

Elementy termodynamiki

Energia wewnętrzna układu termodynamicznego U

Energia wewnętrzna- energia związana z ruchem i oddziaływaniami wszystkich obiektów wchodzących w skład analizowanego układu, w tym w szczególności cząstek, atomów tworzących ciała makroskopowe, których wkład do energii nie uwzględniono przy określaniu energii mechanicznej ciał makroskopowych.

Niekiedy wliczamy do niej także energie spoczynkową tych obiektów.

Energia wewnętrzna układu termodynamicznego może ulegać zmianie

- 1) na drodze makroskopowej czyli pracy wykonanej nad układem przez siły zewnętrzne (np. pracy wykonanej przy sprężaniu gazu przez tłok cylindra, w którym umieszczono gaz) lub pracy wykonanej przez układ przeciwko siłom zewnętrznym (pracy wykonanej przez siłę parcia wywieraną przez gaz na tłok w procesie rozprężania)
- 2) na drodze mikroskopowej poprzez wymianę ciepła między układem a otoczeniem
- 3) zamianie energii wewnętrznej na inne formy energii lub innych form energii na energię wewnętrzną

Energia wewnętrzna funkcją stanu układu

Energia wewnętrzna układu termodynamicznego jest funkcją stanu układu.

Stan układu termodynamicznego jest określony gdy są ustalone wszystkie parametry termodynamiczne charakteryzujące stan układu.

W przypadku układu gazowego do parametrów tych należy

- 1) temperatura gazu T
- 2) objętość zajmowana przez gaz V
- 3) ciśnienie gazu p
- 4) masy gazów wchodzących w skład układu.

Zmiana energii wewnętrznej i każdej innej funkcji stanu przy zmianie stanu układu **zależy tylko** od początkowego i końcowego stanu układu **a nie zależy** od sposobu w jaki następuje zmiana stanu układu.

Praca i ciepło nie są funkcjami stanu układu.

W procesie cyklicznym w którym układ wraca na końcu do stanu początkowego energia wewnętrzna układu (jak każda funkcja stanu) nie ulega zmianie.

Ciśnienie gazu p

Ciśnienie –uśredniona po czasie wartość siły wywieranej przez cząsteczki gazu na ściankę naczynia zajmowanego przez gaz podzielona przez pole powierzchni tej ścianki

W układzie Si ciśnienie mierzymy w Pa (pascalach)

$$Pa = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{ms^2}$$

Inne jednostki ciśnienia

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm}$$

Termodynamika fenomenologiczna i statystyczna

Termodynamika fenomenologiczna zajmuje się badaniem makroskopowych układów termodynamicznych złożonych z bardzo dużej ilości obiektów mikroskopowych. Przy tym nie dąży do opisu zachowania się każdego z tych obiektów mikroskopowych, lecz do opisu całego układu makroskopowego. W tym celu wprowadza się pewne makroskopowe wielkości fizyczne opisujące własności całego układu, takie jak ciśnienie, temperatura i stara się znaleźć związki występujące pomiędzy nimi.

Termodynamika statystyczna stara się ustalić związek pomiędzy tymi wielkościami a wielkościami fizycznymi opisującymi "średnie" zachowanie się pojedynczych obiektów mikroskopowych opisywanych w sposób statystyczny.

Temperatura T

Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej obiektów wchodzących w skład układu termodynamicznego.

Temperaturę w układzie SI mierzymy w kelwinach.

Temperatura 0K jest dolną granicą do jakiej może dążyć temperatura schładzanego układu termodynamicznego (temperatury $T=0K$ nie można osiągnąć w skończonej liczbie kroków procesu schładzania, jakkolwiek można teoretycznie zbliżyć się nieskończenie blisko tej temperatury).

Często mierzymy też temperaturę w stopniach Celcjusza.

Wzrostowi temperatury o 1K odpowiada wzrost temperatury o $1^{\circ}C$

$$T[K]=t[^{\circ}C]+273,15$$

Równowaga termodynamiczna

Stan równowagi termodynamicznej- stan o ustalonych parametrach termodynamicznych.

W stanie równowagi nie ma przepływu pomiędzy danym układem i otoczeniem (lub innym układem pozostającym z nim w równowadze termodynamicznej) energii i materii.

W stanie równowagi dodatkowo energia wewnętrzna nie zmienia się w inne formy energii, nie ulega zmianie masa i skład chemiczny substancji tworzącej układ.

Przemiany termodynamiczne

Przemiana termodynamiczna (proces termodynamiczny) to przejście pomiędzy różnymi stanami równowagowymi układu.

Procesy zachodzące w przyrodzie muszą spełniać I i II zasadę termodynamiki

Klasyfikacja przemian termodynamicznych

a) odwracalne - zachodzą tak iż nieskończenie mała zmiana parametrów otoczenia układu prowadzi do odwrócenia kierunku zachodzenia przemiany, która zachodzi w przeciwnym kierunku poprzez te same stany pośrednie.

b) quasistatyczne- w ich trakcie w każdej chwili czasu układ znajduje się blisko stanu równowagi dzięki czemu są dobrze określone parametry charakteryzujące stan układu. Przemiana quasistatyczna musi zachodzić nieskończenie wolno co samo nie gwarantuje odwracalności przemiany, choć jest niezbędne by przemiana była odwracalna.

c) nieodwracalne – przemiany nie spełniające warunków przemiany odwracalnej.

Procesy spontanicznie przebiegające w przyrodzie są przemianami nieodwracalnymi.

I Zasada termodynamiki

Zmiana energii wewnętrznej układu termodynamicznego (o stałej masie, nie wymieniającego cząstek z otoczeniem którego makroskopowa energia mechaniczna nie ulega zmianie) jest równa sumie ciepła pobranego (lub oddanego) przez układ i pracy wykonanej nad układem przez siły zewnętrzne (lub przez układ nad otoczeniem). Zasada ta wynika z zasady zachowania energii

$$\Delta U = Q + W$$

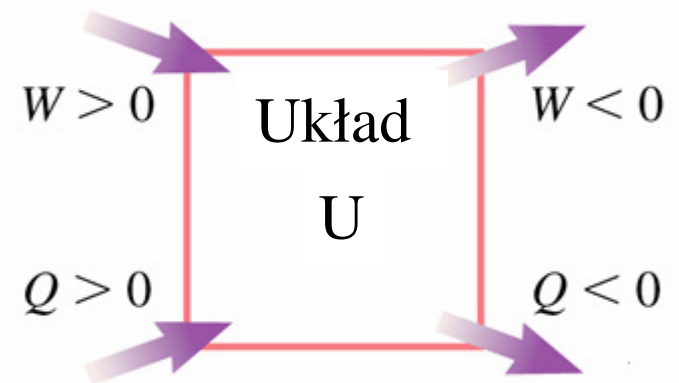
Energia wewnętrzna jest funkcją stanu układu, zaś ciepło i praca nie są funkcjami stanu układu

ΔU - Zmiana energii wewnętrznej

Q – ciepło, ($Q > 0$ gdy układ ciepło pobiera, $Q < 0$ gdy układ ciepło oddaje)

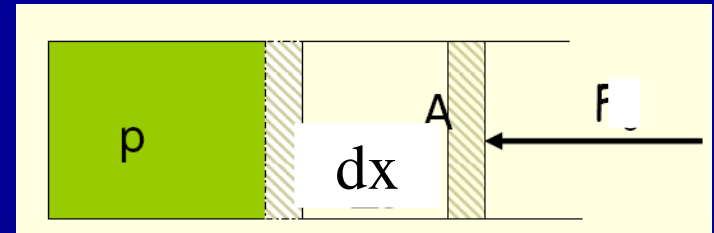
W – praca, $W > 0$ gdy dodatnia praca jest wykonywana nad układem, $W < 0$ gdy układ wykonuje dodatnią pracę

W sprzeczności z tą zasadą pozostaje np. stworzenie tzw. perpetuum mobile I rodzaju czyli silnika, który nie pobierając energii w żadnej formie, wykonywałby pracę bez zmniejszania swojej energii wewnętrznej.



Praca siły zewnętrznej przy sprężaniu gazu

W zamkniętym naczyniu z ruchomym tłokiem o polu powierzchni A znajduje się gaz pod ciśnieniem p .



Praca dW wykonana przez zewnętrzną siłę F przy małym przesunięciu tłoka o dx $dW = Fdx = (pA)dx = -pdV$

Powyższy wzór można stosować tylko przy założeniu iż w trakcie przesuwania tłoka nie działały siły oporu ruchu i nie uległo znaczącej zmianie ciśnienie gazu, a tłok porusza się ruchem jednostajnym.

Gdy ciśnienie ulega zmianie ale w każdej chwili jest ustalone (proces jest quasistatyczny) pracę przy zmianie objętości gazu od V_p do V_k można policzyć jako

$$W = - \int_{V_p}^{V_k} p dV$$

przy czym trzeba znać postać zależności ciśnienia od objętości $p=p(V)$

Wykonana praca W jest dodatnia jeżeli objętość maleje ($dV < 0$, gaz jest sprężany), zaś ujemna jeżeli objętość rośnie ($dV > 0$, gaz się rozpręża, a więc to gaz wykonuje dodatnią pracę)

Praca wykonana przez gaz przy zmianie objętości gazu

Niekiedy wprowadzamy pojęcie pracy wykonanej przez układ gazowy \tilde{W} , która jest dodatnia gdy gaz wykonuje dodatnią pracę czyli gdy jego objętość rośnie $dV > 0$.

Pracę tą możemy powiązać z pracą W zewnętrznej siły wzorem

$$\tilde{W} = -W$$

Praca \tilde{W} jest ujemna jeżeli objętość gazu maleje ($dV < 0$, gaz ulega sprężeniu) kiedy to siła zewnętrzna wykonuje dodatnią pracę.

Ciepło Q jako forma przekazu energii wewnętrznej między układami termodynamicznymi

W fizyce ciepło oznacza formę przekazywania energii wewnętrznej między układami termodynamicznymi lub między układem i otoczeniem w sposób mikroskopowy nie związany z wykonywaniem pracy. Ciepło mierzymy w tych samych jednostkach co energię oraz pracę (J w układzie SI).

Rozpatrzmy układ termodynamiczny nad którym nie jest wykonywana praca i nie wykonuje on sam pracy.

Przepływ ciepła w takiej sytuacji następuje wtedy gdy temperatury układu i otoczenia się różnią. Gdy układ ma wyższą temperaturę niż otoczenie to następuje przepływ ciepła od układu do otoczenia. Ilość ciepła oddanego przez układ jest równa ilości ciepła pobranego przez otoczenie na skutek tego procesu. Gdy układ ma niższą temperaturę niż otoczenie to następuje przepływ ciepła od otoczenia do układu.

Entropia w termodynamice fenomenologicznej

Dla każdego układu znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej można wprowadzić funkcję stanu zwaną entropią.

W przemianach odwracalnych quasistatycznych zmiana entropii układu dS w procesie w trakcie którego układ pobiera z otoczenia infinitezymalnie małe ciepło dQ jest równa :

$$dS = dQ/T$$

gdzie T -temperatura układu.

Gdy układ oddaje ciepło to $dQ < 0$ oraz $dS < 0$

II zasada termodynamiki

W układzie izolowanym nie wymieniającym ciepła z otoczeniem nad którym nie jest wykonywana praca entropia nigdy nie maleje, przy czym w przypadku gdy układ taki podlega przemianom nieodwracalnym entropia jego wzrasta.

Wnioski wynikające z II Zasady termodynamiki

W sprzeczności z II zasadą termodynamiki pozostają np. takie procesy jak niezwiązany z pracą wykonaną nad układem przepływ ciepła od układu chłodniejszego o temperaturze T_1 do cieplejszego o temperaturze $T_2 > T_1$

W przypadku założenia gusistatyczności procesu mielibyśmy wówczas

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1} < 0$$

gdy

$$T_2 > T_1$$

W sprzeczności z tą zasadą pozostaje także stworzenie tzw. perpetum mobile II rodzaju czyli silnika, który całe pobierane ciepło z grzejnika zamieniał w procesie cyklicznym na pracę bez oddawania części ciepła do chłodnicy. Zgodnie z II zasadą termodynamiki część ciepła pobranego od ciała cieplejszego (grzejnika) musi zostać przekazana do ciała chłodniejszego (chłodnicy)

Ciepło właściwe i molowe

Ciepło właściwe c - ilość ciepła, którą należy dostarczyć, aby układ o masie 1 kg ogrzać o 1K $[c]= J/(kg K)$

Ciepło molowe C -ilość energii potrzebna do ogrzania 1 mola substancji o 1K $C=cM$, M -masa 1 mola $[C]= J/(mol K)$

1 mol zawiera $6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek (jednostka pomocnicza w układzie SI)

Ciepło pobrane przez układ, którego temperatura wzrasta o ΔT jest równe

$$dQ = cm\Delta T = Cn\Delta T$$

(*)

m -masa układu, c -ciepło właściwe

n -ilość moli substancji w układzie, C -ciepło molowe

Ciepła molowe i właściwe zależą od rodzaju procesu w trakcie , którego następuje zmiana temperatury układu. W szczególności dla gazu wyróżniamy

1) ciepło molowe przy stałej objętości C_V (gdy objętość $V=const$)

2) ciepło molowe przy stałym ciśnieniu C_p (gdy ciśnienie $p=const$)

Ciepła molowe mogą zmieniać się z temperaturą. Gdy nie zależą one od temperatury to wzór (*) obowiązuje również dla skończonego ΔT

Gaz doskonały

- 1) Składa się z cząstek (cząsteczek ,atomów) które nie oddziałują ze sobą i otoczeniem z wyjątkiem chwil ich sprężystych zderzeń ze sobą oraz ściankami naczynia.
- 2) Cząstki poruszają się chaotycznie we wszystkich kierunkach, z których żaden nie jest uprzywilejowany.
- 3) Objętość w jakiej znajduje się gaz jest znacznie większa od objętości zajmowanej przez cząsteczki

Gaz rzeczywisty można przybliżyć poprzez gaz doskonały wtedy gdy

a) jego gęstość jest odpowiednio niska

b) temperatura gazu jest odpowiednio wysoka (znacznie wyższa od temperatury skraplania)

W przypadku gazu doskonałego energia wewnętrzna gazu zależy tylko od jego temperatury a nie zależy od ciśnienia i objętości zajmowanej przez gaz

Równanie stanu gazu doskonałego

$$\frac{pV}{T} = nR$$

Parametry termodynamiczne:

p-ciśnienie gazu , *V*- objętość gazu , *T*-temperatura gazu

R-stała gazowa =8,31 J/(mol*K)

n-liczba moli gazu ($n=N/N_A$; *N*-liczba cząstek,

$N_A=6,023 * 10^{23}$ /mol –liczba cząstek w 1 molu gazu)

$R=k_B N_A$

$k_B=1,38*10^{-23}$ J/K-stała Boltzmannna

Quasistatyczne przemiany gazu doskonałego

(zachodzące w ten sposób iż układ w każdej chwili znajduje się blisko stanu równowagi termodynamicznej)

1) Przemiana izotermiczna $T=T_0=const$

Z równania stanu gazu doskonałego $\frac{pV}{T} = nR$

dla stałej ilości moli gazu wynika iż

$$pV = nRT_0 = const$$

2) Przemiana izobaryczna $p=p_0=const$

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p_0} = const$$

3) Przemiana izochoryczna $V=V_0=const$

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V_0} = const$$

4) Przemiana adiabatyczna $Q=0$
(układ nie wymienia ciepła z otoczeniem)

$$pV^\kappa = const$$

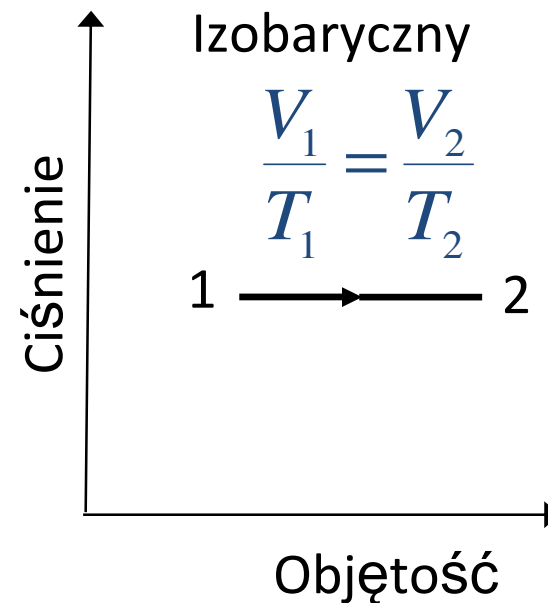
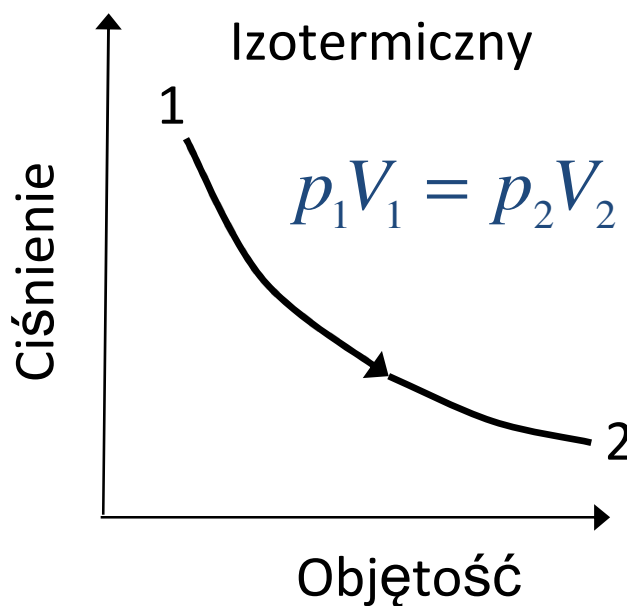
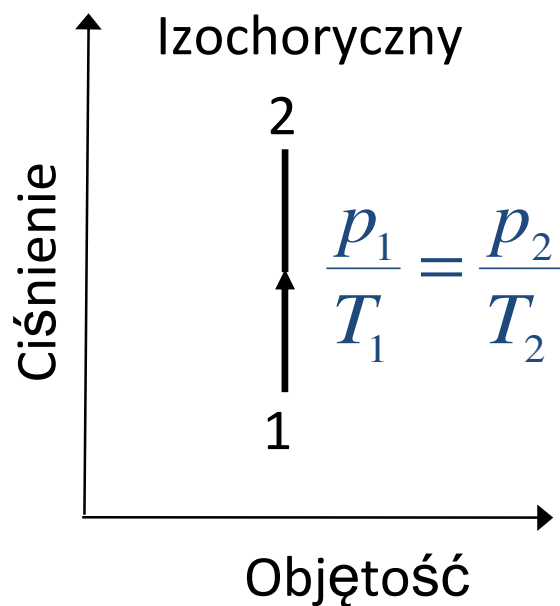
Przemiana adiabatyczna może być przemianą niequasistatyczną ale wówczas nie obowiązuje wzór

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

Diagramy PV : Ważne procesy

- Proces izochoryczny: $V = \text{const}$
- Proces izobaryczny: $p = \text{const}$
- Proces izotermiczny: $T = \text{const}$

$$\frac{pV}{T} = \text{constant}$$



Przemiana izotermiczna $T=\text{const}$

Energia wewnętrzna gazu nie ulega zmianie $\Delta U=0$. Wykonana praca przez siłę zewnętrzną przy zmianie objętości gazu od V_1 do V_2

$$W = W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = -nRT [\ln(V_2) - \ln(V_1)] = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

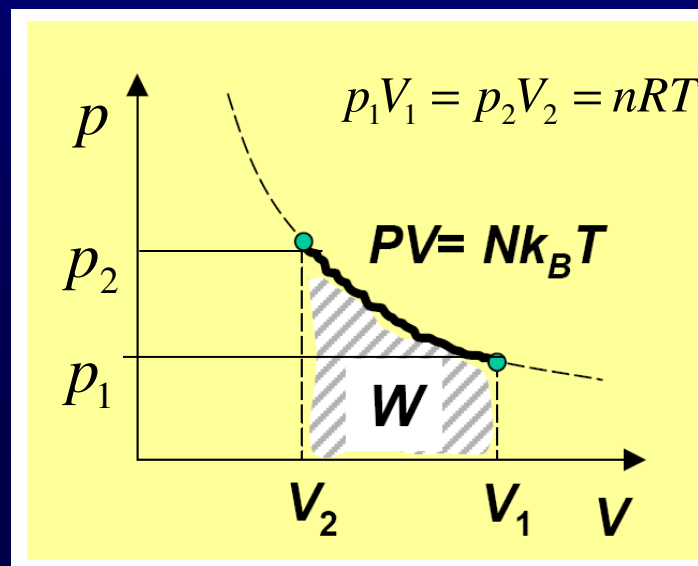
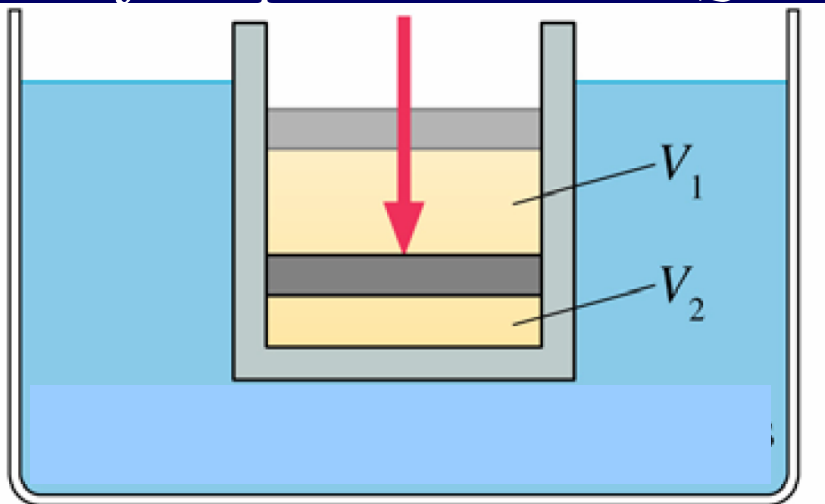
$$W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{const}}{V}$$

$W > 0$ dla $V_1 > V_2$ sprężanie

$W < 0$ dla $V_1 < V_2$ rozprężanie

Dodatnia praca $W > 0$ wykonana przez siłę zewnętrzną podczas sprężania nie prowadzi do wzrostu energii wewnętrznej $\Delta U = Q + W = 0$, gdyż gaz oddaje ciepło do otoczenia $Q < 0$

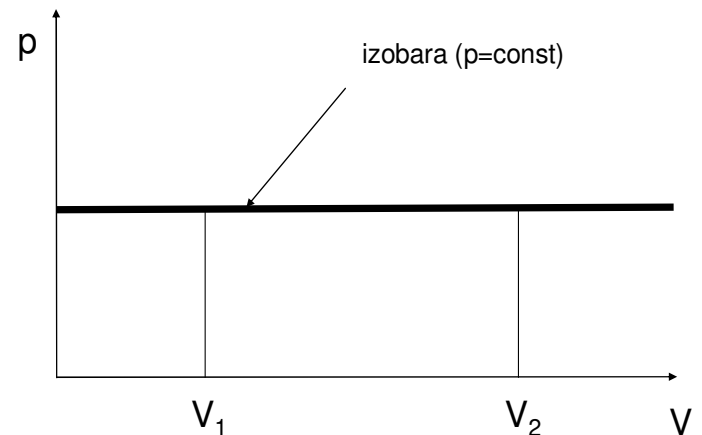
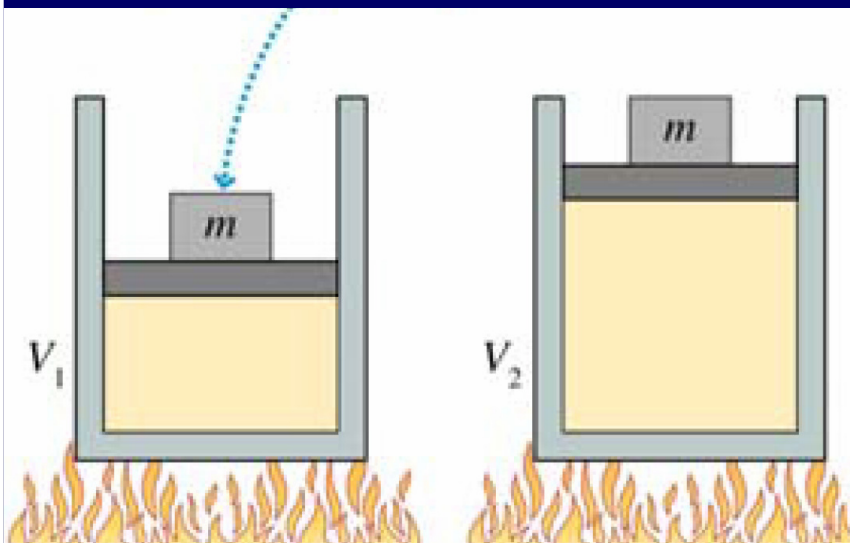


Przemiana izobaryczna $p=\text{const}$

Wykonana praca przy zmianie objętości gazu od V_1 do V_2

$$W = W_{1-2} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -pV \Big|_{V_1}^{V_2} = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$$

- 1) Gdy $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ (sprężanie) to $W > 0$
- 2) Jeżeli gaz zwiększa swoją objętość czyli $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ to praca wykonana przez siłę zewnętrzną jest ujemna $W < 0$, co oznacza że dodatnią pracę $\tilde{W} = -W > 0$ wykonuje sam gaz. Dodatkowo temperatura wzrasta $T_2 > T_1$, a zatem rośnie jego energia wewnętrzna $\Delta U = Q + W > 0$. Jest to możliwe dzięki temu iż gaz pobiera ciepło z otoczenia $Q > 0$.



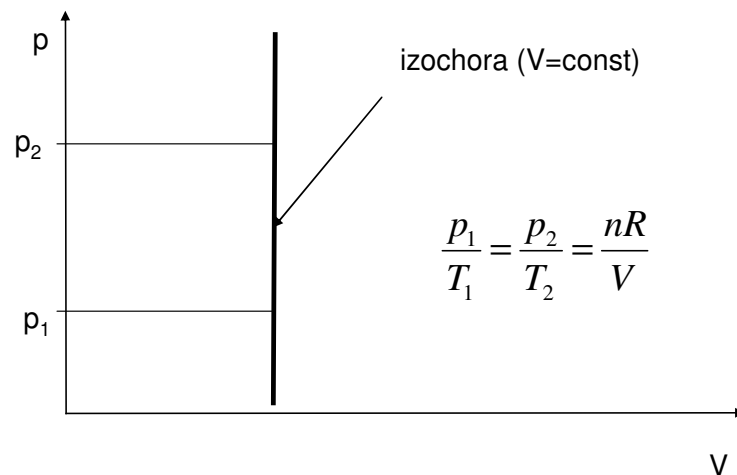
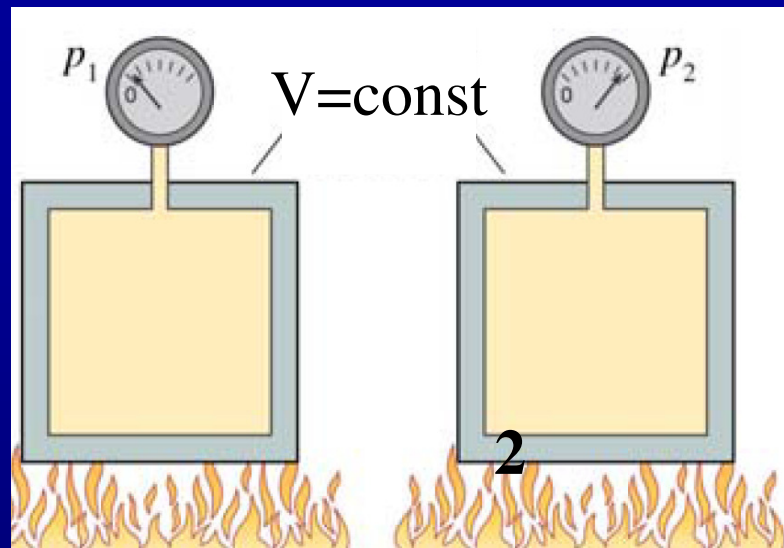
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{nR}{p}$$

Przemiana izochoryczna $V=\text{const}$

Wykonana praca przy przejściu od stanu 1 do 2

$$W=0 \quad \text{bo } \Delta V=0$$

W przemianie izochorycznej następuje transfer ciepła pomiędzy układem i otoczeniem, temperatura układu ulega zmianie. Jeżeli ciśnienie gazu rośnie, układ pobiera ciepło i **temperatura wzrasta** $T_2 > T_1$. Zmiana energii wewnętrznej jest równa ciepłu pobranemu z otoczenia $\Delta U = Q + W = Q$



Relacje między ciepłami molowymi przy stałej objętości C_v i ciśnieniu C_p dla gazu doskonałego

Ciepło pobrane w **przemianie izochorycznej** prowadzącej do zmiany temperatury n moli gazu o ΔT dane jest wzorem $Q=C_v n \Delta T$

Ponieważ $W=0$ to zmiana energii wewnętrznej jest równa

$$\Delta U=Q=C_v n \Delta T$$

Zmiana energii wewnętrznej gazu w **przemianie izobarycznej** jest taka sama jak w przemianie izochorycznej prowadzącej do takiej samej zmiany temperatury gazu. Uwzględniając to że

a) ciepło pobrane przez gaz w przemianie izobarycznej prowadzącej do zmiany temperatury układu o ΔT jest równe $Q=C_p n \Delta T$,

b) praca w przemianie izobarycznej prowadzącej do zmiany objętości o ΔV dana jest wzorem $W=-p \Delta V$

Otrzymujemy z I zasady termodynamiki iż $\Delta U=Q+W=C_p n \Delta T-p \Delta V$

skąd wynika $C_v n \Delta T=C_p n \Delta T-p \Delta V$

Z równania stanu gazu doskonałego $pV=nRT$ wynika iż wówczas gdy

$p=\text{const}$ to $p \Delta V=nR \Delta T$ i $C_v n \Delta T=C_p n \Delta T-Rn \Delta T$

a zatem $C_v=C_p-R$

Ciepła molowe gazu doskonałego

$$C_p - C_v = R$$

Różnica ciepła molowego przy stałym ciśnieniu i ciepła molowego w stałej objętości jest dla wszystkich gazów stała i równa stałej gazowej R , pod warunkiem, że spełniają one prawa gazu doskonałego

Przemiana adiabatyczna

Przemiana adiabatyczna zachodzi bez wymiany ciepła z otoczeniem $Q=0$

Zmiana energii wewnętrznej gazu jest równa pracy wykonanej przez siły zewnętrzne $dU = W$ a zatem w procesie w którym następuje infinitezymalnie mały przyrost temperatury o dT i infinitezymalnie mała zmiana objętości gazu o dV mamy $nC_v dT = -pdV$

$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad nC_v dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

Zakładając iż układ ma określone parametry w trakcie przemiany (przemiana jest quasistatyczna) można scałkować obustronnie powyższe równanie otrzymując równanie **odwracalnej przemiany adiabatycznej**

$$\ln T = -\frac{R}{C_v} \ln V + const = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \ln V + const = -(\kappa - 1) \ln V + const = -\ln V^{\kappa-1} + const$$

$$\ln T + \ln V^{\kappa-1} = const$$

$$R = C_p - C_v$$

$$\kappa = C_p / C_v$$

$$TV^{\kappa-1} = const$$

$$pV^\kappa = const$$

$$pV = nRT$$

Związek średniej wartości kwadratu prędkości cząstki z ciśnieniem i temperaturą

Cząstka porusza się w pudle w kształcie sześcianu o krawędzi o długości l

Przy zderzeniu ze ścianką naczynia ustawioną prostopadle do osi Ox składowa x -owa

prędkości cząstki zmienia znak $V_{x,konc} = -V_{x,pocz}$

Zmiana x -owej składowej pędu cząstki przy zderzeniu jest równa

$$\Delta p_x = p_{x,konc} - p_{x,pocz} = -m_0 V_x - m_0 V_x = -2m_0 V_x$$

m_0 -masa cząstki gazu

Czas pomiędzy kolejnymi zderzeniami tej cząstki ze ścianą jest równy

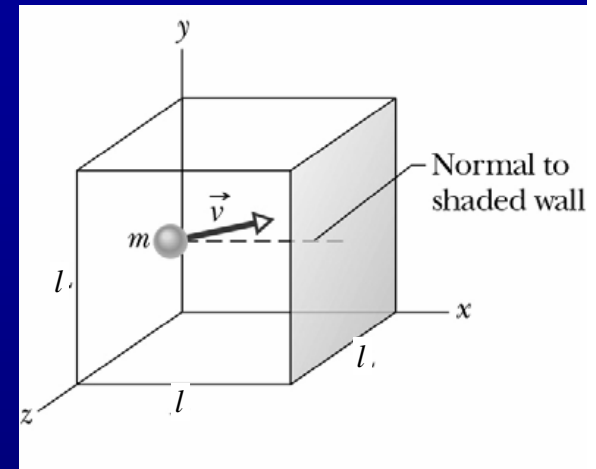
$$\Delta t = \frac{2l}{V_x}$$

Średnia siła działająca na cząstkę ze strony ścianki w tym czasie ma niezerową składową x -ową równą

$$F_{x,zew} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{-m_0 V_x^2}{l}$$

Średnia siła działająca na ścianę ze strony cząstki różni się od siły działającej ze strony ścianki zwrotem

$$F_x = -F_{x,zew} = \frac{m_0 V_x^2}{l}$$



Związek średniej wartości kwadratu prędkości cząstki z ciśnieniem i temperaturą

Średnie ciśnienie wywierane przez cząstkę na ściankę

$$p = \frac{F_x}{S} = \frac{m_0 V_x^2}{l^3}$$

Średnie ciśnienie wywierane przez gaz na tą ściankę

$$p = \frac{Nm_0 \langle V_x^2 \rangle}{l^3}$$

gdzie N -liczba cząstek gazu, $\langle V_x^2 \rangle$ -średnia wartość kwadratu x -owej składowej prędkości cząstki, uśrednienie dokonuje się po cząstkach wchodzących w skład gazu

Z symetrii problemu w układzie o dużej liczbie cząstek wynika iż

$$\langle V_x^2 \rangle = \frac{\langle V^2 \rangle}{3} \quad \text{gdzie } \langle V^2 \rangle \text{ -średnia wartość kwadratu prędkości cząstki}$$

a zatem

$$p = \frac{Nm_0 \langle V^2 \rangle}{3l^3} = \frac{nN_A m_0 \langle V^2 \rangle}{3V_{ob}}$$

V_{ob} -objętość naczynia, n -liczba moli gazu, N_A -liczba Avogadro

Związek średniej wartości kwadratu prędkości cząstki z ciśnieniem i temperaturą

$$p = \frac{nN_A m_0 \langle V^2 \rangle}{3V_{ob}}$$

Ciśnienie gazu jest proporcjonalne do średniej wartości kwadratu prędkości cząstek

Jeżeli przyjmiemy iż

$$\langle V^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_0}$$

to

$$p = \frac{nN_A m_0 \langle V^2 \rangle}{3V_{ob}} = \frac{nN_A m_0 3k_B T}{3V_{ob} m_0} = \frac{nN_A k_B T}{V_{ob}} = \frac{nRT}{V_{ob}}$$

Skąd widać iż spełnione jest równanie stanu gazu doskonałego

$$\frac{pV}{T} = nR$$

$$V_{ob} = V$$

Rozkład Maxwella dla gazu doskonałego

W gazie różne cząstki poruszają się z prędkościami o różnych wartościach.

Rozkład Maxwella wynikający z rozkładu Boltzmanna opisuje rozkład gęstości prawdopodobieństwa wartości (długości wektora) prędkości cząstek gazu.

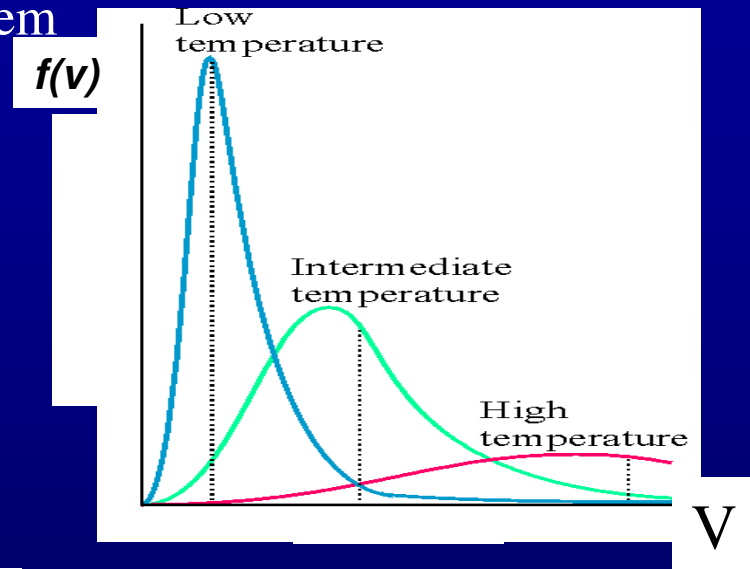
Unormowany rozkład Maxwella dany jest wzorem

$$f(V) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 V^2}{2k_B T} \right) V^2$$

m_0 -masa cząstki gazu

T -temperatura gazu

$k_B=1,38*10^{-23}$ J/K-stała Boltzmann



Rozkład Maxwella normuje się tak by $Nf(V)dV$ oznaczało liczbę cząstek gazu, których wartość prędkości zawiera się w zakresie $(V, V+dV)$

(N -liczba cząstek gazu, $dV \rightarrow 0$)

Żeby rozkład był unormowany musi spełniać relację

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(V)dV = 1$$

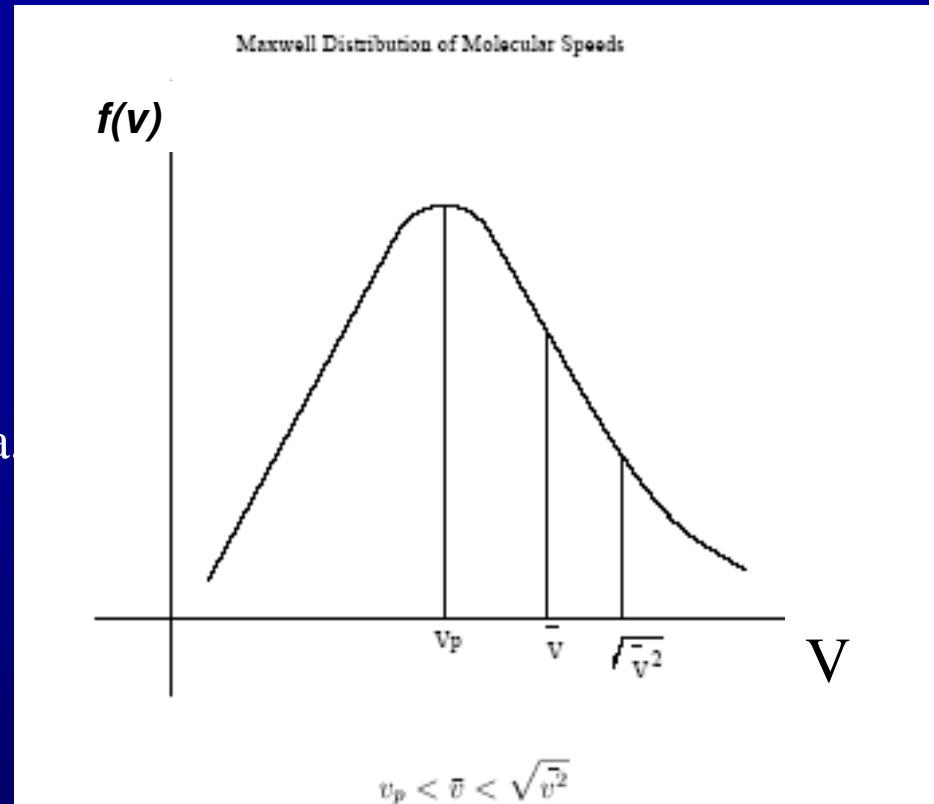
Po unormowaniu $f(V)dV$ określa prawdopodobieństwo posiadania przez cząstkę prędkości o wartości z zakresu $(V, V+dV)$

Liczba cząstek o wartości prędkości z zakresu (V_1, V_2) wyraża się wzorem

$$\tilde{N} = N \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV$$

Prędkości charakterystyczne dla rozkładu Maxwella

$$f(V) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 V^2}{2k_B T} \right) V^2$$



Prędkości charakterystyczne dla rozkładu Maxwella

- 1) V_p - prędkość najbardziej prawdopodobna
dla $V=V_p$ $f(V)$ osiąga maksimum

$$\frac{df}{dV}(V = V_p) = 0$$

$$V_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$$

- 2) \bar{V} - prędkość średnia

$$\bar{V} = \langle V \rangle = \int_0^{\infty} V f(V) dV = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$

- 3) $V_{sr,k}$ - prędkość średnia kwadratowa

$$V_{sr,kw} = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{\bar{V}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} \text{ gdzie}$$

$\langle V^2 \rangle = \bar{V}^2$ - średnia wartość kwadratu prędkości

$$\bar{V}^2 = \int_0^{\infty} V^2 f(V) dV = \frac{3k_B T}{m_0}$$

Średnia energia kinetyczna gazu doskonałego związana z postępowym ruchem cząstek gazu

$$\langle E_k \rangle = N \cdot \frac{m_0}{2} \langle V^2 \rangle = N \cdot \frac{m_0}{2} \cdot \frac{3k_B T}{m_0} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

liczba cząsteczek

średnia wartość
kwadratu prędkości
cząstki

m_0 - masa cząsteczki

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K -
stała Boltzmann

n - liczba moli gazu, N_A - liczba cząstek w 1 molu gazu

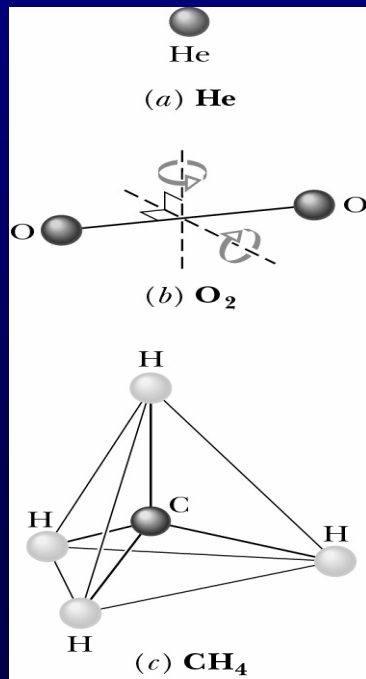
$R = k_B \cdot N_A$ - stała gazowa

W przypadku gdy gaz składa się z cząstek jednoatomowych energia ta stanowi jedyny zależny od temperatury wkład do energii wewnętrznej gazu doskonałego.

Energia wewnętrzna gazu doskonałego

W przypadku gazu złożonego z cząsteczek w skład których wchodzi co najmniej dwa atomy zależny od temperatury wkład do energii wewnętrznej gazu wnosi w temperaturach pokojowych obok energii kinetycznej ruchu postępowego energia związana z ruchem obrotowym cząsteczek. W wyższych temperaturach wkład do energii wnosi także energia związana z drganiami atomów w cząsteczce.

Średnia wartość każdego z tych rodzajów energii jest proporcjonalna do temperatury gazu i ilości stopni swobody f związanych z ruchem, z którym związana jest dana energia. Na każdy stopień swobody związany z ruchem cząsteczki gazu przypada energia $k_B T/2$ (zasada ekwipartycji energii)



Gaz jednoatomowy He, Ar

$f=3$ translacje w 3 prostopadłych kierunkach

Gaz dwuatomowy H₂, N₂ w temperaturach pokojowych

$f=5$ translacje w 3 prostopadłych kierunkach i obroty względem 2 osi prostopadłych do siebie i prostopadłych do osi symetrii cząsteczki. Ruch obrotowy (rotacyjny) względem osi symetrii nie wnosi wkładu do energii

Gaz wieloatomowy w temperaturach pokojowych

$f=6$ translacje w 3 prostopadłych kierunkach i rotacje względem 3 osi prostopadłych do siebie

Ciepło molowe gazu doskonałego przy stałej objętości C_V

Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od temperatury oraz ilości cząsteczek i rodzaju cząsteczek gazu, a nie zależy od objętości gazu ani od ciśnienia. W zakresie temperatur w którym obowiązuje zasada ekwipartycji energii (nie następuje uaktywnienie nowego typu ruchu atomów w cząsteczce) wkład do energii wewnętrznej zależny od temperatury wyraża się wzorem

$$U = N \frac{f}{2} k_B T = n \frac{f}{2} R T$$

f – ilość stopni swobody cząsteczki gazu, N – liczba cząsteczek gazu, n – liczba moli gazu

Ponieważ przyrost energii wewnętrznej gazu wyraża się wzorem

$$\Delta U = n C_V \Delta T$$

lub

$$\Delta U = \frac{f}{2} n R \Delta T$$

to

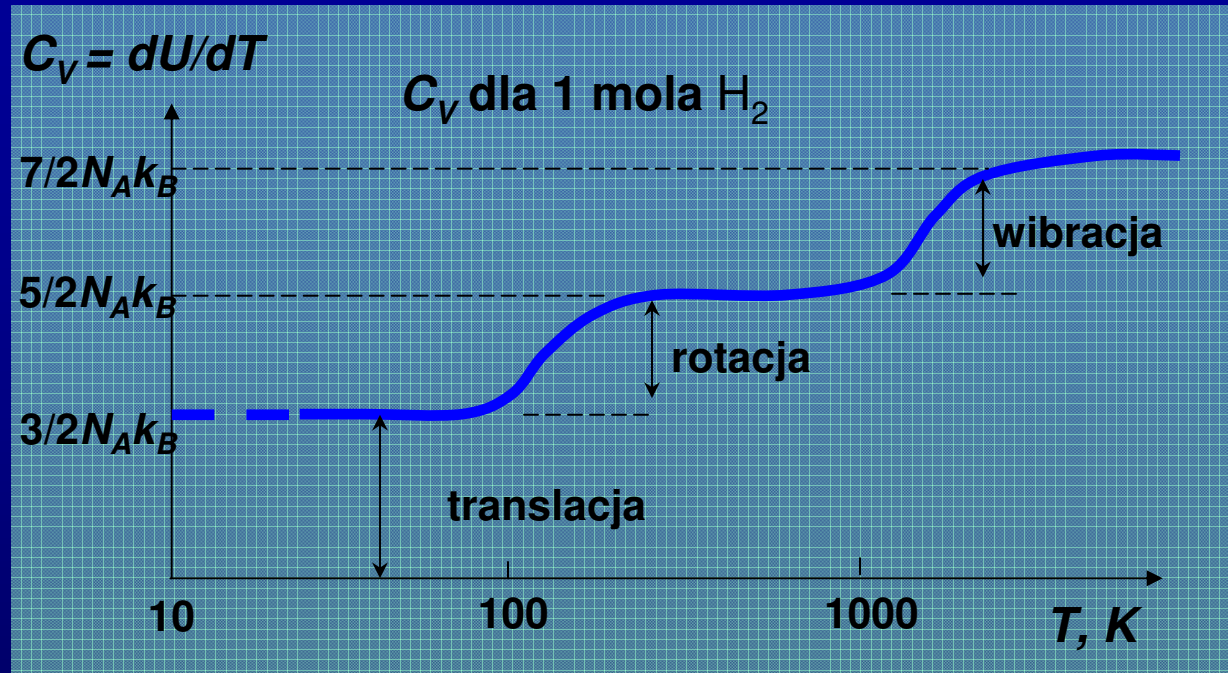
$$C_V = \frac{f}{2} R$$

Gdy obowiązuje zasada ekwipartycji energii to C_V nie zależy od temperatury. Zależność taka pojawia się gdy średnia energia związana z konkretnym ruchem przestaje być proporcjonalna do temperatury, co częściowo może być związane z tym że ten ruch może nie być aktywny w niskich temperaturach.

Fakt można wyjaśnić w ramach mechaniki kwantowej. Według mechaniki kwantowej energia związana z konkretnym ruchem nie może wbrew mechanice klasycznej przyjmować wartości ze zbioru ciągłego, lecz tylko dyskretne wartości większe od pewnej minimalnej wartości co prowadzi do pogwałcenia zasady ekwipartycji energii, wówczas gdy efekty te są znaczące dla określenia średniej energii układu.

C_V dla gazu doskonałego dwuatomowego

$$C_V = \frac{f}{2} N_A k_B = \frac{f}{2} R$$



$$C_V = \frac{f}{2} R \quad C_P = \frac{f+2}{2} R$$

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f}$$

Dla gazu dwuatomowego w temperaturze pokojowej $f=5$, $\kappa=7/5=1.40$ (np. cząsteczki O_2 , N_2)

W wysokich temperaturach f rośnie do 7 ze względu na ruch drgający atomów w cząsteczce.

Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Ciało doskonale czarne to takie ciało, które pochłania całe padające na niego promieniowanie. Jednym z często stosowanych modeli teoretycznych ciała doskonale czarnego jest niewielki otwór we wnętrzu (pudle) z idealnie odbijającymi ściankami wypełnionej promieniowaniem elektromagnetycznym będącym w temperaturze T w równowadze termodynamicznej z atomami w ściankach które pochłaniają i emitują promieniowanie.

Problem – Jaka część całkowitej mocy promieniowania emitowanej z jednostki powierzchni ciała doskonale czarnego o temperaturze T przepadła na promieniowanie w przedziale częstości $(\nu, \nu + d\nu)$?

$$dP = P(\nu, T) d\nu$$

$P(\nu, T)$ - zdolność emisyjna

$P(\nu, T) d\nu$ - moc promieniowania o częstości zawartej w zakresie emitowana przez jednostkową powierzchnię
 $(\nu, \nu + d\nu)$ (moc-energia emitowana w jednostce czasu)

Wzór otrzymany na gruncie klasycznej zasady ekwipartycji energii jest sprzeczny z doświadczeniem i prowadzi do fałszywego wniosku iż $\lim_{\nu \rightarrow \infty} P(\nu, T) = \infty$ podczas gdy osiąga ona maksimum dla skończonego ν

