Termodynamika – skrócone notatki do wykładu

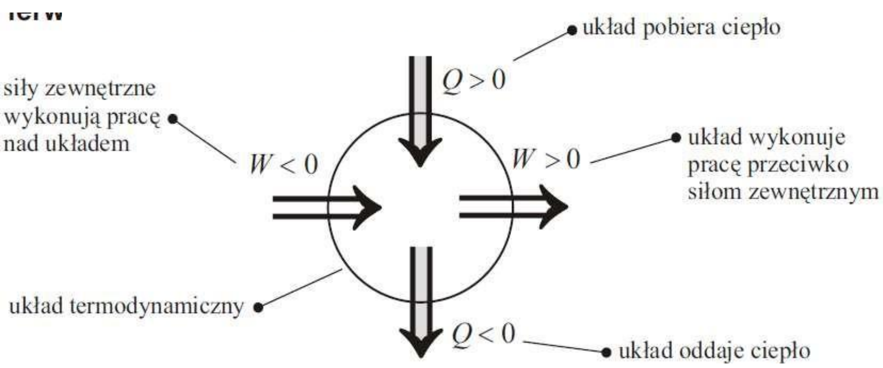
Termodynamika - dział fizyki, który zajmuje się *energią termiczną* (*energią wewnętrzną*) układu.

Bada efekty energetyczne wszelkich przemian fizycznych i chemicznych, które wpływają na zmiany energii wewnętrznej analizowanych układów.

1. Skale temperatur – skala Kelvina, Celsjusza, Fahrenheita
2. Termometry objętościowe i gazowe stałej objętości, termorezystory, termopary, pirometry, bolometry
3. Temperatura a ciepło
   a. **Energia termiczna** to **energia wewnętrzna**, na którą składa się energia kinetyczna i potencjalna atomów, cząsteczek i innych ciał mikroskopowych, tworzących układ.
   b. **Ciepło** jest energią przekazywaną między układem z jego otoczeniem na skutek istniejącej między nimi różnicy temperatur. To raczej **proces** przekazywania energii termicznej, niż sama energia.
   c. Energia może być przekazywana między ciałami także w postaci **pracy** (za pośrednictwem sił). Ciepło i praca nie są właściwościami układu, maja sens tylko podczas opisywania procesów **przekazywania energii** między ciałami.
   d. **Pojemność cieplna** ciała wyraża ilość ciepła pobraną lub oddaną przez to ciało przy zmianie jego temperatury:
   e. **Ciepło właściwe:** pojemność cieplna na jednostkę masy ciała.
   f. **Molowe ciepło właściwe:** gdy ilość substancji podajemy w molach, nie w kilogramach.
4. Stany skupienia materii
5. Ciepło przemian fazowych - Ilość energii, która w postaci ciepła trzeba przekazać jednostkowej masie substancji, aby uległa ona przemianie fazowej, jest nazywana **ciepłem przemiany** (ciepło parowania, ciepło topnienia itd.)
6. Mechanizmy przekazywania ciepła (przewodnictwo, konwekcja, promieniowanie)
7. Szumy termiczne - Zakłócenia wszelkich sygnałów elektrycznych wywoływane zjawiskami termicznymi w ciałach stałych (metalach, półprzewodnikach) i gazach. Za ich powstawanie odpowiada ruch elektronów swobodnych oraz ich oddziaływanie z drgającymi jonami w sieci krystalicznej materiału. Szumy termiczne występują w każdym oporniku niezależnie od technologii wykonania i składu chemicznego.
8. 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. (Każde ciało ma pewną właściwość, którą nazywamy temperaturą. W stanie równowagi termodynamicznej temperatura ciał jest równa.)
9. I zasada termodynamiki - **Ilości** wykonywanej **pracy** oraz pobieranego **ciepła** są **różne** i zależą od rodzaju przemiany. Ale okazuje się, że **różnica** tych dwóch wielkości jest **jednakowa**!

$$dE_W = \Delta Q - \Delta W$$

Energia wewnętrzna układu wzrasta, jeżeliukład pobiera energię w postaci ciepła i maleje, kiedy wykonuje on pracę.



Przypadki szczególne procesów termodynamicznych:

- **Przemiana adiabatyczna**:

Warunek: ΔQ = 0 (brak wymiany ciepła z otoczeniem)

Wynik: dEw= - Δ W (układ wykonuje pracę kosztem energii wewnętrznej albo praca wykonywana nad układem zwiększa jego Ew)

- **Stała objętość (dV=0)**:

Warunek: ΔW= 0 (nie ma zmiany objętości, więc układ nie wykonuje pracy)

Wynik: dEw= Δ Q (układ pobiera lub oddaje ciepło, i zwiększa lub zmniejsza swoją Ew)

- **Cykl zamknięty:**

Warunek: dEw=0 (energia wewnętrzna, jako funkcja stanu, zależy tylko od stanu początkowego i końcowego)

Wynik: ΔQ = ΔW (wypadkowa praca wykonana przez układ jest równa pobranemu ciepłu, albo praca wykonana nad układem powoduje oddanie ciepła)

- **Rozprężanie swobodne**

Warunek: ΔQ = ΔW = 0 (adiabatyczne rozprężanie bez zmiany ciśnienia)

Wynik: dEw=0 (energia wewnętrzna pozostaje niezmieniona; w praktyce proces nierealizowalny ze względu na brak równowagi termodynamicznej między stanami przejściowymi, wynikający ze zmian ciśnienia)

10. Gazy doskonałe

Przez gaz doskonały rozumiemy gaz, który spełnia następujące warunki:

a. objętość cząsteczek jest o wiele mniejsza niż objętość, zajmowana przez gaz;
b. zasięg sił, działających między dwiema cząsteczkami, jest o wiele mniejszy, niż średnia odległość między nimi
c. Gaz składa się z identycznych cząstek
d. Cząsteczki poruszają się chaotycznie i podlegają prawą dynamiki Newtona
e. Całkowita liczba cząsteczek jest bardzo duża
f. Zderzenie są sprężyste, a czas ich trwania można pominąć
g. Siły działają na cząsteczki tylko w momentach zderzenia

Gaz doskonały jest to więc zbiór „małych, twardych kulek”, które sprężyście zderzają się ze sobą i ze ściankami ograniczającego go naczynia.

W termodynamice podstawowym prawem, rządzącym zachowaniem gazu doskonałego, jest **równanie stanu gazów doskonałych (prawo Clapyerona)**: pV = nRT

gdzie *p* jest ciśnieniem, *V* – objętością gazu, *T* – jego temperaturą, *N* – liczbą cząsteczek gazu w jednostce objętości, $k=1{,}38\cdot10^{-23}$ *J/K* – stałą Boltzmanna, *n* – liczbą moli gazu a *R = 8,31J/(mol·K)* – stałą gazową.

PRAWO VAN DER WALSA

$$\left(p+\frac{n^2a}{v^2}\right)(v-nb)=nRT$$

gdzie stałe *a* i *b* wyznaczamy doświadczalnie.

Przykład

Jakiemu ciśnieniu trzeba poddać gaz CO_2 w temperaturze T=300K, tak aby jego gęstość wynosiła d=50 g/l?

$$n=\frac{m}{\mu}=\frac{dV}{\mu}$$

$$pV=nRT$$

$$\left(p+\frac{n^2a}{v^2}\right)(v-nb)=nRT$$

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\cdot\frac{d^2v^2}{\mu^2}\right)\left(v-\frac{dV}{\mu}b\right)=\frac{dV}{\mu}RT$$

Masa molowa $\mu=\mu_C+2\mu_O=12+2\cdot16$ $\mu=44\ g/mol$

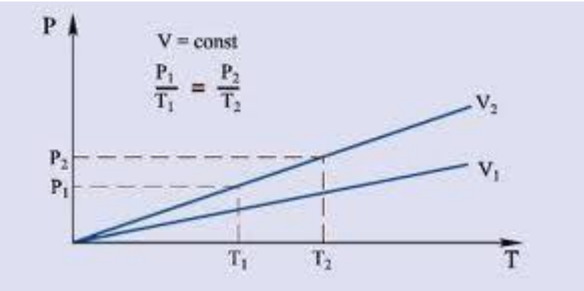
$$p=\frac{nRT}{V}=\frac{dV}{\mu}$$

$$p=\frac{dRT}{\mu}\cdot\frac{1}{1-\frac{d}{\mu}b}-\frac{ad^2}{\mu^2}=25\text{ atm}$$

$$p=\frac{dRT}{\mu}=\frac{50\cdot0{,}82\cdot300}{44}=28\text{ atm}$$

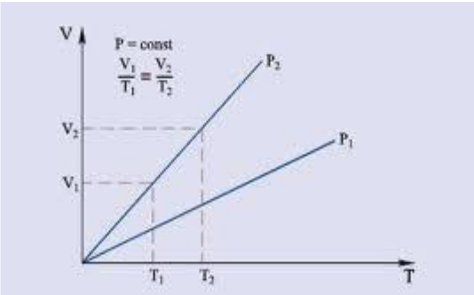
11. Przemiany dla gazu doskonałego

Proces izochoryczny: V = cont



$$W=\int pdV=0$$

Proces izobaryczny: p = cons



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

■ W trakcie **przemiany izobarycznej** spełniony jest warunek $p = \text{const}$, a więc z równania stanu gazu doskonałego wynika zależność $V/T = \text{const}$ lub $V_1/T_1 = V_2/T_2$ (prawo Gay - Lussaca). W czasie przemiany izobarycznej gaz pobiera ciepło i wykonuje pracę. Ilość ciepła potrzebna do ogrzania n moli gazu od temperatury T do temperatury $T + \Delta T$ w przemianie izobarycznej wyraża się wzorem

$$Q = nC_p \Delta T,$$

gdzie zakładamy, że C_p – ciepło molowe pod stałym ciśnieniem jest stałe.

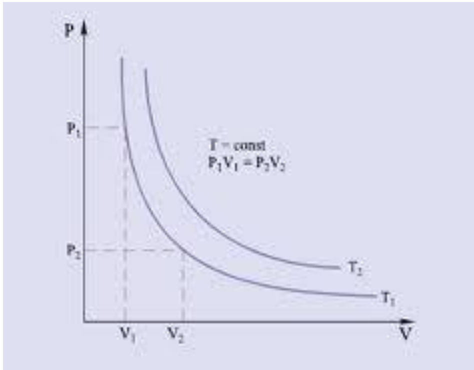
Proces izotermiczny: T = const

■ W **przemianie izotermicznej** gazu doskonałego warunek $T = \text{const}$ jest równoważny warunkowi $pV = \text{const}$ lub $p_1V_1 = p_2V_2$ (prawo Boyle'a–Mariotte'a). W przemianie izotermicznej zmiana energii wewnętrznej jest równa zeru, gdyż temperatura gazu nie zmienia się $dU = nC_V dT = 0$. Gdy gaz pobiera ciepło, to jest ono całe zużyte na wykonanie przez gaz pracy $Q = W$. Pracę wykonywaną przez gaz w przemianie izotermicznej obliczamy ze wzoru

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV.$$

Podstawiając ciśnienie $p = nRT/V$ otrzymujemy

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln\frac{V_2}{V_1}.$$

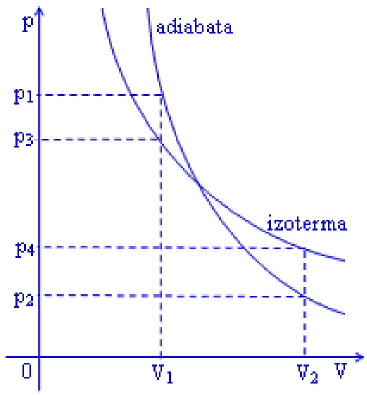


Przemiana adiabatyczna – nie zachodzi wymiana ciepłaz otoczeniem

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

gdzie $$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

C_p, C_V są ciepłami molowymi przy stałym ciśnieniu i objętości.



Przykład

Dwuatomowy gaz doskonały sprężamy do objętości 10 razy mniejszej od objętości początkowej. Proces sprężania zachodzi a) izotermicznie, b) adiabatycznie. W którym przypadku praca potrzebna do sprężenia gazu jest większa?

W' – praca wykonana przez siły zewnętrzne

$$W' = -W = -\int_{V1}^{V2} p\,\mathrm{dV}$$

W – praca wykonana przez gaz przeciwko siłą zewnętrznym

Przemiana izotermiczna pV= p1V1

$$p = p_1\frac{V_1}{V}$$

$$W' = -\int_{V1}^{V2} p_1 \frac{V_1}{V}\, \mathrm{dV} = -p_1 V_1 \int_{V1}^{V2} \frac{1}{V}\, \mathrm{dV} = p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Przemiana adiabatyczna $pV^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma}$

$$W' = -\int_{V1}^{V2} p_1 V_1^{\gamma} \frac{V_1}{V^{\gamma}}\, \mathrm{dV} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right]$$

$$\frac{V_1}{V_2} = 10 \qquad \frac{W'_{ad}}{W'_{iz}} = \frac{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1}{(\gamma - 1)\ln \frac{V_1}{V_2}} = 1{,}64$$

Tak, więc, aby sprężyć gaz w takim samym stopniu należy w przypadku procesu adiabatycznego (np. szybkie sprężanie gazu) wykonać ponad 1,5-krotnie większą pracę niż w procesie izotermicznym (np. sprężanie na tyle wolne aby temperatura gazu była zawsze taka sama jak otoczenia).

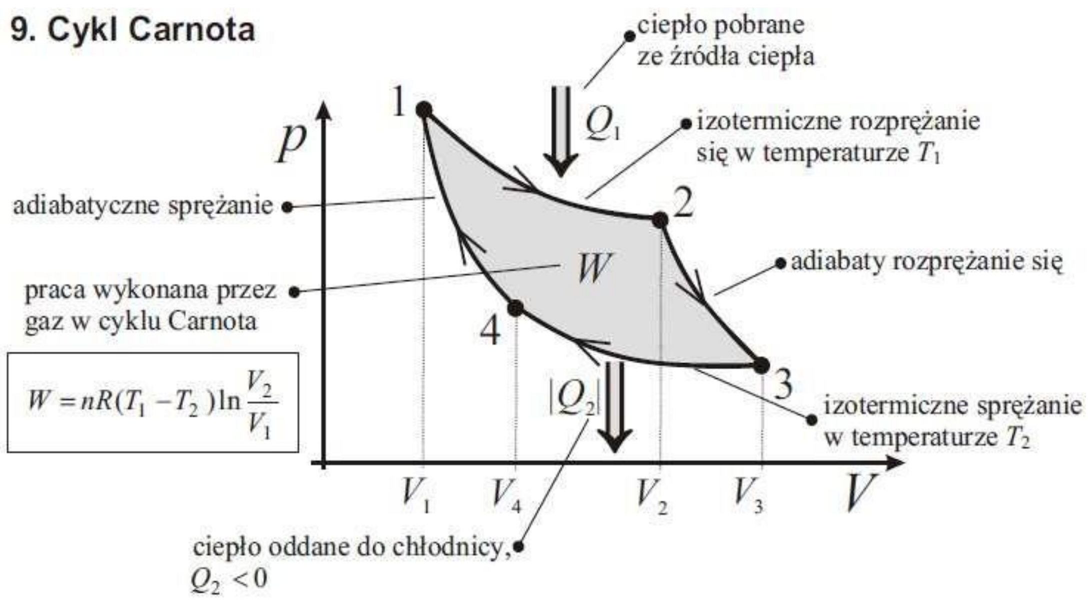
12. Silniki cieplne

Silnik cieplny to urządzenie, które ze swego otoczenia pobiera energię w postaci ciepła i wykonuje użyteczną pracę. **Substancją roboczą** w silnikach może być: woda (w postaci pary i cieczy), benzyna, inne.

Silnik idealny: wszystkie procesy są odwracalne i nie ma strat energii związanych z tarciem bądź turbulencjami.

SILNIK CARNOTA

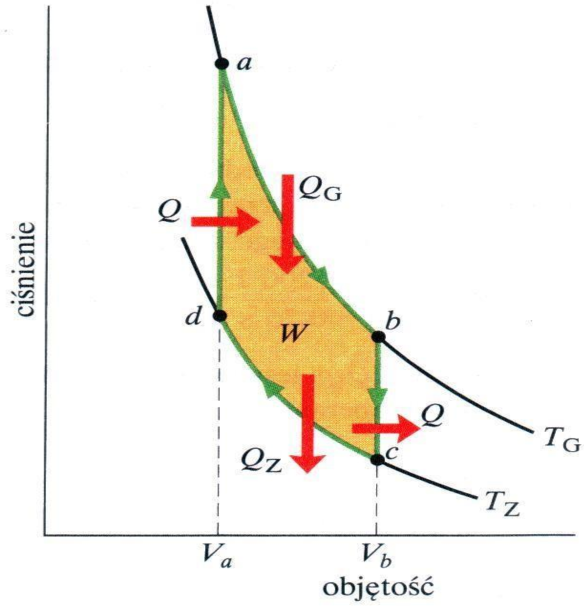
Cykl przemian substancji roboczej: **dwie izotermy** i **dwie adiabaty**.



SILNIK STIRLINGA

Cykl przemian substancji roboczej:

-dwie izotermy i dwie izochory



13. SPRAWNOŚĆ SILNIKÓW CIEPLNYCH

$$\eta = \frac{\textit{energia uzyskana}}{\textit{energia dostarczona}}$$

■ Pracę silnika cieplnego charakteryzuje **sprawność**, która jest równa stosunkowi pracy wykonanej przez silnik do ilości ciepła pobranej ze źródła ciepła.
Obliczmy sprawność silnika wykonującego cykl Carnota

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2)\ln(V_2/V_1)}{nRT_1\ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

A zatem sprawność cyklu Carnota zależy tylko od temperatur grzejnika i chłodnicy i jest tym większa im większa jest różnica ich temperatur.

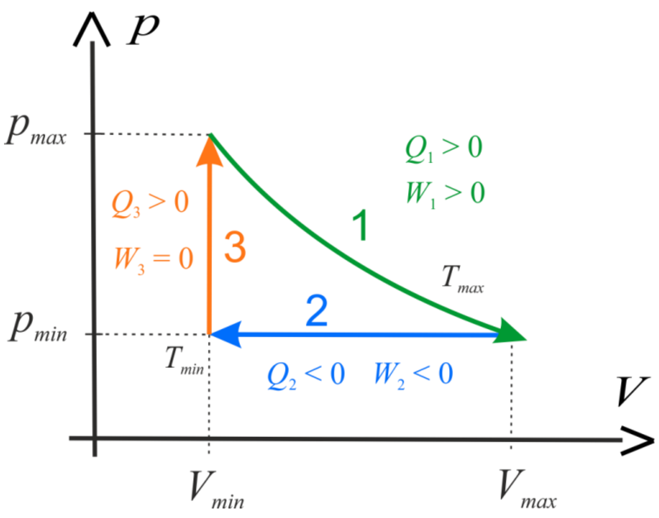
Sprawność silników rzeczywistych jest mniejsza od sprawności silników idealnych ponieważ w silniku rzeczywistym są straty ciepła spowodowane np. oporami ruchu.

Przykład

Silnik cieplny pracuje według cyklu składającego się z izotermy, izobary i izochory. Proces izotermiczny zachodzi w maksymalnej temperaturze cyklu Tmax = 400K. Objętość gazu rośnie w czasie cyklu pięciokrotnie Vmax/Vmin = 5. Gazem roboczym jest 1 kmol gazu doskonałego jednoatomowego.

Oblicz a) dostarczone ciepło i wykonaną pracę dla każdej z przemian cyklu.

1. Izotermiczne rozprężanie gazu
2. Izobaryczne sprężanie gazu
3. Izochoryczne ogrzewanie gazu



Izotermiczne rozprężanie gazu

$$Q_1 = W_1 > 0 \qquad W_1 = \int_{V\,min}^{V\,max} pdV \qquad p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_1 = \int_{V\,min}^{V\,max} nRT_{max} \frac{dV}{V} = nRT_{max} \ln \frac{V_{max}}{V_{min}} = 1000 \cdot 8{,}31 \cdot 400 \cdot \ln 5$$

$$Q_1 = W_1 = 5{,}35 \text{ MJ}$$

Izobaryczne sprężanie gazu

$$p = p_{min} = const \qquad Q_2 = nC_p\Delta T$$

Cp – ciepło molowe gazu pod stałym ciśnieniem $C_p = \frac{i+2}{2}R = \frac{5}{2}R$

$$Q_2 = \frac{5}{2}nR(T_{min} - T_{max})$$

Z równania dla przemiany izobarycznej mamy $\frac{V_{min}}{T_{min}} = \frac{V_{max}}{T_{max}}$

$$Q_2 = \frac{5}{2}nR\left(\frac{V_{min}}{V_{max}} - 1\right)T_{max} = \frac{5}{2} \cdot 1000 \cdot 8{,}31 \cdot \left(\frac{1}{5} - 1\right) = -6{,}65 \text{ MJ}$$

Ciepło pobrane Q2 <0, czyli w trakcie przemiany ciepło jest oddawane przez gaz. $p = const$

$$W_2 = p\Delta V = p_{min}(V_{min} - V_{max}) = p_{min}V_{max}\left(\frac{V_{min}}{V_{max}} - 1\right)$$

Z równania stanu gazu doskonałego: $p_{min}V_{max} = nRT_{max}$

$$W_2 = nRT_{max}\left(\frac{V_{min}}{V_{max}} - 1\right) \qquad W_2 = 1000 \cdot 8{,}31 \cdot 400 \cdot \left(\frac{1}{5} - 1\right) = -2{,}66 \text{ MJ}$$

Praca wykonana przez gaz jest ujemna, co wynika z faktu, że gaz jest sprężany, a więc dodatnia musi być praca wykonana nad gazem (przez tłok).

Izochoryczne ogrzewanie gazu

$$V = V_{min} = const$$

W procesie izochorycznym nie następuje zmiana objętości gazu – gaz nie wykonuje pracy: $W_3 = 0$

Z I zasady termodynamiki wynika, że ciepło pobrane przez gaz w tej przemianie jest równe zmianie energii wewnętrznej gazu.

$$Q_3 = \Delta U_3 = nc_v\Delta T = n\frac{i}{2}R\,\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_{max} - T_{min}) = \frac{3}{2}nRT_{max}\left(1 - \frac{V_{min}}{V_{max}}\right)$$

$$Q_3 = \frac{3}{2} \cdot 1000 \cdot 8{,}31 \cdot 400 \cdot \left(1 - \frac{1}{5}\right) = 3{,}99\ \mathrm{MJ}$$

Oblicz a) sprawność cyklu.

Sprawność cyklu oblicza się jako stosunek pracy wykonanej przez gaz roboczy do ciepła przez niego popranego.

$$\eta = \frac{W_1 + W_2}{Q_1 + Q_3} = \frac{5{,}35 - 2{,}66}{5{,}35 + 3{,}99} \approx 0{,}29$$

Sprawność cyklu Carnota w silniku pracującym pomiędzy: Tmax i Tmin

$$\eta_c = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}} = \frac{T_{max} - \frac{V_{min}}{V_{max}}T_{max}}{T_{max}} = 0{,}8$$

14. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

Czy można skonstruować urządzenie, które pobierałoby ciepło i **w całości** zamieniałoby je na pracę?

- Nie można zbudować perpetuum mobile drugiego rodzaju.
- Gdy dwa ciała o różnych temperaturach znajdą się w kontakcie termicznym, wówczas ciepło będzie przepływało z cieplejszego do chłodniejszego.
- Żadna cykliczna maszyna cieplna pracująca pomiędzy temperaturami T1 i T2 nie może mieć sprawności większej niż (T1 - T2)/T1.
- W układzie zamkniętym entropia nie może maleć.

Entropia jest miarą nieuporządkowania układu cząstek. Im większy jest stan nieporządku położeń i prędkości w układzie tym większe prawdopodobieństwo, że układ będzie w tym stanie.

Przykłady sytuacji, gdy nieuporządkowanie rośnie, bo tracimy część zdolności do klasyfikacji cząstek:

- rozprężanie swobodne
- przepływ ciepła do wyrównania temperatur

Jedno ze sformułowań drugiej zasady termodynamiki mówi, że niemożliwy jest samorzutny proces przepływu ciepła.

Samorzutnym jest proces przepływu ciepła od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej, natomiast odwrotny proces jest niemożliwy.

Samorzutnym jest proces mieszania się dwóch gazów znajdujących się początkowo w dwóch częściach zbiornika oraz proces wyrównywania się ich ciśnień. Proces prowadzący do rozdzielenia się gazów jest niemożliwy.

Definicja **entropii** (1877 Ludwig Boltzmann): S = k ln ω

k to stała Boltzmanna, ω to prawdopodobieństwo, że układ jest w danym stanie (w odniesieniu do wszystkich pozostałych stanów).

Zgodnie z definicją prawdopodobieństwa układ częściej będzie w stanie o większym prawdopodobieństwie niż w stanie o mniejszym prawdopodobieństwie. Układ więc "poszukuje" stanów o większym prawdopodobieństwie, a w miarę wzrostu rośnie również S. Stąd: $\Delta S \geq 0$

- Powyższa definicja entropii wiąże ją z prawdopodobieństwem. Jak wyrazić (związać) entropię z innymi **funkcjami stanu**?
- **Przemiany nieodwracalne:** w układzie zamkniętym powodują zawsze wzrost **entropii**.
- Ciśnienie, objętość, temperatura, energia – to **parametry stanu** – zależą tylko od stanu gazu, a nie od tego, w jaki sposób stan ten został osiągnięty.
- **Entropia:** kolejny parametr stanu, ale opisujący raczej zmianę stanu układu, stąd sens ma raczej pojęcie **zmiany entropii**.

Aby wyznaczyć zmianę entropii w przemianie nieodwracalnej, zachodzącej w układzie zamkniętym, należy tę przemianę zastąpić dowolną przemianą odwracalną, która ma taki sam stan początkowy i końcowy.

Entropia jest **funkcją stanu** – jej wartość zależy tylko od stanu układu (w porównaniu ze stanem poprzednim).

$$\boxed{\Delta S = S_{kon} - S_{pocz} = nR\ln\frac{V_{kon}}{V_{pocz}} + nC_V\ln\frac{T_{kon}}{T_{pocz}}}$$

Przykład

Znajdź zmianę entropii przy rozszerzaniu m=6 kg wodoru, gdy:

a) Wodór rozszerza się izobarycznie do objętości w=2-krotnie większej
b) Wodór rozszerza się izotermicznie od ciśnienia p1 = 10^5 Pa do p2 = 0,5p1

Dane:

Masa cząsteczkowa wodoru $\mu = 2\frac{g}{mol}$

Ciepło molowe wodoru przy stałym ciśnieniu $c_p = 29{,}1\frac{J}{mol\cdot K}$

Stała gazowa $R = 8{,}31\frac{J}{mol\cdot K}$

$$\Delta S = nC_v\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

W przemianie izobarycznej $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ $\qquad w = \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta S = nC_v \ln w + nR \ln w = n(C_v + R) \ln w = nC_p \ln w = \frac{m}{\mu} C_p \ln w$$

$$\Delta S = \frac{6}{2} \cdot 29{,}1 \cdot \ln 2 = 60{,}5 \ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

Wodór rozszerza się izotermicznie od ciśnienia

Ponieważ T1 = T2 $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

W przemianie izotermicznej $p_1 V_1 = p_2 V_2$ $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = \frac{6}{2} \cdot 8{,}31 \cdot \ln \frac{10^5}{0{,}5 \cdot 10^5} = 17{,}3 \ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

15. TERMODYNAMIKA KLASYCZNA I TEORIA KINETYCZNA GAZÓW

- Prawa mechaniki opisywały znakomicie proste układy kilku ciał. W **gazach** typowa objętość zawiera ogromne (liczba Avogadro) ilości cząsteczek, więc opis czysto „mechaniczny” trudno do nich stosować.
- Istnieją pewne **wielkości (parametry) makroskopowe**, które zadowalająco opiszą skomplikowany układ cząsteczek gazu: ciśnienie, objętość, temperatura. Badaniem związków między nimi zajmuje się **termodynamika klasyczna** (fenomenologiczna).
- Istnieje też możliwość „powrotu” do podejścia mikroskopowego i wyprowadzenia w jego ramach zależności między parametrami termodynamicznymi. Takie podejście oferuje **teoria kinetyczna** i **termodynamika statystyczna**.

16. PRAWO GAZÓW DOSKONAŁYCH

Prawo **Boyle'a** $pV = Nm\left(\frac{\langle v^2 \rangle}{3}\right)$

Żeby podany powyżej związek był zgodny z klasycznym termodynamicznym prawem gazów doskonałych, prawa strona równania, niewątpliwie związana z energią kinetyczną cząstki, musi zawierać kinetyczną definicję **temperatury bezwzględnej**.

17. ROZKŁAD MAXWELLA

Rozkład Maxwella (oraz zasadę ekwipartycji energii) otrzymano przy następujących **założeniach**:

- spełnione są zasady zachowania (liczby cząsteczek, energii, pędu, momentu pędu, ładunku);
- wszystkie procesy fizyczne w układzie przebiegają w sposób ciągły w czasie i przestrzeni;

- obliczenia statystyczne przeprowadzono przy założeniu rozróżnialności cząstek; (por. kombinatoryka w rachunku prawdopodobieństwa);

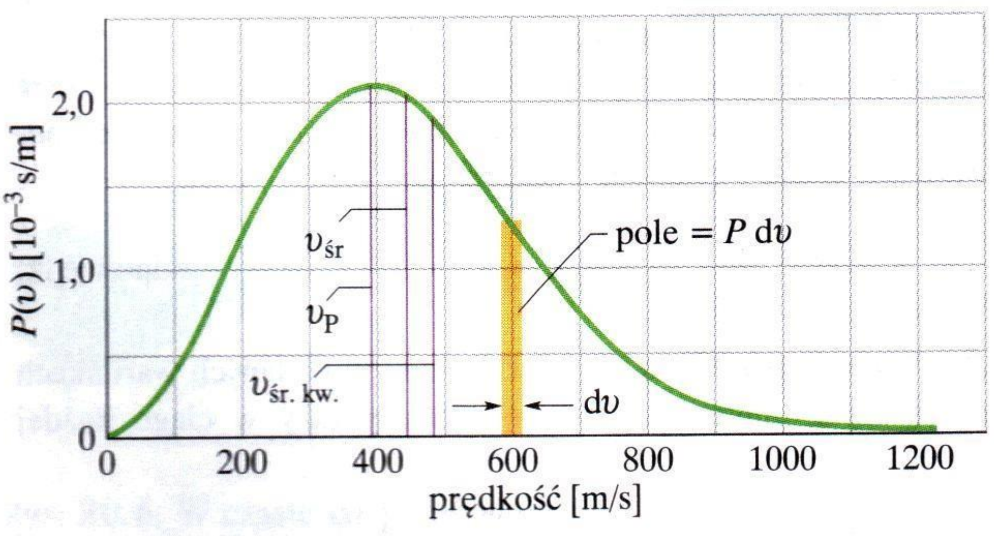
- każda cząstka może mieć dowolne wartości współrzędnych i prędkości, niezależnie od wartości współrzędnych i prędkości innych cząstek; (a więc w szczególności prawdopodobieństwo znalezienia się cząstki w danej objętości przestrzeni jest niezależne od tego, ile innych cząstek tę „komórkę" przestrzeni zajmuje!).

Dwa pierwsze założenia są ogólnymi założeniami fizyki klasycznej. Dwa kolejne są specyficznymi założeniami klasycznej fizyki statystycznej.

Prędkość średnia kwadratowa jest miarą prędkości cząsteczek gazu w określonej temperaturze. Ale jest to wielkość ŚREDNIA, a więc poszczególne cząsteczki mają RÓŻNE prędkości.

Wyprowadzając podstawowe równanie kinetycznej teorii gazów wprowadziliśmy pojęcie **średniej kwadratu prędkości** (średniej prędkości kwadratowej), która charakteryzowała zbiór cząsteczek jako całość. Problemem pozostaje wyznaczenie tej średniej, czyli znalezienie formuły rozkładu prędkości cząsteczek gazu doskonałego.

$$P(v) = \frac{dn}{dv} = 4\pi \cdot n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT}$$



18. STOPNIE SWOBODY CZĄSTECZEK

Liczba stopni swobody ciała to najmniejsza możliwa liczba współrzędnych (liczba współrzędnych niezależnych), które musimy podać, aby jednoznacznie określić położenie ciała w przestrzeni.

Cząsteczki gazu jednoatomowego mają trzy stopnie swobody – ich położenie opisują trzy współrzędne, np. x,y,z układu kartezjańskiego.

Cząsteczki dwuatomowe mają pięć stopni swobody – trzeba na przykład podać trzy współrzędne jednego atomu i dwie współrzędne, określające położenie drugiego atomu względem pierwszego (tylko dwie, bo stała odległość między nimi da nam automatycznie trzecią współrzędną!).

Cząsteczki, zbudowane z większej ilości atomów bądź po prostu ciała sztywne (traktowane jako układ wielu atomów, o nie zmieniających się odległościach między nimi), maja sześć stopni swobody.

Jednym z ważniejszych praw fizyki statystycznej jest prawo równomiernego rozkładu energii między stopnie swobody: na każdy stopień swobody cząsteczki średnio przypada jednakowa energia kinetyczna, równa kT/2 (zasada ekwipartycji energii).

Jeżeli cząstka jest obdarzona i stopniami swobody, to jej średnia energia kinetyczna:

$$\langle e_k \rangle = \frac{i}{2} kT$$

W gazie doskonałym nie ma oddziaływań między cząsteczkami, więc energia potencjalna jest równa 0. Dlatego energia wewnętrzna 1 mola gazu doskonałego równa się sumie energii kinetycznych $\mathbf{N_A}$ (liczba Avogadro!) cząsteczek:

$$U = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT$$

(**R** – stała gazowa). Energia ta zależy więc liniowo od temperatury **T**, co pozwala wprowadzić pojęcie **temperatury jako miary energii wewnętrznej cząsteczek.**

19. Trzecia zasada termodynamiki

Wszystkie substancje charakteryzuje pewien stopień termicznego nieporządku w temperaturach przekraczających T= 0 K. Wynika z tego, że entropia jakiejkolwiek substancji w temperaturze pokojowej jest większa od zera, tzn. wszystkie entropie bezwzględne są dodatnie.