

Termodynamika

Rzeszów University of Technology

15 grudnia 2022

- D. Halliday, R. Resnik, J. Walker. Podstawy fizyki, tom 2.
- Fizyka dla szkół wyższych, tom 2. Openstax Polska.
- H. D. Young, R. A. Freedman. University Physics.

Równowaga termodynamiczna

Termodynamika – dział nauki, który zajmuje się energią termiczną układu.

Energia termiczna – energia wewnętrzna.

Temperatura – podstawowe pojęcie termodynamiki

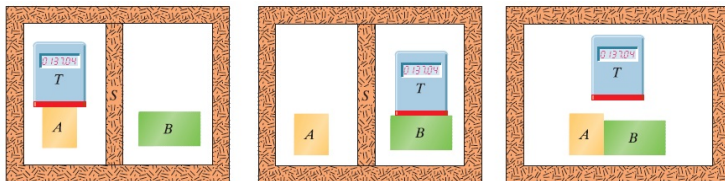
Skala Kelwina jest ograniczona od dołu 0K (zero Kelwina). Temperatura pokojowa około 290K

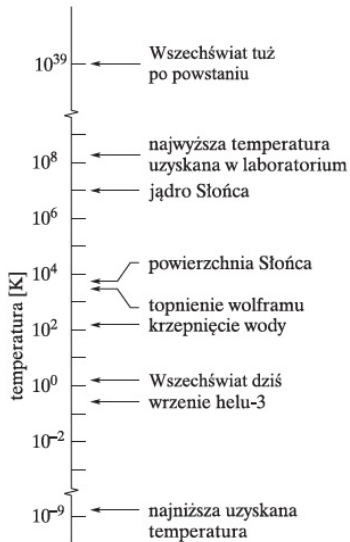
Zerowa zasada termodynamiki:

Jeżeli ciała A i B są w stanie równowagi termodynamicznej z trzecim ciałem T, to są one także w stanie równowagi termodynamicznej ze sobą nawzajem

albo:

Każde ciało ma pewną właściwość, którą nazywamy temperaturą. Kiedy dwa ciała znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej, ich temperatury są równe – i na odwrót





Aby zdefiniować skalę temperatury wybieramy *punkt potrójny wody*: lód, ciekła woda i para wodna współistnieją ze sobą w stanie równowagi termodynamicznej przy pewnych wartościach ciśnienia i temperatury:

$$T_3 = 273,16K \text{ (punkt potrójny wody)}$$

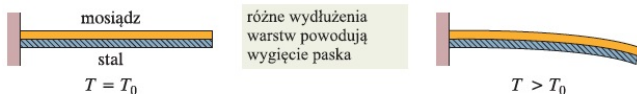
1K = 1/273,16 różnicy między T_3 i zerem bezwzględnym

Skala Celsusza

$$T_c = (T - 273,15)^\circ C$$

$$20^\circ C = 293,15K$$

Pomiary temperatury



Rozszerzalność liniowa

$$\Delta L = L\alpha\Delta T, \quad \alpha - \text{współczynnik rozszerzalności liniowej}$$

Rozszerzalność objętościowa

$$\Delta V = V\beta\Delta T, \quad \beta - \text{współczynnik rozszerzalności objętościowej, } \beta \simeq 3\alpha$$

Substancja	α [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]
Lód (0°C)	51
Ołów	29
Glin	23
Mosiądz	19
Miedź	17
Beton	12
Stal	11
Szkło (zwykłe)	9
Szkło (pyrex)	3,2
Diament	1,2
Inwar ^b	0,7
Kwarc	0,5

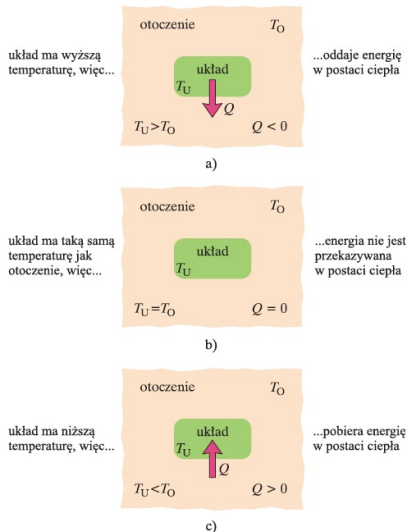
Obserwowana zmiana temperatury jest wynikiem przepływu energii termicznej pomiędzy układem a jego otoczeniem

Przekazywana energia jest nazywana ciepłem Q

$Q > 0$ jeśli energia jest przekazywana z otoczenia do układu (układ pobiera ciepło) i wzrasta jego energia termiczna

$Q < 0$ jeśli układ zmniejsza swoją energię termiczną, przekazując jej część do otoczenia (układ oddaje ciepło)

Ciepło jest energią przekazywaną między układem a jego otoczeniem na skutek istniejącej między nimi różnicy temperatury



Pojemność cieplna

$$Q = C\Delta T = C(T_{koc} - T_{pocz})$$

C – pojemność cieplna ciała

Ciepło właściwe

$$Q = cm\Delta T = cm(T_{koc} - T_{pocz})$$

m – masa ciała, c – **ciepło właściwe**

Ciepło właściwe zależy od substancji (materiału ciała)

Molowe ciepło właściwe

1 *mol* = $6,02 \cdot 10^{23}$ jednostek elementarnych (atomów, cząsteczek)

Ciepło przemiany

Ilość energii, którą w postaci ciepła trzeba przekazać, aby 1 kg substancji uległ przemianie fazowej, jest nazywana **ciepłem przemiany**

$$Q = C_{przem}m$$

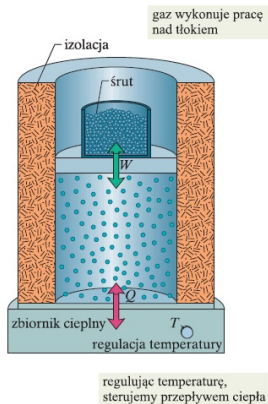
Substancja	Ciepło właściwe		Molowe ciepło właściwe
	cal	J	J
	$\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
<i>Pierwiastki w stanie stałym</i>			
Ołów	0,0305	128	26,5
Wolfram	0,0321	134	24,8
Srebro	0,0564	236	25,5
Miedź	0,0923	386	24,5
Glin	0,215	900	24,4
<i>Inne ciała stałe</i>			
Mosiądz	0,092	380	
Granit	0,19	790	
Szkło	0,20	840	
Lód (-10°C)	0,530	2220	
<i>Ciecze</i>			
Rtęć	0,033	140	
Alkohol etylowy	0,58	2430	
Woda morska	0,93	3900	
Woda	1,00	4187	

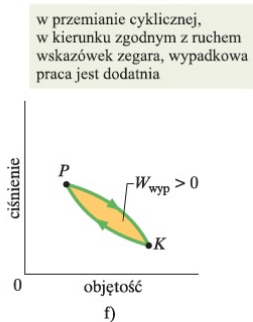
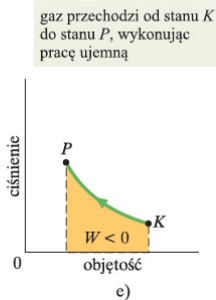
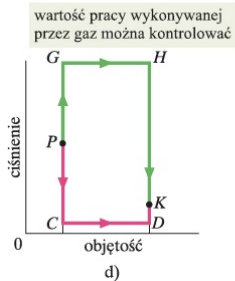
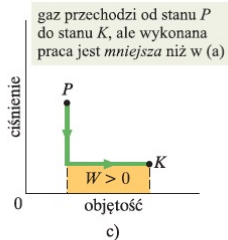
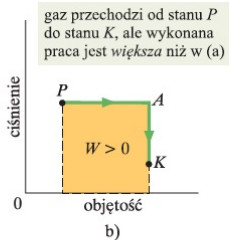
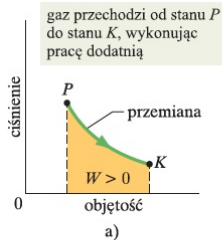
Substancja	Topnienie		Wrzenie	
	Temperatura topnienia [K]	Ciepło topnienia c_{top} [kJ/kg]	Temperatura wrzenia [K]	Ciepło parowania c_{par} [kJ/kg]
Wodór	14,0	58,0	20,3	455
Tlen	54,8	13,9	90,2	213
Rtęć	234	11,4	630	296
Woda	273	333	373	2256
Ołów	601	23,2	2017	858
Srebro	1235	105	2323	2336
Miedź	1356	207	2868	4730

Praca wykonana przez gaz w wyniku przemieszczenia tłoka na $d\vec{s}$:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = pSds = pdV$$

Całkowita praca wykonana przez gaz: $W = \int dW = \int_{V_{pocz}}^{V_{koc}} pdV$





Zmiana energii wewnętrznej

$$\Delta E_w = E_{w,koc} - E_{w,pocz} = Q - W \quad E_w - \text{energia wewnętrzna}$$

Energia wewnętrzna układu E_w wzrasta, jeżeli układ pobiera energię w postaci ciepła Q , i maleje, kiedy wykonuje on pracę W

Szczególne przypadki:

- Przemiana adiabatyczna, $Q = 0$: $\Delta E_w = -W$ - układ izolowany (albo przemiana zachodzi gwałtownie)
- Przemiana przy stałej objętości, $W = 0$: $\Delta E_w = Q$
- Proces cykliczny, $\Delta E_w = 0$: $Q = W$
- Rozprężanie swobodne, $Q = W = 0$: $\Delta E_w = 0$

I zasada termodynamiki: $\Delta E_w = Q - W$ (równanie (18.26))

Przemiana	Warunek	Wynik
Adiabatyczna	$Q = 0$	$\Delta E_w = -W$
Stała objętość	$W = 0$	$\Delta E_w = Q$
Cykl zamknięty	$\Delta E_w = 0$	$Q = W$
Rozprężanie swobodne	$Q = W = 0$	$\Delta E_w = 0$

Mechanizmy przekazywania ciepła

Strumień ciepła $P_{przew} = \frac{Q}{t} = kS \frac{T_G - T_z}{L}$

k - przewodność cieplna właściwa materiału płytki

Opór cieplny

$R = \frac{L}{kS}$ - opór płytki

Przewodzenie ciepła przez płytkę wielowarstwową

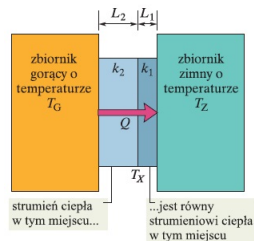
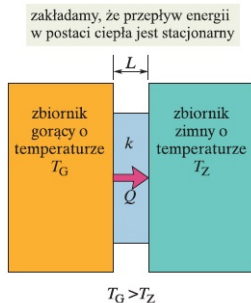
$$P_{przep} = \frac{k_2 S (T_G - T_x)}{L_2} = \frac{k_1 S (T_x - T_z)}{L_1}$$

$$P_{przep} = \frac{S (T_G - T_z)}{\frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2}}$$

$$P_{przep} = \frac{S (T_G - T_z)}{\sum_i \frac{L_i}{k_i}}$$

Mechanizmy przewodnictwa cieplnego

- chaotyczny ruch cząsteczek (gaz)
- drgania sieci krystalicznej (ciało stałe)
- ruch elektronów (metale)

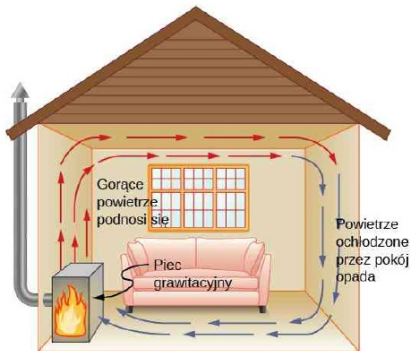


Substancja	k [W/(m · K)]
<i>Metale</i>	
Stal nierdzewna	14
Ołów	35
Żelazo	67
Mosiądz	109
Glin	235
Miedź	401
Srebro	428
<i>Gazy</i>	
Powietrze (suche)	0,026
Hel	0,15
Wodór	0,18
<i>Materiały budowlane</i>	
Pianka poliuretanowa	0,024
Wełna mineralna	0,043
Wata szklana	0,048
Drewno sosnowe	0,11
Szkło okienne	1,0

Konwekcja - transport ciepła zachodzący poprzez ruch części objętości układu

Energia termiczna może być przenoszona dzięki konwekcji

Taki transport energii następuje wtedy, kiedy płyn (powietrze czy woda) znajdzie się w kontakcie z ciałem o wyższej temperaturze. Część płynu przemieszcza się w górę dzięki sile wyporu, związanej ze spadkiem gęstości płynu



Promieniowanie - wymiana energii w postaci ciepła za pośrednictwem fal elektromagnetycznych

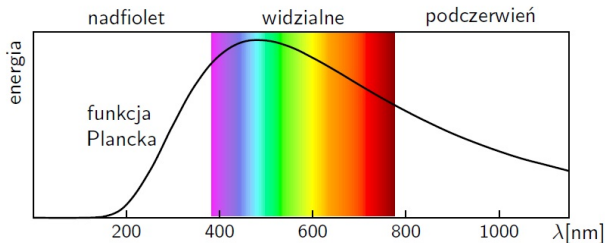
Moc promieniowania, emitowanego przez ciało w postaci *fal elektromagnetycznych*

$$P_{prom} = \sigma \varepsilon S T^4 \quad - \text{ prawo Stefana-Boltzmannna}$$

gdzie $\sigma = 5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ - stała Stefana-Boltzmannna, ε - zdolność emisyjna powierzchni ciała ($\varepsilon = 0$ - doskonale jasne ciało, $\varepsilon = 1$ - doskonale czarne ciało)

$$P_{wyp} = \sigma \varepsilon S (T_{otocz}^4 - T_{prom}^4)$$

Rozkład energii promieniowania



Rozkład energii promieniowania powierzchni Słońca $T = 6000 \text{ K}$

Prawo Plancka

$$I(\lambda) = \frac{2c^2h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

gdzie c - prędkość światła, h - stała Plancka, k - stała Boltzmanna

Prawo Wiena

Największa emisja energii dla długości fali $\lambda_{max} = b/T$, gdzie $b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K/m}$ - stała Wiena

Termodynamika opisuje wielkości makroskopowe (ciśnienie, objętość, temperatura)

Kinetyczna teoria gazów opiera się na to, że gaz tworzą poruszające cząsteczki (atomy, molekuły)

Liczba Awogadro

Jednostka Mol: Jeden mol to liczba atomów w próbce węgla-12 o masie 12 g

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ - liczba Awogadro - to liczba cząstek w 1 molu gazu

Liczba moli n w próbce dowolnej substancji:

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad \text{gdzie } N - \text{liczba cząsteczek w próbce}$$

Gaz doskonały: duży zbiór punktowych cząstek, które nie oddziałują ze sobą, poza momentami zderzeń. Zderzenia te są sprężyste.

Gazy rzeczywiste można traktować jako gazy doskonałe przy dostatecznie małej gęstości

Równanie stanu gazu doskonałego - związek między temperaturą, ciśnieniem i objętością dla jednorodnego ciała (gazu) w równowadze termodynamicznej

$$pV = nRT \quad (\text{C. Clapeyron})$$

gdzie $R = 8,31 \text{ J/mol K}$ - stała gazowa, n - ilość moli

Równanie stanu w innej postaci:

$$pV = NkT$$

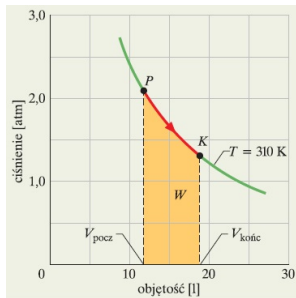
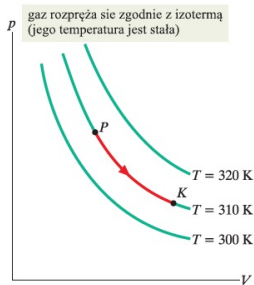
gdzie N - ilość cząsteczek gazu, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ - stała Boltzmann

Przemiana izotermiczna ($T = \text{const}$)

Równanie izotermy: $pV = \text{const}$ – prawo Boyle'a-Mariotte'a (R. Boyle, E. Mariotte): W ustalonej temperaturze objętość danej masy gazu jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia

Praca wykonana przez gaz w stałej temperaturze

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_{\text{pocz}}}^{V_{\text{konc}}} p(V) dV = \int_{V_{\text{pocz}}}^{V_{\text{konc}}} \frac{nRT}{V} dV \quad (pV = nRT) \\ &= nRT \int_{V_{\text{pocz}}}^{V_{\text{konc}}} \frac{dV}{V} = nRT \ln V \Big|_{V_{\text{pocz}}}^{V_{\text{konc}}} \\ &= nRT (\ln V_{\text{konc}} - \ln V_{\text{pocz}}) = nRT \ln \frac{V_{\text{konc}}}{V_{\text{pocz}}} \end{aligned}$$



Przemiana izobaryczna ($p=\text{const}$)

Równanie izobary:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (pV = nRT)$$

- **prawo Gay-Lussaca** (J.L. Gay-Lussac): *Objętość gazu przy stałym ciśnieniu jest proporcjonalna do temperatury*

Wykonana praca: $W = p(V_2 - V_1)$

Dostarczane ciepło: $\Delta Q = nc_p\Delta T$ (c_p - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu)

Związek między c_p i c_v

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

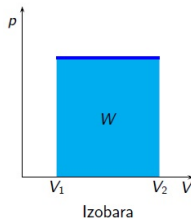
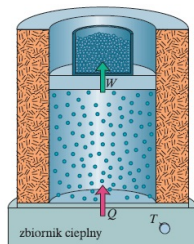
$$\Delta E_w = \Delta Q - \Delta W$$

$$nc_v\Delta T = nc_p\Delta T - nR\Delta T$$

(ponieważ w dowolnym procesie dla gazu doskonałego $\Delta E_w = nc_v\Delta T$)

$$c_v = c_p - R$$

$$c_p = c_v + R$$



Przemiana izochoryczna ($V=\text{const}$)

Równanie izochory:

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

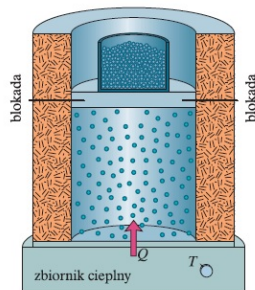
- **prawo Charles'a** (J. Charles): *Przy stałej objętości gazu ciśnienie rośnie liniowo z temperaturą*

Wykonana praca jest równa zeru ponieważ $V = \text{const}$.

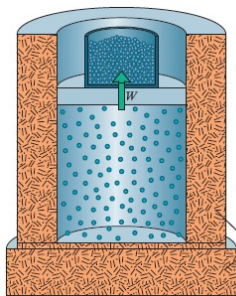
Dostarczane ciepło: $\Delta Q = nc_v \Delta T$

$$\Delta E_w = nc_v \Delta T$$

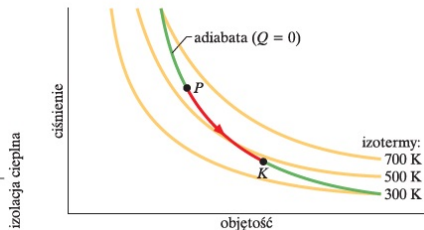
Zmiana energii wewnętrznej gazu doskonałego zamkniętego w zbiorniku zależy tylko od zmiany temperatury gazu, nie zależy natomiast od typu procesu, w wyniku którego nastąpiła zmiana temperatury



Przemiana adiabatyczna ($\Delta Q = 0$)



powoli usuwamy ziarenka śrutu, umożliwiając rozprężanie gazu bez wymiany ciepła



Proces, w którym nie zachodzi wymiana ciepła - proces adiabatyczny

Równanie adiabaty:

$$pV^\gamma = const,$$

gdzie $\gamma = c_p/c_v > 1$

Przejście między różnymi izotermami można dokonać przez przemianę adiabatyczną

Rozprężanie adiabatyczne gazu powoduje jego ochładzanie, Sprężanie adiabatyczne powoduje jego ogrzanie

Wyprowadzenie równania adiabaty

$$1) \Delta E_w = \Delta Q - \Delta W \quad (\Delta Q = 0, \Delta W = pdV)$$

$$\Delta E_w = -pdV$$

$$2) \Delta E_w = nc_v \Delta T \quad (\text{gaz doskonały, dowolny proces})$$

$$-pdV = nc_v dT$$

$$ndT = -\frac{p}{c_v} dV$$

$$3) pV = nRT$$

$$pdV + Vdp = nRdT$$

$$ndT = \frac{pdV + Vdp}{R}$$

$$4) ndT = \frac{pdV + Vdp}{c_p - c_v} \quad (R = c_p - c_v)$$

$$-\frac{p}{c_v} dV = \frac{pdV + Vdp}{c_p - c_v}$$

$$-p \frac{c_p - c_v}{c_v} dV = pdV + Vdp$$

$$p \left(1 - \frac{c_p}{c_v}\right) dV = pdV + Vdp$$

$$Vdp + \frac{c_p}{c_v} pdV = 0$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{dV}{V}$$

$$\ln p = -\gamma \ln V + \text{const}$$

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const}$$

$$\ln(pV^\gamma) = \text{const}$$

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

Zmiana pędu cząsteczki przy sprężystym odbiciu od ścianki

$$\Delta p_x = -mv_x - mv_x = -2mv_x$$

Siła, związana ze zmianą pędu cząstek
($\vec{F} = d\vec{p}/dt$)

$$F_x = \sum_i \frac{\Delta p_{xi}}{\Delta t} = \sum_i \frac{2mv_{xi}}{2L/v_{xi}} = \sum_i \frac{mv_{xi}^2}{L}$$

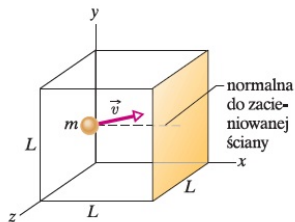
Jeśli zbiornik zawiera n moli gazu, to

$$F_x = nN_A \frac{m(v_x^2)_{sr}}{L}$$

Ciśnienie:

$$p = \frac{F_x}{L^2} = nN_A \frac{m(v_x^2)_{sr}}{V} = \frac{nM(v_x^2)_{sr}}{V}$$

gdzie $M = mN_A$ - molowa masa gazu



$$(v_x^2)_{sr} = (v_y^2)_{sr} = (v_z^2)_{sr} \Rightarrow (v_x^2)_{sr} = \frac{1}{3} v_{sr}^2$$

$$p = \frac{nMv_{sr}^2}{3V}$$

Ponieważ $pV = nRT$, dostajemy

$$RT = \frac{Mv_{sr}^2}{3}$$

$$v_{sr} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Energia kinetyczna cząsteczki gazu

$$E_{k,sr} = \frac{mv_{sr}^2}{2} = \frac{m}{2} \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A} = \frac{3}{2}kT$$

gdzie wykorzystaliśmy, że $M = mN_A$, $k = R/N_A$

$$E_{k,sr} = \frac{3}{2}kT$$

W danej temperaturze T wszystkie cząsteczki gazu doskonałego mają taką samą średnią energię kinetyczną ruchu postępowego, równą $\frac{3}{2}kT$

Średnia droga swobodna

Liczba zderzeń cząsteczki w czasie Δt (ilość cząstek w objętości V)

$$\pi d^2 v \Delta t \frac{N}{V}$$

gdzie d - średnica cząstki

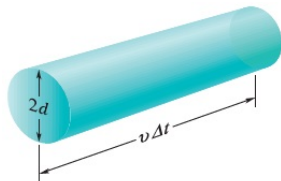
Droga cząsteczki w tym samym czasie Δt : $v \Delta t$

Średnia droga swobodna (w przybliżeniu)

$$\lambda \simeq \frac{v \Delta t}{\pi d^2 v \Delta t \frac{N}{V}} = \frac{1}{\pi d^2 \frac{N}{V}}$$

Ścisłe wyrażenie

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \frac{N}{V}}$$



Rozkład prędkości cząsteczek

Rozkład prawdopodobieństwa dla dowolnej prędkości opisuje funkcja – **rozkład Maxwella**

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

Unormowanie

$$\int_0^{\infty} P(v) dV = 1$$

Prędkość średnia

$$v_{sr} = \int_0^{\infty} v P(v) dV \Rightarrow v_{sr} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

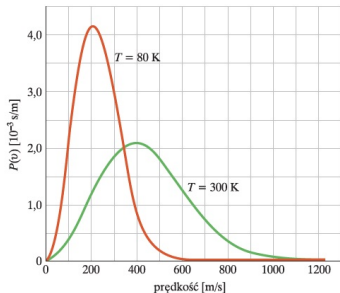
$$v_{sr}^2 = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dV \Rightarrow v_{sr}^2 = \frac{3RT}{M}$$

Energia wewnętrzna. (Dla obliczenia c_v wykorzystamy wzór $E_w = n c_v T$.)

$$E_w = n N_A E_{k, sr} = \frac{3}{2} nRT$$

$$E_w = \frac{3}{2} nRT, \quad c_v = \frac{3R}{2}$$

Wszystkie wzory - dla jednoatomowego gazu



Entropia i procesy nieodwracalne

Kierunek procesów nieodwracalnych jest związany ze zmianą **entropii** ΔS układu

Przemiana nieodwracalna w układzie zamkniętym powoduje zawsze wzrost entropii S układu – nigdy jej spadek

Zmiana entropii w przemianie nieodwracalnej

$$\Delta S = S_{konc} - S_{pocz} = \frac{\Delta Q}{T_{sr}}$$

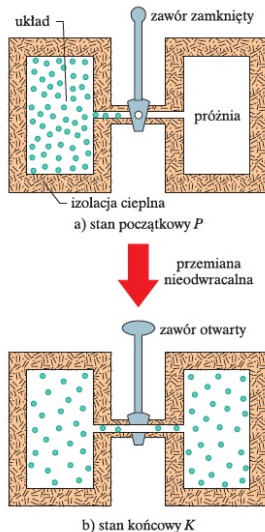
- jeśli zmiana temperatury jest mała

Zmiana entropii w przemianie odwracalnej

$$\Delta S = S_{konc} - S_{pocz} = \int_{pocz}^{konc} \frac{dQ}{T}$$

czyli

$$dS = \frac{dQ}{T}$$



W przemianie odwracalnej dla układu gaz-zbiornik przy $T = const$

$$\Delta S_{gaz} = -\frac{|Q|}{T} \text{ - gaz oddaje ciepło do zbiornika}$$

$$\Delta S_{zbiornik} = \frac{|Q|}{T} \text{ - zbiornik pobiera ciepło}$$

$$\Delta S = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{zbiornik} = 0$$

Druga zasada termodynamiki:

Entropia układu zamkniętego wzrasta w przemianach nieodwracalnych i nie zmienia się w przemianach odwracalnych

Entropia nigdy nie maleje, $\Delta S \geq 0$

Prawdopodobieństwo rozkładu cząstek

Prawdopodobieństwo P znalezienia cząstek w jednej połowie pudła:

$$1 \text{ cząstka: } P = \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ cząstki: } P = \frac{1}{2^2}$$

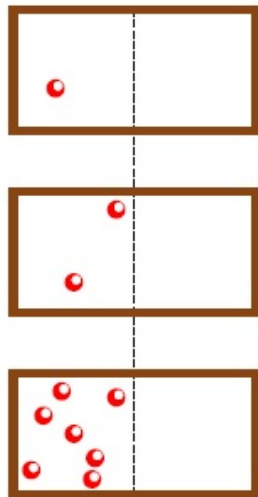
$$n \text{ cząstek: } P = \frac{1}{2^n}$$

100 cząstek: $P = \frac{1}{2^{100}}$! (Wiek Wszechświata stanowi tylko 2^{40} s)

Typowy układ makroskopowy zawiera $n \sim N_A \sim 10^{24}$ cząstek

Dlatego szansa przypadkowego znalezienia takiej liczby cząstek w połowie pudła jest *niewyobrażalnie mała*

Wniosek: Wyjątkowość warunków początkowych układu dla dużej liczby cząstek wyznacza **strzałkę czasu**



Liczba mikrostanów

Liczby n_1 i n_2 charakteryzują **stan układu**, w którym jest 6 cząstek

Konfiguracja	Oznaczenie		Wielokrotność W	Obliczenie W	Entropia [10 ⁻²³ J/K]
	n_1	n_2	(liczba mikrostanów)	(wzór (20.20))	(wzór (20.21))
I	6	0	1	$6!/(6! \cdot 0!) = 1$	0
II	5	1	6	$6!/(5! \cdot 1!) = 6$	2,47
III	4	2	15	$6!/(4! \cdot 2!) = 15$	3,74
IV	3	3	20	$6!/(3! \cdot 3!) = 20$	4,13
V	2	4	15	$6!/(2! \cdot 4!) = 15$	3,74
VI	1	5	6	$6!/(1! \cdot 5!) = 6$	2,47
VII	0	6	1	$6!/(0! \cdot 6!) = 1$	0

Łączna liczba mikrostanów = 64

Wielokrotność konfiguracji:

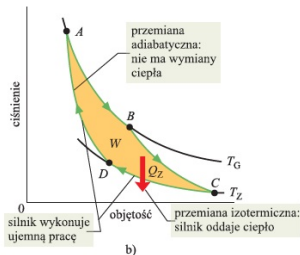
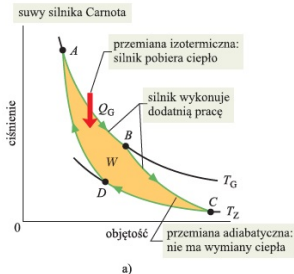
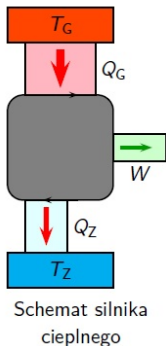
$$\Gamma = \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

Podstawowe założenie fizyki statystycznej: *Wszystkie mikrostany są tak samo prawdopodobne*
Najbardziej prawdopodobną konfiguracją układu jest konfiguracja o największej liczbie mikrostanów

Wzór Boltzmanna na entropię: $S = k \ln \Gamma$, gdzie $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K - stała Boltzmanna
Przy obliczeniach dla bardzo dużych wartości N korzystamy się z przybliżenia (wzór Stirlinga)

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

Silnik Carnota



W silniku idealnym wszystkie procesy są odwracalne i nie ma strat spowodowanych tarciami lub turbulencjami. Silnik Carnota - silnik idealny - osiąga największą sprawność w zamianie ciepła na pracę

Dla pełnego cyklu przemian $\Delta E_w = 0$.

Z pierwszej zasady termodynamiki $W = |Q_G| - |Q_Z|$

Zmiana entropii dla pełnego cyklu $\Delta S = \Delta S_G + \Delta S_Z = \frac{|Q_G|}{T_G} - \frac{|Q_Z|}{T_Z} = 0$, dlatego

$$\frac{|Q_G|}{T_G} = \frac{|Q_Z|}{T_Z}$$

Sprawność silnika Carnota

Sprawność cieplna dowolnego silnika

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_G|}$$

Sprawność silnika Carnota

$$\eta_c = \frac{|Q_G| - |Q_Z|}{|Q_G|} = 1 - \frac{|Q_Z|}{|Q_G|} = 1 - \frac{T_Z}{T_G}$$

W silniku doskonałym z $\eta = 1$ (100%) $T_Z = 0$ albo $T_G \rightarrow \infty$.

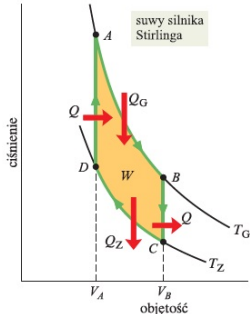
W samochodzie $\eta \simeq 25\%$ ($\eta_c \simeq 55\%$)

Nie jest możliwy żaden ciąg przemian, którego jednym skutkiem byłoby pobranie ciepła i całkowita zamiana go na pracę - inne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki

Silnik Stirlinga

Wydajność idealnego silnika Stirlinga jest mniejsza, niż silnika Carnota

Silnik Stirlinga jest obecnie adaptowany do napędu samochodów i statków kosmicznych



Idealna chłodziarka działa odwrotnie do silnika Carnota: wszystkie przepływy energii zachodzą w kierunkach przeciwnych niż w silniku Carnota

Wydajność dowolnej chłodziarki jest definiowana wzorem

$$K = \frac{|Q_z|}{|W|}$$

gdzie K - współczynnik wydajności

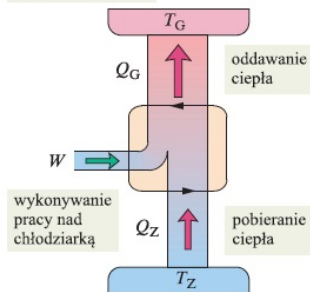
Dla chłodziarki Carnota

$$K_c = \frac{|Q_z|}{|Q_G| - |Q_z|} = \frac{T_z}{T_G - T_z}$$

$$K_c = \frac{T_z}{T_G - T_z}$$

Dla typowych klimatyzatorów $K \simeq 5$.

schemat chłodziarki



Zmiana energii w przemianie termodynamicznej

$$dE = TdS - pdV$$

gdzie $E = f(S, V)$ - energia jako funkcja stanu w zmiennych S i V

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

Pojemność cieplna

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

Istnieje inna możliwość wprowadzenia funkcji stanu

Swobodna energia $F = E - TS$, tzn. $F = f(T, V)$ - swobodna energia jako funkcja stanu w zmiennych T i V

$$dF = -SdT - pdV$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Ruchy Browna i dyfuzja

Robert Brown w roku 1827 zaobserwował przez mikroskop ruch makroskopowych cząstek (pyłki kwiatowe) w zawiesinie wodnej. Mniejsze cząstki poruszają się szybciej. Wzrost temperatury powoduje większe prędkości ruchu.

Wyjaśnienie: chaotyczne ruchy molekuł wody powodują ruch makroskopowych cząstek poprzez zderzenia (Albert Einstein, 1905 i Marian Smoluchowski, 1906).

Ruchy Browna - chaotyczne ruchy makroskopowych cząstek w gazach i cieczach - są jednym z dowodów istnienia atomów

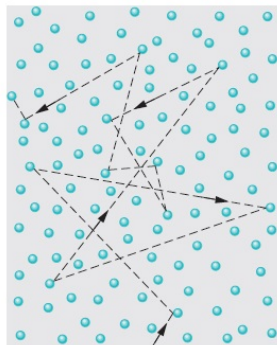
Dyfuzja – przemieszczanie się atomów i cząsteczek w danym ośrodku na duże odległości

Strumień dyfuzji – **prawo Ficka**

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

gdzie D - współczynnik dyfuzji, ρ - stężenie (ilość substancji na jednostkę objętości)

Odległość, na którą przemieści się cząstka przy dyfuzji za czas t : $r(t) = \sqrt{Dt}$

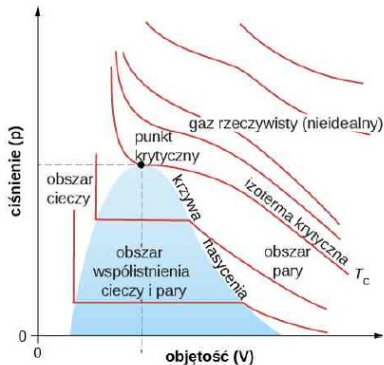
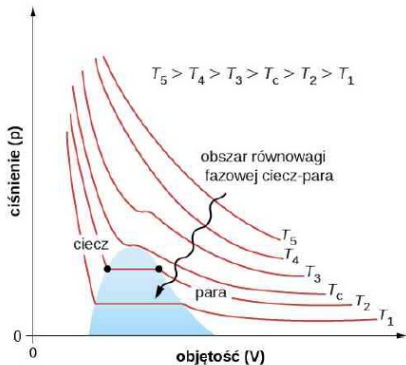


Równanie van der Waalsa

Równanie stanu gazu rzeczywistego dla 1 molu gazu ($n = 1$)

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

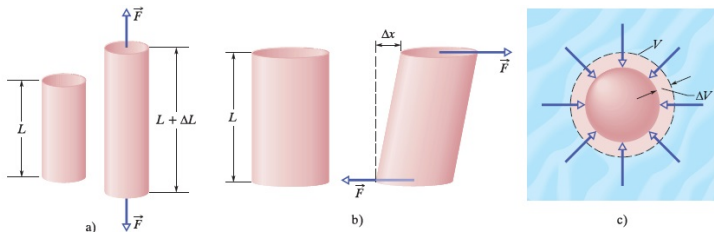
gdzie $V_m = V/n$ - objętość molowa, a - charakterystyczna stała, uwzględniająca oddziaływanie między cząsteczkami, b - charakterystyczny rozmiar cząsteczek



Sprężystość

Gdy duża liczba atomów znajduje się blisko siebie tworząc ciało stałe, atomy zajmują położenia równowagi. Między atomami występują siły międzyatomowe

Prawo Hooke'a w mechanice ciał stałych: $\text{naprężenie} = (\text{moduł sprężystości}) \cdot (\text{odkształcenie})$



Po przekroczeniu przez naprężenie pewnej wartości, noszącej nazwę granicy sprężystości materiału, próbka ulega odkształceniu trwałemu (plastycznemu)

Material	Gęstość ρ [kg/cm ³]	Moduł Younga E [10 ⁹ N/m ²]	Napężenie niszczące [10 ⁶ N/m ²]	Granica sprężystości [10 ⁶ N/m ²]
Stal ^a	7860	200	400	250
Aluminium	2710	70	110	95
Szkło	2190	65	50 ^b	—
Beton ^c	2320	30	40 ^b	—
Drewno ^d	525	13	50 ^b	—
Kość	1900	9 ^b	170 ^b	—
Polistyren	1050	3	48	—