny, jak i nieodwracalny. Odwracalny proces izobaryczny przedstawia na wykresie krzywa zwana izobarą.

$$p = \text{const}$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T \neq 0$$

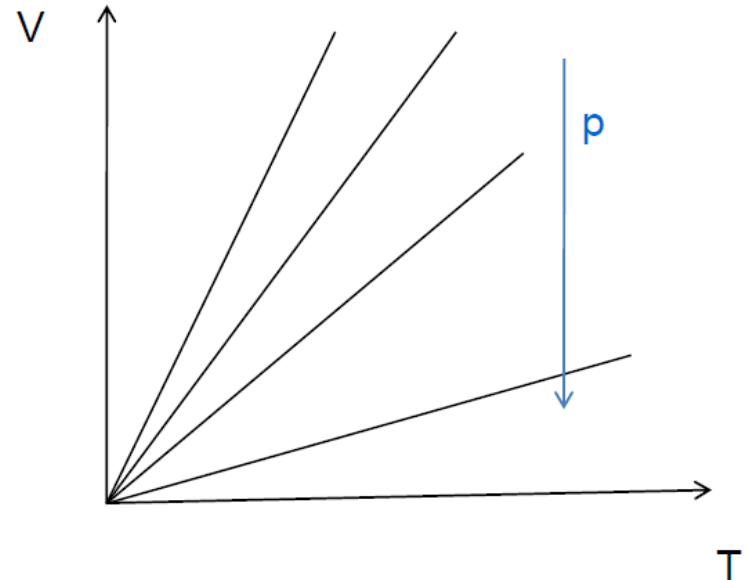
$$\Delta H = n c_p \Delta T \neq 0$$

$$w_{\text{obj}} \neq 0$$

**Prawo Charlesa**

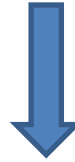
$$V = nR/p \cdot T = \text{const} \cdot T$$

$$V_1 T_2 = V_2 T_1$$



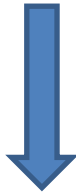
# Proces adiabaticzny

$q_{el} = 0$  ;  $q = 0$  - brak wymiany ciepła z otoczeniem



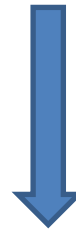
$$\Delta U = w$$

Praca wykonana podczas adiabaticznego rozprężania gazu ( $w < 0$ ) powoduje obniżenie energii wewnętrznej.



W wyniku adiabaticznego rozprężania gazu następuje spadek temperatury gazu

Praca wykonana podczas adiabaticznego sprężania gazu ( $w > 0$ ) powoduje wzrost energii wewnętrznej.



W wyniku adiabaticznego sprężania gazu następuje wzrost jego temperatury.

# Jak zmienia się temperatura w adiabatycznym rozprężaniu przeciwko stałemu ciśnieniu $p_k = p_z$ (proces nieodwracalny)

$$dU = w_{el} = -p_z dV$$

bo w procesie adiabatycznym nie ma wymiany ciepła  $\Delta Q=0$

$$\int_{T_p}^{T_k} n \cdot c_v \cdot dT = -p_z \int_{V_p}^{V_k} dV \quad \longrightarrow \quad n \cdot c_v \cdot (T_k - T_p) = -p_z \cdot (V_k - V_p) \quad \longrightarrow$$

$$n \cdot c_v \cdot (T_k - T_p) = -p_z \cdot \left( \frac{n \cdot R \cdot T_k}{p_z} - \frac{n \cdot R \cdot T_p}{p_p} \right) \quad \longrightarrow \quad (c_v + R) \cdot T_k = \left( c_v + R \cdot \frac{p_z}{p_p} \right) \cdot T_p$$

$$T_k = T_p \cdot \frac{c_v + R \cdot \frac{p_z}{p_p}}{c_v + R}$$

## WNIOSEK

Temperatura końcowa gazu rozprężanego adiabatycznie przeciwko stałemu ciśnieniu zależy od rodzaju gazu poprzez  $c_v$  i od stopnia rozprężenia  $\frac{p_z}{p_p}$

# Odwracalne rozprężanie adiabatyczne

$$dU = w_{el} = -pdV \longrightarrow n \cdot c_v \cdot dT = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV \longrightarrow c_v \cdot \frac{dT}{T} = -\frac{R}{V} \cdot dV$$

$$\int_{T_p}^{T_k} \frac{c_v}{T} \cdot dT = -\int_{V_p}^{V_k} \frac{R}{V} \cdot dV \longrightarrow c_v \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right) = R \cdot \ln\left(\frac{V_p}{V_k}\right)$$

$$\left(\frac{T_k}{T_p}\right)^{c_v} = \left(\frac{V_p}{V_k}\right)^R$$

$$\left(\frac{T_k}{T_p}\right)^{c_v} = \left(\frac{V_p}{V_k}\right)^{c_p - c_v} \longrightarrow \frac{T_k}{T_p} = \left(\frac{V_p}{V_k}\right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} \longrightarrow \boxed{T_k = T_p \cdot \left(\frac{V_p}{V_k}\right)^{\kappa - 1} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}}$$

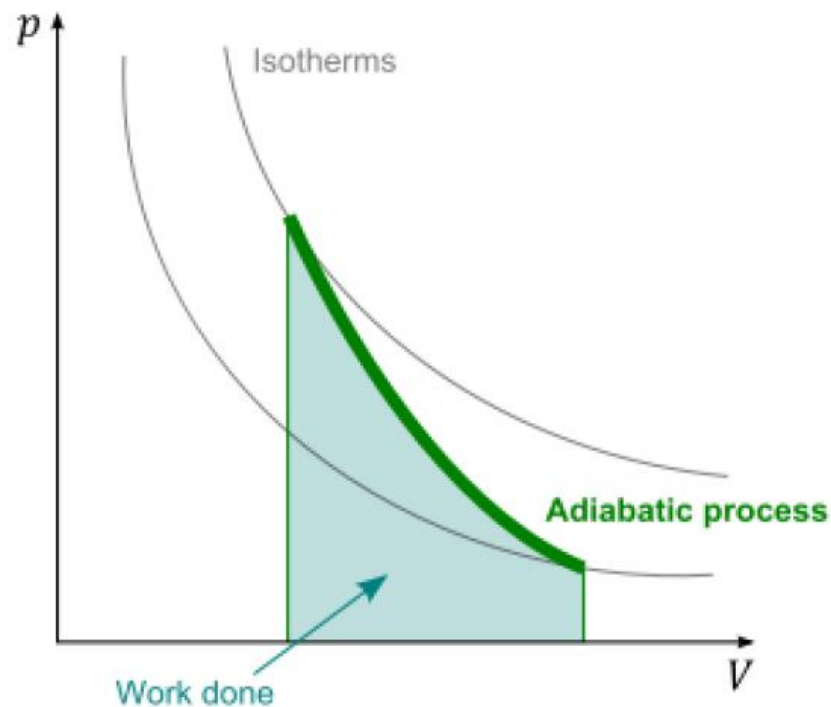
# Równanie adiabaty dla procesu odwracalnego

$$T_k = T_p \cdot \left( \frac{V_p}{V_k} \right)^{\kappa-1}$$

$$p_p \cdot V_p^{\kappa} = p_k \cdot V_k^{\kappa}$$

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

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



Praca odwracalnej przemiany adiabatycznej jest mniejsza w porównaniu z pracą odwracalnej przemiany izotermicznej



Rozprężanie adiabatyczne przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu (nieodwracalne)	Rozprężanie adiabatyczne odwracalne
$dU = w_{el} = -p_z dV$	$dU = w_{el} = -p dV$
$\int_{T_p}^{T_k} n \cdot c_v \cdot dT = -p_z \int_{V_p}^{V_k} dV$	$\int_{T_p}^{T_k} \frac{c_v}{T} \cdot dT = - \int_{V_p}^{V_k} \frac{R}{V} \cdot dV$
$T_k = T_p \cdot \frac{c_v + R \cdot \frac{p_z}{p_p}}{c_v + R}$	$T_k = T_p \cdot \left( \frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} = T_p \cdot \left( \frac{V_p}{V_k} \right)^{\kappa - 1}$

## Komentarz

- Temperatura końcowa gazu rozprężanego adiabatycznie zależy od sposobu rozprężania.
- Większy spadek temperatury uzyskujemy w rozprężaniu odwracalnym, ponieważ podczas rozprężania odwracalnego gaz wykonuje większą pracę.

## Przykład.

$$V_p = 1 \text{ L}$$

$$T_p = 300 \text{ K}$$

$$P_p = 1 \text{ bar}$$

gaz ~ azot ( $\kappa=7/5$ )

Współczynnik kompresji 10:1

$$V_k = 0.1 \text{ L}$$



$$\frac{p}{[\text{Pa}]} \cdot \left[ \frac{V}{[\text{cm}^3]} \right]^\kappa = \text{const} = 10^5 \cdot (10^3)^{7/5} = 1.58 \cdot 10^9$$

$$\frac{P_k}{[\text{Pa}]} = 1.58 \cdot 10^9 \cdot 100^{-7/5} = 2.50 \cdot 10^6$$

$$T_k = T_p \cdot \frac{P_k}{P_p} \cdot \frac{V_k}{V_p} = 300 \text{ K} \cdot \frac{2.5 \cdot 10^6}{1 \cdot 10^5} \cdot 0.1 = 750 \text{ K}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$T_k = T_p \cdot \left( \frac{V_p}{V_k} \right)^{\kappa-1} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

**Rozprężanie adiabatyczne przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu (nieodwracalne)**

$$dU = w_{el} = -p_z dV$$

$$\int_{T_p}^{T_k} n \cdot c_v \cdot dT = -p_z \int_{V_p}^{V_k} dV$$

$$T_k = T_p \cdot \frac{c_v + R \cdot \frac{p_z}{p_p}}{c_v + R}$$

**Rozprężanie adiabatyczne odwracalne**

$$dU = w_{el} = -p dV$$

$$\int_{T_p}^{T_k} \frac{c_v}{T} \cdot dT = - \int_{V_p}^{V_k} \frac{R}{V} \cdot dV$$

$$T_k = T_p \cdot \left( \frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} = T_p \cdot \left( \frac{V_p}{V_k} \right)^{\kappa - 1}$$