

# Wykłady z Fizyki 04



Zbigniew Osiak

**Termodynamika**

## **ORCID**

Linki do moich publikacji naukowych i popularnonaukowych, e-booków oraz audycji telewizyjnych i radiowych są dostępne w bazie ORCID pod adresem internetowym:

<http://orcid.org/0000-0002-5007-306X>

## **OZNACZENIA**

**B** – notka biograficzna

**C** – ciekawostka

**D** – propozycja wykonania doświadczenia

**H** – informacja dotycząca historii fizyki

**I** – adres strony internetowej

**K** – komentarz

**P** – przykład

**U** – uwaga

**Zbigniew Osiak** (Tekst)

**WYKŁADY Z FIZYKI**  
Termodynamika

**Małgorzata Osiak** (Ilustracje)

© Copyright 2013 by  
Zbigniew Osiak (text) and Małgorzata Osiak (illustrations)

Wszelkie prawa zastrzeżone.  
Rozpowszechnianie i kopiowanie całości lub części publikacji  
zabronione bez pisemnej zgody autora tekstu i autorki ilustracji.

Portret autora zamieszczony na okładkach przedniej i tylnej  
Rafał Pudło

Wydawnictwo: Self Publishing

ISBN: 978-83-272-3894-8

e-mail: [zbigniew.osiak@gmail.com](mailto:zbigniew.osiak@gmail.com)

“*Wykłady z Fizyki – Termodynamika*” są czwartym z piętnastu tomów pomocniczych materiałów do jednorocznego kursu fizyki prowadzonego przeze mnie na różnych kierunkach inżynierskich. Zainteresowani studiowaniem fizyki znajdą tu podstawowe pojęcia, prawa, jednostki, wzory, wykresy i przykłady.

Uzupełnieniem piątego tomu są eBooki:

Z. Osiak: *Encyklopedia Fizyki*. Self Publishing (2012).

Z. Osiak: *Zadania Problemowe z Fizyki*. Self Publishing (2011).

Z. Osiak: *Angielsko-polski i polsko-angielski słownik terminów fizycznych*. Self Publishing (2011).

Zapis wszystkich trzydziestu wykładów zgrupowanych w piętnastu tomach zostanie zamieszczony w internecie w postaci eBooków.

- 
- Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Mechanika.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Akustyka.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Hydromechanika.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Termodynamika.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Grawitacja.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Elektryczność.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Magnetyzm.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Elektromagnetyzm.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Optyka.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Kwanty.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Ciało Stałe.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Jądra.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Cząstki Elementarne.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Teoria Względności.*
  - Z. Osiak: *Wykłady z Fizyki – Stałe Uniwersalne i Jednostki.*

# Termodynamika I

**dr Zbigniew Osiak**

Rysunki wykonała

**Małgorzata Osiak**

- 
- Termodynamika 10
  - Układy termodynamiczne 11
  - Procesy odwracalne i nieodwracalne 17
  - Stany stacjonarne 20
  - Parametry stanu układu 24
  - Masa, gęstość, stężenie, liczność 29
  - Ciśnienie 42
  - Praca objętościowa 47
  - Temperatura 51
  - Energia 58
  - Ciepło 64
  - Potencjały termodynamiczne 81
  - Pierwsza zasada termodynamiki 87
  - Druga zasada termodynamiki 91
  - Trzecia zasada termodynamiki 109



- 
- Dyfuzja 111
  - Osmoza 116
  - Sedymentacja 122
  - Transport ciepła 124
  - Reakcja chemiczna 127
  - Procesy termodynamicznie sprzężone 130

- Termodynamika  $\Leftrightarrow$  dział fizyki zajmujący się badaniem przemian energii w dowolnych procesach bez uwzględniania wewnętrznej budowy ciał. Nieliniowa termodynamika nierównowagowych procesów nieodwracalnych umożliwia m.in. opis procesów termodynamicznie sprzężonych oraz struktur dyssypatywnych.

- Układ termodynamiczny 12
- Układ otwarty 13
- Układ zamknięty 14
- Układ izolowany 15
- Faza (termodynamiczna) 16

- Układ termodynamiczny  $\Leftrightarrow$  wyodrębniony zbiór obiektów makroskopowych składających się z dużej liczby mikrocząstek. Pozostałe ciała, które nie należą do układu, nazywane są otoczeniem tego układu.

- 
- Układ otwarty  $\Leftrightarrow$  układ termodynamiczny wymieniający masę i energię z otoczeniem.

- 
- Układ zamknięty  $\Leftrightarrow$  układ termodynamiczny niewymieniający masy z otoczeniem.

- 
- Układ izolowany  $\Leftrightarrow$  układ termodynamiczny nie wymieniający masy i energii z otoczeniem.

- Faza (termodynamiczna)  $\Leftrightarrow$  jednorodna część układu charakteryzująca się ustalonym składem chemicznym i jednakową wartością wszystkich wielkości fizycznych w każdym jej punkcie. Faza oddzielona jest od pozostałej części układu powierzchnią graniczną, na której następuje skokowa zmiana wszystkich lub niektórych własności.



- Procesy odwracalne 18
- Procesy nieodwracalne 19

- 
- Procesy odwracalne  $\Leftrightarrow$  nierzeczywiste procesy, które mogą przebiegać samorzutnie w obu kierunkach.

- Procesy nieodwracalne  $\Leftrightarrow$  procesy, które mogą przebiegać samorzutnie tylko w jednym kierunku. Przykładami takich procesów są zjawiska transportu masy, ciepła, ładunku elektrycznego, pędu i momentu pędu. Wszystkie procesy rzeczywiste są procesami nieodwracalnymi.

- Równowaga termodynamiczna 21
- Stan stacjonarny równowagowy 22
- Stan stacjonarny nierównowagowy 23

- Równowaga termodynamiczna  $\Leftrightarrow$  stan układu izolowanego, w którym wszystkie parametry stanu układu są stałe w czasie, a bodźce termodynamiczne, strumienie termodynamiczne, produkcja entropii oraz funkcja dyssypacji są równe zero.

- Stan stacjonarny równowagowy  $\Leftrightarrow$  stan układu izolowanego, w którym wszystkie bodźce i strumienie termodynamiczne są równe zero. W stanie tym funkcja dyssypacji jest równa zero. Stan stacjonarny równowagowy nazywany jest też stanem równowagi.

- Stan stacjonarny nierównowagowy  $\Leftrightarrow$  stan układu otwartego, w którym wszystkie bodźce i strumienie termodynamiczne są stałe w czasie oraz co najmniej jedna para bodziec-strumień przyjmuje jednocześnie wartości różne od zera. W stanie tym funkcja dyssypacji jest dodatnia i osiąga minimum. Stan stacjonarny nierównowagowy nazywany jest też stanem stacjonarnym.

- Parametry stanu układu 25
- Wielkości ekstensywne 26
- Wielkości intensywne 27
- Warunki normalne 28



- Parametry stanu układu  $\Leftrightarrow$  wielkości fizyczne określające stan układu termodynamicznego. Podstawowymi parametrami stanu są temperatura bezwzględna, ciśnienie, objętość oraz liczności składników znajdujących się w układzie.

- 
- Wielkości ekstensywne  $\Leftrightarrow$  wielkości zależne od masy układu, jak na przykład masa ( $m$ ), liczność materii ( $n$ ), liczba cząsteczek ( $N$ ) oraz objętość ( $V$ ).

- 
- Wielkości intensywne  $\Leftrightarrow$  wielkości niezależne od masy układu, jak na przykład temperatura (T), ciśnienie (p), gęstość ( $\rho$ ) oraz stężenie (c).

- Warunki normalne  $\Leftrightarrow$  warunki odpowiadające temperaturze bezwzględnej (T) i ciśnieniu (p) wynoszącym:

$$T = 273,15 \text{ K}$$

$$p = 1013,25 \text{ hPa}$$

- Równanie bilansu masy 30
- Gęstość 31
- Stężenie 32
- Liczność materii 33
- Koncentracja cząsteczek 34
- Masa atomowa względna 35
- Masa cząsteczkowa względna 36
- Gramoatom 37
- Gramocząsteczka 38
- Masa molowa 39
- Stężenie molowe 40
- Ułamek molowy 41

- Równanie bilansu masy  $\Leftrightarrow$  równanie przedstawiające, od czego zależy całkowita zmiana masy danego k-tego składnika ( $\Delta m_k$ ).

$$\Delta m_k = \Delta_i m_k + \Delta_e m_k$$

- $\Delta_i m_k$  – zmiana masy k-tego składnika spowodowana przebiegiem reakcji chemicznych wewnątrz układu
- $\Delta_e m_k$  – zmiana masy k-tego składnika spowodowana jego wymianą między układem a otoczeniem
- W układach zamkniętych oraz izolowanych całkowita masa wszystkich składników pozostaje stała.

$$\Delta m = \sum_k \Delta m_k = 0$$

Zasada zachowania masy

- Gęstość ( $\rho$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca stosunkiem masy ( $m$ ) ciała do jego objętości ( $V$ ).

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad [\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

- Stężenie  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca miarą ilości danego i-tego składnika w roztworze lub mieszaninie gazów.

$$c_i = \frac{m_i}{V}, \quad [c_i] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

- $m_i$  – masa i-tego składnika w roztworze lub mieszaninie gazów
- $V$  – objętość roztworu lub naczynia z mieszaniną gazów



- Liczność materii ( $n$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca miarą ilości atomów lub cząsteczek materii. Jednostką liczności materii w układzie SI jest mol, który zawiera tyle atomów lub cząsteczek, ile jest atomów w 0,012 kg izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ .

$$[n] = \text{mol}$$

- Koncentracja cząsteczek  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca stosunkiem liczby cząsteczek ( $N$ ) chemicznie jednorodnej substancji zawartych w objętości ( $V$ ) do tej objętości.

$$\tilde{c} = \frac{N}{V} = c^{\text{mol}} N_A, \quad [\tilde{c}] = \frac{1}{\text{m}^3}$$

- $c^{\text{mol}}$  – stężenie molowe
- $N_A$  – liczba Avogadra

- Masa atomowa względna ( $A_r$ )  $\Leftrightarrow$  liczba informująca, ile razy masa danego atomu jest większa od  $1,66053873(13) \cdot 10^{-27} \text{kg}$ , czyli od 1/12 masy jednego atomu izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ .

- Masa cząsteczkowa względna ( $M_r$ )  $\Leftrightarrow$  liczba informująca, ile razy masa danej cząsteczki jest większa od  $1,66053873(13) \cdot 10^{-27} \text{kg}$ , czyli od 1/12 masy jednego atomu izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ .

- 
- Gramoatom  $\Leftrightarrow$  masa pierwiastka chemicznego wyrażona w gramach, liczbowo równa jego masie atomowej względnej.

- 
- Gramocząsteczka  $\Leftrightarrow$  masa związku chemicznego wyrażona w gramach, liczbowo równa jego masie cząsteczkowej względnej.

- Masa molowa ( $\mu$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca stosunkiem masy ( $m$ ) pierwiastka lub związku chemicznego o liczności ( $n$ ) do liczności.

$$\mu = \frac{m}{n}, \quad [\mu] = \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

- Stężenie molowe ( $c_i^{\text{mol}}$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca miarą ilości danego i-tego składnika w roztworze lub mieszaninie gazów.

$$c_i^{\text{mol}} = \frac{n_i}{V}, \quad [c_i^{\text{mol}}] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

- $n_i$  – liczność i-tego składnika w roztworze lub mieszaninie gazów
- $V$  – objętość roztworu lub naczynia z mieszaniną gazów



- Ułamek molowy  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca miarą ilości danego i-tego składnika w roztworze lub mieszaninie gazów.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^N n_k} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_N}$$

- $n_k$  – liczność k-tego składnika

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1$$

- Ciśnienie 43
- Ciśnienie parcjalne 44
- Prawo Daltona 45
- Wzór barometryczny 46

- Ciśnienie ( $p$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna, będąca stosunkiem wartości siły ( $F$ ) prostopadłej do danej powierzchni do wartości pola ( $S$ ) tej powierzchni.

$$p = \frac{F}{S}, \quad [p] = \frac{N}{m^2} = Pa$$

- Ciśnienie parcjalne ( $p_i$ )  $\Leftrightarrow$  ciśnienie, jakie wywierałby dany i-ty składnik mieszaniny gazów, zajmujących objętość ( $V$ ), gdyby w danej temperaturze bezwzględnej ( $T$ ) sam zajmował całą objętość. W przypadku gazów doskonałych ciśnienie parcjalne spełnia poniższą relację:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

- $n_i$  – liczność i-tego składnika
- $R$  – stała gazowa
- Ciśnienie parcjalne nazywane jest też ciśnieniem cząstkowym.

---

- Prawo Daltona  $\Leftrightarrow$  prawo stanowiące, że ciśnienie mieszaniny gazów doskonałych jest równe sumie ciśnień parcyjnych wszystkich składników tej mieszaniny.

**H** Prawo to zostało sformułowane przez Daltona w 1810.

**B** John Dalton (1766-1844), angielski fizyk i chemik.

- Wzór barometryczny  $\Leftrightarrow$  wzór przedstawiający, jak w jednorodnym polu grawitacyjnym ciśnienie ( $p$ ) gazu doskonałego zależy od jego temperatury bezwzględnej ( $T$ ) i wysokości ( $h$ ) słupa cząsteczek, z których każda ma masę ( $m$ ).

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{mgh}{kT}\right]$$

- $p_0$  – ciśnienie na poziomie odniesienia
- $g$  – przyspieszenie ziemskie
- $k$  – stała Boltzmannna

- Rozprężanie 48
- Sprężanie 49
- Praca objętościowa 50

- 
- Rozprężanie  $\Leftrightarrow$  zmniejszanie ciśnienia gazu, któremu towarzyszy (z wyjątkiem przemiany izochorycznej) zwiększenie jego objętości.



- 
- Sprężanie  $\Leftrightarrow$  zwiększanie ciśnienia gazu, któremu towarzyszy (z wyjątkiem przemiany izochorycznej) zmniejszenie jego objętości.

- Praca objętościowa ( $W_z$ )  $\Leftrightarrow$  praca wykonana przez siły zewnętrzne podczas zmiany objętości zajmowanej przez gaz. Bezwzględna wartość pracy objętościowej jest równa polu powierzchni pod wykresem zależności ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) dla danej przemiany.

$$W_z > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{sprężanie}$$

$$W_z < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{rozprężanie}$$

- Temperatura 52
- Temperatura bezwzględna 53
- Skala Kelvina 54
- Skala Celsjusza 55
- Skala Fahrenheita 56
- Skala Réaumura 57

- Temperatura (T)  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca miarą całkowitej energii kinetycznej wszystkich atomów i cząsteczek znajdujących się w danym układzie, określonej względem środka masy układu. Jednostką temperatury w układzie SI jest kelwin.

$$[T] = K$$

- Temperatura bezwzględna (T)  $\Leftrightarrow$  temperatura mierzona w skali Kelvina.

$$[T] = K$$

• Skala Kelvina  $\Leftrightarrow$  skala temperatur, nazywana również absolutną skalą temperatur, oparta o założenie, że temperaturze punktu potrójnego wody odpowiada  $273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperatura  $0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$  nazywana jest temperaturą zera bezwzględnego. Skalę tą zaproponował Kelvin w 1848.

**P** Temperaturę w skali Kelvina oznaczamy przez (T). Zapis  $T = 12 \text{ K}$  ( $=12 \text{ }^\circ\text{K}$ ) odczytujemy: temperatura wynosi 12 kelwinów (12 stopni Kelvina).

**B** Sir William Thomson [Lord Kelvin of Largs] (1824-1907), brytyjski fizyk.

- Skala Celsjusza  $\Leftrightarrow$  skala temperatur oparta na założeniu, że pod ciśnieniem  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa temperaturze topnienia lodu odpowiada  $0$  °C, a temperaturze wrzenia wody –  $100$  °C. Skala ta została zaproponowana przez Celsjusza w 1742. Między temperaturą w skali Kelvina, oznaczaną przez (T), a temperaturą w skali Celsjusza, oznaczaną przez (t), istnieje związek:

$$T = t + 273,15$$

przy czym

$$\Delta T = \Delta t$$

**B** Anders Celsius (1701-1744), szwedzki astronom.

- Skala Fahrenheita  $\Leftrightarrow$  skala temperatur oparta na założeniu, że pod ciśnieniem  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa temperaturze równowagi mieszaniny wody i lodu z solą odpowiada  $0$  °F, a temperaturze równowagi mieszaniny wody i lodu –  $32$  °F. Skala ta została zaproponowana przez Fahrenheita w 1715, po czym w 1724 jej definicja została zmieniona na stosowaną obecnie. Między temperaturą w skali Kelvina, oznaczaną przez (T), a temperaturą w skali Fahrenheita, oznaczaną przez ( $T_F$ ), istnieje związek:

$$T = \frac{5}{9}(T_F - 32) + 273,15$$

**B** Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736), niemiecki fizyk i inżynier.





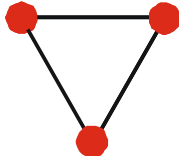
- Skala Réaumura  $\Leftrightarrow$  skala temperatur, oparta na założeniu, że pod ciśnieniem  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa temperaturze topnienia lodu odpowiada  $0$  °R, a temperaturze wrzenia wody –  $80$  °R. Skalę tą zaproponował Réaumur w 1731. Między temperaturą w skali Kelvina, oznaczaną przez (T), a temperaturą w skali Réaumura, oznaczaną przez ( $T_R$ ), istnieje związek:

$$T = \frac{5}{4} T_R + 273,15$$

**B** René Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757), francuski entomolog, fizyk i metalurg.

- Liczba stopni swobody 59
- Zasada ekwipartycji energii 60
- Średnia energia kinetyczna 61
- Energia wewnętrzna 62

- Liczba stopni swobody  $\Leftrightarrow$  minimalna liczba niezależnych współrzędnych jednoznacznie określających położenie danego ciała (atomu, cząsteczki) w przestrzeni. Liczba stopni swobody jest interpretowana jako liczba możliwych sposobów gromadzenia energii przez cząsteczkę.

cząsteczka	model	i
jednoatomowa		3
dwuatomowa		5
trójatomowa		6

- Zasada ekwipartycji energii  $\Leftrightarrow$  zasada stanowiąca, że w gazie doskonałym o temperaturze bezwzględnej (T), znajdującym się w równowadze termodynamicznej, na każdy stopień swobody każdej cząsteczki przypada średnio energia kinetyczna o wartości

$$\frac{1}{2}kT$$

- k – stała Boltzmannna

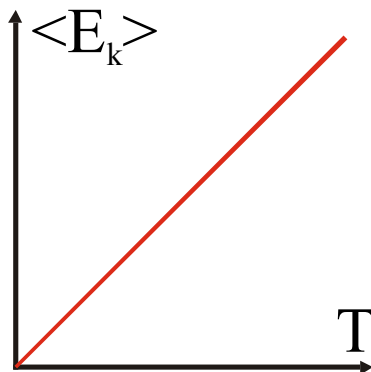
**H** Zasada ta została sformułowana przez Boltzmannna w 1872.

**B** Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), austriacki fizyk teoretyk.

- Średnia energia kinetyczna ( $\langle E_k \rangle$ )  $\Leftrightarrow$  energia kinetyczna przypadająca średnio na jedną cząsteczkę gazu doskonałego o temperaturze bezwzględnej (T), znajdującego się w równowadze termodynamicznej.

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

- i – liczba stopni swobody cząsteczki
- k – stała Boltzmannna



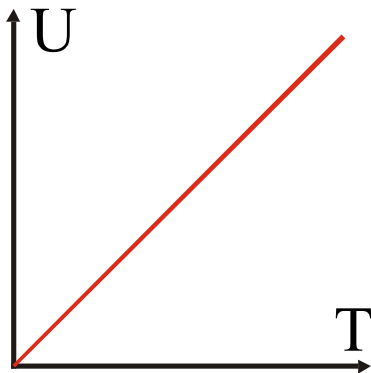
- Wykres zależności średniej energii kinetycznej cząsteczki gazu doskonałego ( $\langle E_k \rangle$ ) od temperatury bezwzględnej (T)

- Energia wewnętrzna ( $U$ )  $\Leftrightarrow$  suma energii kinetycznych i potencjalnych związanych z ruchem i oddziaływaniami wzajemnymi wszystkich atomów i cząsteczek znajdujących się w układzie. Energia wewnętrzna jest określona względem środka masy układu.

**P** Energia wewnętrzna ( $U$ ) gazu doskonałego o liczności ( $n$ ), którego cząsteczki posiadają ( $i$ ) stopni swobody, zależy wprost proporcjonalnie od jego temperatury bezwzględnej ( $T$ ).

$$U = nN_A \cdot i \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{i}{2} nRT$$

- $N_A$  – liczba Avogadra
- $N_A k = R$  – stała gazowa
- $nN_A$  – liczba cząsteczek gazu doskonałego



- Wykres zależności energii wewnętrznej danego gazu doskonałego ( $U$ ) od jego temperatury bezwzględnej ( $T$ )

- Ciepło 65
- Wymiana ciepła przez parowanie 67
- Wymiana ciepła przez promieniowanie 68
- Wymiana ciepła przez przewodzenie 69
- Wymiana ciepła przez unoszenie (konwekcję) 70
- Konwekcja 71
- Ciepło właściwe 72
- Pojemność cieplna 73
- Ciepło molowe 74
- Ciepło molowe przy ustalonej objętości 75
- Ciepło molowe przy ustalonym ciśnieniu 76
- Równanie Mayera 77
- Ciepło przemiany 78
- Prawo Dulonga-Petita 79
- Bilans cieplny 80



• Ciepło ( $Q$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna mierzona w dżulach, będąca energią wymianianą między ciałami przez przewodzenie (bezpośredni kontakt), konwekcję (unoszenie) oraz promieniowanie elektromagnetyczne. O cieple mówimy też, że jest transportowane, przekazywane, przenoszone, pochłaniane, wyzwalane, pobierane, oddawane, doprowadzane, odprowadzane, uzyskiwane, traczone, oraz że przepływa, napływa, odpływa i ucieka.

Ciepło pobrane (oddane) przez ciało o masie ( $m$ ) i liczności ( $n$ ), powodujące zmianę temperatury bezwzględnej tego ciała o ( $\Delta T$ ), obliczamy ze wzorów:

$$Q = cm\Delta T$$

$$Q = c^{\text{mol}} n\Delta T$$

- $c$  – ciepło właściwe
- $c^{\text{mol}}$  – ciepło molowe

- Ciepło pobierane (oddawane) przez ciało o masie ( $m$ ) podczas zmiany jego stanu skupienia wyznaczamy ze wzoru:

$$Q = Lm$$

- $L$  – ciepło przemiany

**H** Terminologia dotycząca ciepła pochodzi z okresu, kiedy ciepło uważano za nieważką ciecz, zwaną cieplikiem.

**U** O cieple nie mówimy, że jest zgromadzone albo zmagazynowane w ciele.

**C** Przepływ ciepła może być termodynamicznie sprzężony z dyfuzją, prądem elektrycznym oraz przepływem objętościowym.

- Wymiana ciepła przez parowanie  $\Leftrightarrow$  zjawisko polegające na transporcie ciepła w wyniku parowania.

- Wymiana ciepła przez promieniowanie  $\Leftrightarrow$  zjawisko polegające na transporcie ciepła między ciałami w wyniku emisji, propagacji oraz absorpcji fal elektromagnetycznych.

- Wymiana ciepła przez przewodzenie  $\Leftrightarrow$  zjawisko polegające na transporcie ciepła między stykającymi się ciałami o różnych temperaturach. Energia jest przekazywana w wyniku zderzeń chaotycznie poruszających się cząsteczek i przepływa od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej.

- Wymiana ciepła przez unoszenie (konwekcję)  $\Leftrightarrow$  zjawisko polegające na transporcie ciepła między ciałami w wyniku uporządkowanego (makroskopowego) ruchu cząstek cieczy lub gazu.

**P** Przykładem konwekcji ciepła jest nawiew powietrza przez termowentylator.

- 
- Konwekcja  $\Leftrightarrow$  transport ciepła wraz z materią spowodowany gradientami ciśnienia oraz gęstości.

- Ciepło właściwe ( $c$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna liczbowo równa ciepłu, mierzonemu w dżulach [J], jakie trzeba dostarczyć ciału o masie 1 kg, aby podnieść jego temperaturę bezwzględną o 1 °K.

$$c = \frac{Q}{m \Delta T}, \quad [c] = \frac{J}{\text{kg} \cdot ^\circ \text{K}}$$

- $Q$  – ciepło
- $m$  – masa ciała
- $\Delta T$  – przyrost temperatury bezwzględnej



- Pojemność cieplna ( $C$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca iloczynem ciepła właściwego ( $c$ ) i masy ( $m$ ) ciała.

$$C = c \cdot m, \quad [C] = \frac{J}{K}$$

- Ciepło molowe ( $c^{\text{mol}}$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna liczbowo równa ciepłu, mierzonemu w dżulach [J], jakie trzeba dostarczyć ciału o liczności 1 mola, aby podnieść temperaturę bezwzględną tego ciała o 1 °K.

$$c^{\text{mol}} = \frac{Q}{n \Delta T}, \quad [c^{\text{mol}}] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

- Q – ciepło
- n – liczność ciała
- $\Delta T$  – przyrost temperatury bezwzględnej
- Ciepło molowe nazywane jest też molowym ciepłem właściwym.

- Ciepło molowe przy ustalonej objętości ( $c_V^{\text{mol}}$ )  $\Leftrightarrow$  ciepło molowe w procesie przebiegającym przy ustalonej objętości (V).

W przypadku gazów doskonałych, których cząsteczki mają (i) stopni swobody, wielkość ta spełnia poniższą relację.

$$c_V^{\text{mol}} = \frac{iR}{2}$$

- R – stała gazowa

- Ciepło molowe przy ustalonym ciśnieniu ( $c_p^{\text{mol}}$ )  $\Leftrightarrow$  ciepło molowe w procesie przebiegającym przy ustalonym ciśnieniu (p).  
W przypadku gazów doskonałych, których cząsteczki mają (i) stopni swobody, wielkość ta spełnia poniższą relację.

$$c_p^{\text{mol}} = \frac{(i+2)R}{2}$$

- R – stała gazowa

- Równanie Mayera  $\Leftrightarrow$  równanie podające związek pomiędzy ciepłem molowym przy ustalonym ciśnieniu ( $c_p^{\text{mol}}$ ) i ciepłem molowym przy ustalonej objętości ( $c_v^{\text{mol}}$ ).

$$c_p^{\text{mol}} - c_v^{\text{mol}} = R$$

- R – stała gazowa

**B** Julius Robert von Mayer (1814-1878), niemiecki lekarz i fizyk.

- Ciepło przemiany ( $L$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna określona jako stosunek ciepła ( $Q$ ) pobranego (oddanego) przez ciało podczas zmiany stanu skupienia, zachodzącej w stałej temperaturze, do masy ( $m$ ) tego ciała.

$$L = \frac{Q}{m}, \quad [L] = \frac{J}{kg}$$

- Prawo Dulonga-Petita  $\Leftrightarrow$  prawo głośzące, że ciepło molowe krystalicznych ciał stałych jest w przybliżeniu równe  $3R$ .

$$c^{\text{mol}} \cong 3R$$

- $R$  – stała gazowa

**H** Prawo to zostało sformułowane przez Dulonga i Petita w 1819.

**U** Odstępstwa od prawa Dulonga-Petita pojawiają się w niskich temperaturach.

**B** Pierre-Louis Dulong (1785-1838), francuski fizyk i chemik.

**B** Alexis-Thérèse Petit (1791-1820), francuski fizyk.

- Bilans cieplny  $\Leftrightarrow$  zasada stwierdzająca, że w układzie izolowanym suma ciepła pobranych ( $Q_{\text{pob}}$ ) i ciepła oddanych ( $Q_{\text{odd}}$ ) jest równa zero.

$$Q_{\text{pob}} + Q_{\text{odd}} = 0$$



- Potencjały termodynamiczne 82
- Energia swobodna Helmholtza 83
- Potencjał chemiczny 85
- Potencjał elektrochemiczny 86

- Potencjały termodynamiczne  $\Leftrightarrow$  funkcje parametrów makroskopowych układu, takich jak entropia (S), objętość (V), ciśnienie (p), temperatura bezwzględna (T) oraz liczność materii (n). Są nimi energia wewnętrzna (U), entalpia (H), energia swobodna Helmholtza (F) oraz entalpia swobodna Gibbsa (G).

$$U = U(S, V, n)$$

$$H = H(S, p, n)$$

$$F = F(T, V, n)$$

$$G = G(T, p, n)$$

- Potencjały termodynamiczne w stanie równowagi osiągają minimum.

- Energia swobodna Helmholtza (F)  $\Leftrightarrow$  potencjał termodynamiczny określony jako

$$F = U - TS, \quad [F] = J$$

- U – energia wewnętrzna
- T – temperatura bezwzględna
- S – entropia

- Zmiana energii swobodnej ( $\Delta F$ ) w procesie odwracalnym dana jest poniższym równaniem:

$$\Delta F = -S\Delta T + \Delta W$$

- $\Delta W$  – praca wykonana przez siły zewnętrzne

**P** W izotermicznych procesach odwracalnych zmiana energii swobodnej jest równa pracy wykonanej przez siły zewnętrzne.

**H** Pojęcie energii swobodnej zostało wprowadzone przez Helmholtza.

**B** Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), niemiecki fizjolog i fizyk teoretyk.

- Potencjał chemiczny ( $\mu_i$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna charakteryzująca dany i-ty składnik w roztworze lub mieszaninie gazów.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

- $\mu_i^0 = \mu_i^0(p, T)$  – potencjał standardowy i-tego składnika
- $x_i$  – ułamek molowy i-tego składnika
- $R$  – stała gazowa    •  $T$  – temperatura bezwzględna
- Aby pojęcie potencjału można było stosować także w układzie jednoskładnikowym, należy go zdefiniować jako

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \{ c_i \}$$

- $\{c_i\}$  – wartość liczbowa stężenia lub stężenia molowego i-tego składnika

- Potencjał elektrochemiczny  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna, charakteryzująca dany i-ty składnik elektrolitu.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

- $\mu_i$  – potencjał chemiczny i-tego składnika
- $\varphi$  – potencjał elektryczny w elektrolicie
- $z_i$  – wartościowość i-tego składnika
- $F$  – stała Faradaya

- Pierwsza zasada termodynamiki 88
- Perpetuum mobile pierwszego rodzaju 90

- Pierwsza zasada termodynamiki  $\Leftrightarrow$  podstawowa zasada termodynamiki, formułowana w postaci równania bilansu energii wewnętrznej.

$$\Delta U = \Delta_i U + \Delta_e U$$

- $\Delta U$  – całkowita zmiana energii wewnętrznej
- $\Delta_i U$  – zmiana energii wewnętrznej spowodowana przebiegiem procesów wewnątrz układu
- $\Delta_e U$  – zmiana energii wewnętrznej spowodowana wymianą masy i energii między układem a otoczeniem



- W jednofazowych układach zamkniętych, w których nie zachodzą reakcje chemiczne, pierwsza zasada termodynamiki przyjmuje postać:

$$\Delta U = Q + W_z$$

- $Q$  – ciepło wymienione między układem a otoczeniem
- $W_z$  – praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne

$Q > 0$	$\Leftrightarrow$	ogrzewanie
$Q < 0$	$\Leftrightarrow$	oziębienie
$W_z > 0$	$\Leftrightarrow$	sprężanie
$W_z < 0$	$\Leftrightarrow$	rozprężanie

$$W_z = -W_w$$

- $W_w$  – praca objętościowa wykonana przez siły wewnętrzne

- Perpetuum mobile pierwszego rodzaju  $\Leftrightarrow$  silnik, który mógłby bezustannie wykonywać pracę bez pobierania energii z otoczenia. Pierwsza zasada termodynamiki jest niekiedy formułowana w postaci twierdzenia, że nie można zbudować (nie ma) perpetuum mobile pierwszego rodzaju.

- Entropia 92
- Równanie bilansu entropii 93
- Produkcja entropii 94
- Bodziec termodynamiczny 96
- Strumień termodynamiczny 97
- Funkcja dyssypacji 99
- Proces egzotermiczny 101
- Proces endotermiczny 102
- Druga zasada termodynamiki 103
- Perpetuum mobile drugiego rodzaju 104
- Termodynamiczne prawdopodobieństwo stanu 105
- Statystyczna interpretacja entropii 106
- Demon Maxwella 107

- Entropia (S)  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna wyznaczająca kierunek przebiegu procesów, określona jako:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad [S] = \frac{J}{K}$$

- $\delta Q$  – ciepło wymienione między układem a otoczeniem
- T – początkowa temperatura bezwzględna układu

**H** Pojęcie entropii wprowadził Clausius w 1865.

**B** Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888), niemiecki fizyk.

- Równanie bilansu entropii  $\Leftrightarrow$  równanie przedstawiające, od czego zależy całkowita zmiana entropii ( $\Delta S$ ).

$$\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S$$

- $\Delta_i S$  – zmiana entropii spowodowana przebiegiem procesów wewnątrz układu
- $\Delta_e S$  – zmiana entropii spowodowana wymianą masy i energii między układem a otoczeniem
- Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki:

$$\Delta_i S > 0 \quad \text{w układach otwartych}$$

$$\Delta S = \Delta_i S \geq 0 \quad \text{w układach izolowanych}$$

- Produkcja entropii ( $\sigma$ )  $\Leftrightarrow$  gęstość objętościowa szybkości zmian entropii związanej z procesami przebiegającymi wewnątrz układu.

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt}, \quad [\sigma] = \frac{W}{K \cdot m^3}$$

- $\frac{d_i S}{dt}$  – szybkość zmian entropii związana z procesami przebiegającymi wewnątrz układu
- $V$  – objętość obszaru zajmowanego przez układ

- Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki w dowolnym układzie produkcja entropii jest nieujemna.

$$\sigma \geq 0$$

- Przy czym przypadek  $\sigma = 0$  dotyczy tylko stanu stacjonarnego równowagowego w układzie izolowanym. W stanach stacjonarnych nierównowagowych produkcja entropii osiąga minimum.

- Bodziec termodynamiczny ( $X_A$ )  $\Leftrightarrow$  przyczyna pojawienia się strumienia termodynamicznego transportowanej wielkości skalarnej (A). Przykładami bodźców termodynamicznych są ujemne gradienty potencjału chemicznego, ciśnienia oraz potencjału elektrycznego. Powodują one odpowiednio przepływy dyfuzyjne masy, objętościowe płynu oraz ładunku elektrycznego. Współrzędną bodźca można w tych przykładach wyrazić wzorem:

$$X_A = -\frac{dB}{dx}$$

- Jeżeli wielkość skalarna (B) zmienia się liniowo w kierunku transportu, to

$$X_A = -\frac{\Delta B}{\Delta x}$$



- Strumień termodynamiczny ( $\mathbf{J}_A$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość wektorowa, której współrzędna ( $J_A$ ) określona jest poniższym równaniem:

$$J_A = \frac{1}{S} \frac{dA}{dt}$$

- $\frac{dA}{dt}$  – współrzędna szybkości przepływu wielkości skalarnej (A) przez powierzchnię (S) ustawioną prostopadle do kierunku transportu
- Dla strumieni stacjonarnych, czyli stałych w czasie, mamy:

$$J_A = \frac{1}{S} \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

- Iloczyn współrzędnych strumienia ( $J_A$ ) i bodźca ( $X_A$ ) powinien mieć wymiar gęstości objętościowej mocy [ $\text{W}/\text{m}^3$ ].

$$[J_A X_A] = \frac{\text{W}}{\text{m}^3}$$

- Funkcja dyssypacji ( $\Phi$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna, charakteryzująca n dowolnych procesów przebiegających w danym układzie, określona jako iloczyn temperatury bezwzględnej ( $T$ ) i produkcji entropii ( $\sigma$ ).

$$\Phi = T\sigma, \quad [\Phi] = \frac{W}{m^3}$$

- Funkcja dyssypacji spełnia następujące relacje:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i = \mathbf{J}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2 \mathbf{X}_2 + \dots + \mathbf{J}_n \mathbf{X}_n$$
$$\Phi \geq 0$$

- $\mathbf{J}_i$  – i-ty strumień termodynamiczny
- $\mathbf{X}_i$  – i-ty bodziec termodynamiczny

- Funkcja dyssypacji jest gęstością mocy energii rozpraszanej w procesach przebiegających w układzie. W stanach stacjonarnych nierównowagowych osiąga dodatnią wartość minimalną, a tylko w stanach stacjonarnych równowagowych jest równa zeru.

**K** Współczesne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki głosi, że funkcja dyssypacji może przyjmować tylko wartości nieujemne.

**U** Wkłady ( $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$ ) do funkcji dyssypacji, pochodzące od poszczególnych procesów, mogą być ujemne.

**C** Życząc komuś zdrowia, można żartobliwie powiedzieć: “Oby Twoja funkcja dyssypacji była jak najmniejsza”.

- Proces egzotermiczny  $\Leftrightarrow$  proces dający dodatni wkład do funkcji dyssypacji.

**P** Przykładem procesu egzotermicznego jest reakcja chemiczna, podczas której wydziela się ciepło.

- Proces endotermiczny  $\Leftrightarrow$  proces dający ujemny wkład do funkcji dyssypacji, sprzężony termodynamicznie z procesami egzotermicznymi, aby wypadkowa funkcja dyssypacji była nieujemna.

**P** Przykładem procesu endotermicznego jest reakcja chemiczna, podczas której pobierane jest ciepło.

- Druga zasada termodynamiki  $\Leftrightarrow$  podstawowa zasada termodynamiki, informująca o kierunku przebiegu procesów, formułowana w kilku wersjach.
- W układzie izolowanym entropia (S) jest niemalejącą funkcją czasu. Inaczej mówiąc, w układzie izolowanym entropia może rosnać, może być stała, ale nie może maleć. Maksymalną wartość osiąga w stanie stacjonarnym równowagowym.
- W dowolnym układzie produkcja entropii ( $\sigma$ ) oraz funkcja dyssypacji ( $\Phi$ ) są nieujemne.

$$\sigma \geq 0$$

$$\Phi \geq 0$$

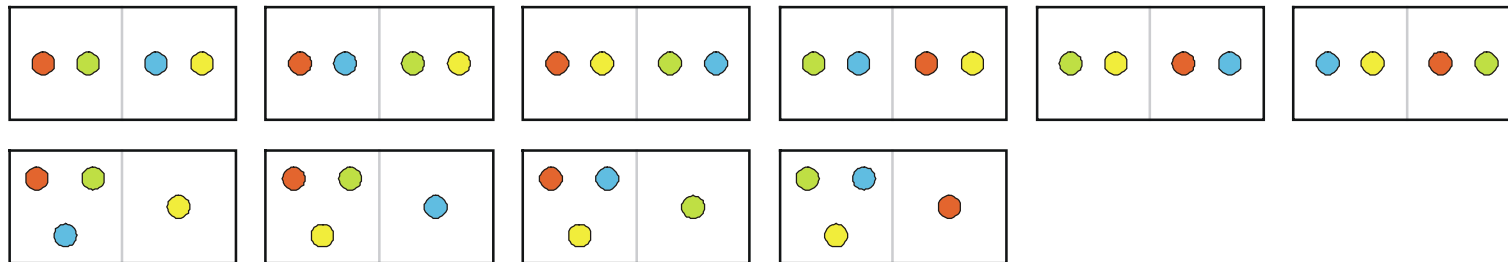
W stanach stacjonarnych nierównowagowych produkcja entropii oraz funkcja dyssypacji osiągają dodatnie wartości minimalne, a tylko w stanach stacjonarnych równowagowych są równe zero.

- Perpetuum mobile drugiego rodzaju  $\Leftrightarrow$  silnik cieplny, który zamieniałby całkowicie na pracę ciepło pobierane z otoczenia. Druga zasada termodynamiki jest niekiedy formułowana w postaci twierdzenia, że nie można zbudować (nie ma) perpetuum mobile drugiego rodzaju.



- Termodynamiczne prawdopodobieństwo stanu ( $P$ )  $\Leftrightarrow$  liczba różnych sposobów zrealizowania danego stanu.

**P** Na rysunku przedstawiono różne rozkłady przestrzenne czterech cząsteczek gazu w dwóch jednakowych elementach objętości. Termodynamiczne prawdopodobieństwo równomiernego rozkładu cząsteczek jest większe od prawdopodobieństwa nierównomiernego rozkładu.



- Statystyczna interpretacja entropii  $\Leftrightarrow$  interpretacja entropii podana przez Boltzmann w 1896. Entropia (S) układu, znajdującego się w stanie o prawdopodobieństwie termodynamicznym (P), wynosi:

$$S = k \ln P$$

- k – stała Boltzmann
- Druga zasada termodynamiki ma zatem następującą interpretację statystyczną: w układach izolowanych wszystkie procesy przebiegają w kierunku zwiększania się termodynamicznego prawdopodobieństwa stanu.

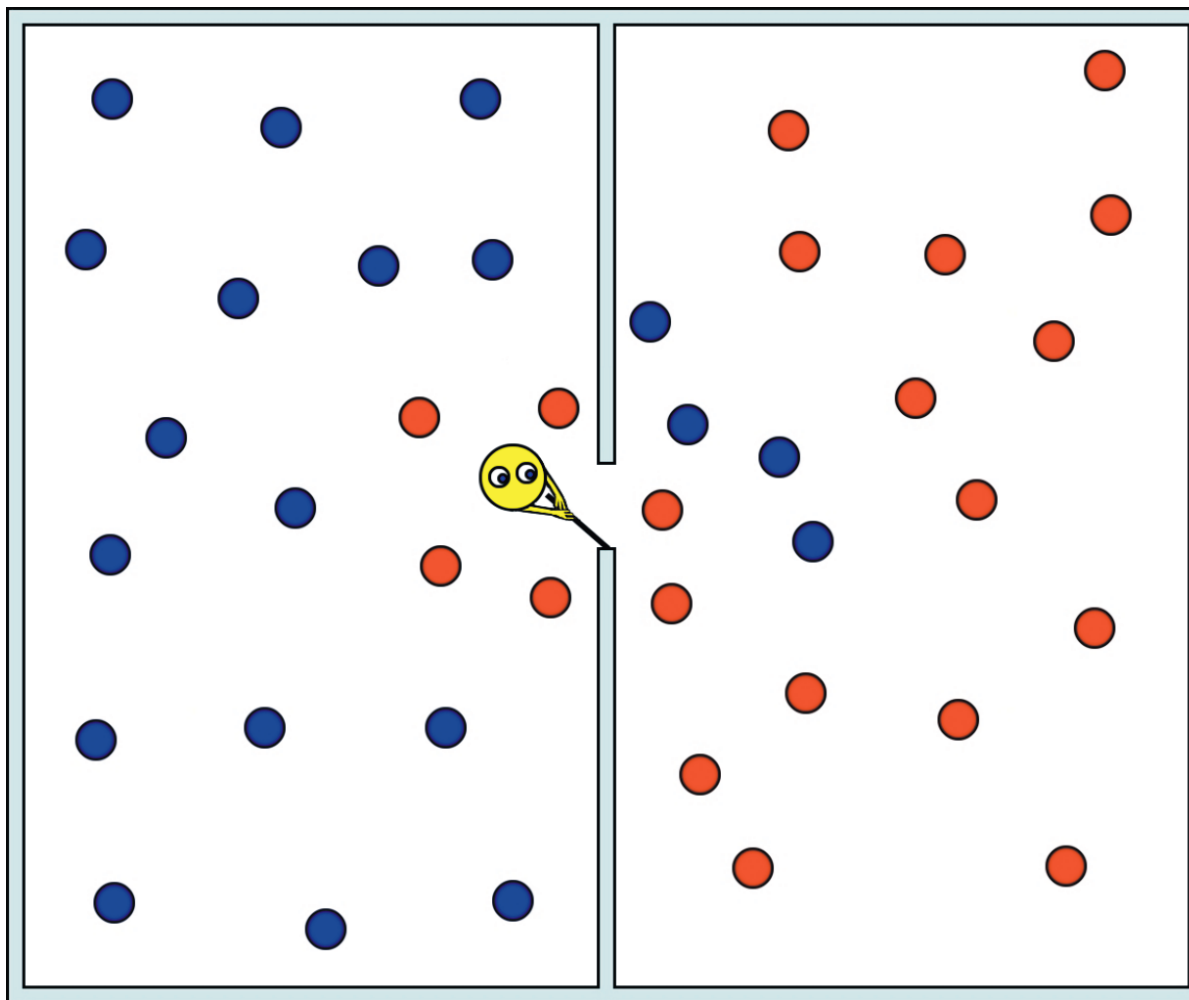
**B** Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), austriacki fizyk teoretyk.

• Demon Maxwella  $\Leftrightarrow$  hipotetyczny “stwór” wymyślony przez Maxwella w 1867, otwierający i zamykający mikroskopijny zawór w przegrodzie między dwoma częściami naczynia z gazem o takiej samej temperaturze początkowej, w celu rozdzielania cząsteczek poruszających się z dużymi i małymi szybkościami.

**H** Nazwę demon Maxwella zaproponował lord Kelvin.

**B** James Clerk Maxwell (1831-1879), szkocki fizyk-teoretyk.

**B** William Thomson [Lord Kelvin of Largs] (1824-1907), brytyjski fizyk.



• Demon Maxwella

- Trzecia zasada termodynamiki 110

• Trzecia zasada termodynamiki  $\Leftrightarrow$  zasada głosząca, że nie można osiągnąć temperatury zera bezwzględnego. Nazywana jest też zasadą Nernsta (1906)-Plancka (1912).

**B** Walther Hermann Nernst (1864-1941), niemiecki fizyk i chemik, laureat Nagrody Nobla z chemii w 1920.

**B** Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), niemiecki fizyk teoretyk, laureat Nagrody Nobla z fizyki w 1918.

- Dyfuzja 112
- Prawo Ficka 113
- Współczynnik dyfuzji 115

- 
- Dyfuzja  $\Leftrightarrow$  transport masy spowodowany różnicą stężeń, odbywający się w kierunku od większego do mniejszego stężenia. Dyfuzja opisywana jest prawem Ficka.



- Prawo Ficka  $\Leftrightarrow$  prawo opisujące transport masy w wyniku dyfuzji.

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

- $\frac{dn}{dt}$  – współrzędna szybkości transportu masy przez powierzchnię

o polu (S), ustawioną prostopadle do kierunku transportu

- n – liczność materii
- D – stała dyfuzji
- $\frac{dc}{dx}$  – współrzędna gradientu stężenia

**B** Adolf Eugen Fick (1829-1901), niemiecki fizjolog i wynalazca.

- Prawo Ficka można też zapisać w postaci przydatnej w termodynamice.

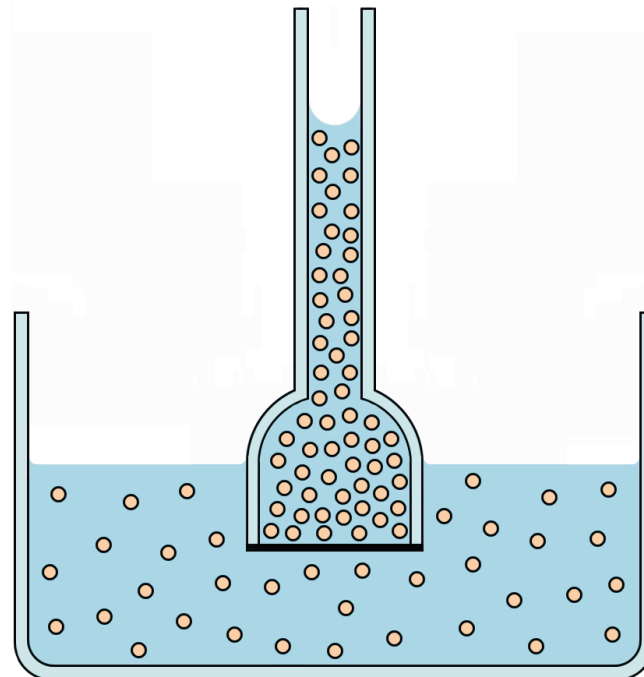
$$J_D = -L_D \frac{d\mu}{dx}$$

- $J_D = \frac{df}{S} \frac{dn}{dt}$  – współrzędna strumienia dyfuzyjnego (strumienia masy)
- $L_D$  – współczynnik dyfuzji
- $\frac{d\mu}{dx}$  – współrzędna gradientu potencjału chemicznego
- $\mu$  – potencjał chemiczny

- 
- Współczynnik dyfuzji ( $D$ )  $\Leftrightarrow$  współczynnik proporcjonalności w prawie Ficka. Współczynnik dyfuzji, nazywany też stałą dyfuzji, wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, zależy też od wielkości i kształtu cząsteczek substancji transportowanej.

- Osmoza 117
- Błona półprzepuszczalna 118
- Ciśnienie osmotyczne 119
- Prawo van't Hoffa 120

- Osmoza  $\Leftrightarrow$  zjawisko polegające na przenikaniu rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną (nieprzepuszczalną dla substancji rozpuszczonej) z roztworu o mniejszym stężeniu do roztworu o większym stężeniu. Przenikanie rozpuszczalnika przez błonę powoduje wzrost ciśnienia w roztworze o większym stężeniu do wartości wstrzymującej osmozę.



• Osmoza

- 
- Błona półprzepuszczalna  $\Leftrightarrow$  błona nieprzepuszczalna dla substancji rozpuszczonej, przenikają przez nią jedynie cząsteczki rozpuszczalnika.

- 
- Ciśnienie osmotyczne ( $\pi$ )  $\Leftrightarrow$  różnica ciśnień w roztworze i rozpuszczalniku, rozdzielonych błoną półprzepuszczalną, przy której nie zachodzi osmoza.

- Prawo van't Hoffa  $\Leftrightarrow$  prawo opisujące osmozę, stanowiące, że w stanie równowagi termodynamicznej układu (rozpuszczalnik-błona półprzepuszczalna-roztwór) ciśnienie osmotyczne ( $\pi$ ) spełnia relację:

$$\pi = RTc^{\text{mol}}$$

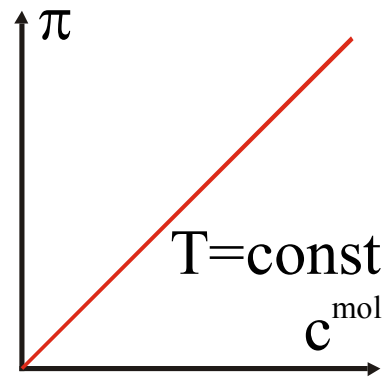
- $c^{\text{mol}}$  – stężenie molowe substancji rozpuszczonej, nie przenikającej przez błonę
- $T$  – temperatura bezwzględna układu
- $R$  – stała gazowa

**H** Prawo to zostało ogłoszone przez van't Hoffa w 1887.

**U** Prawo van't Hoffa jest słuszne dla roztworów rozcieńczonych.

**B** Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), holenderski chemik teoretyk, laureat Nagrody Nobla z chemii w 1901.

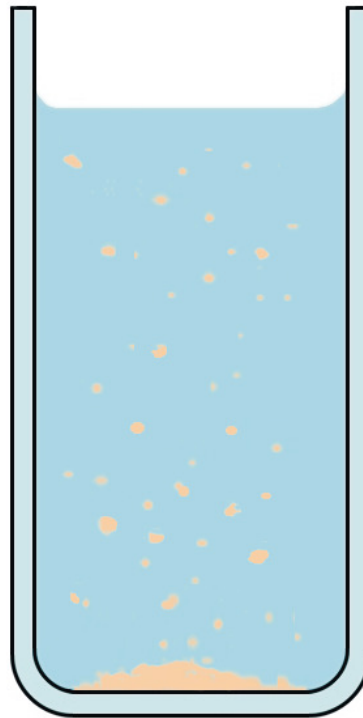




- Wykres zależności ciśnienia osmotycznego ( $\pi$ ) od stężenia molowego substancji rozpuszczonej nieprzenikającej przez błonę ( $c^{\text{mol}}$ ) przy ustalonej temperaturze bezwzględnej ( $T$ )

- Sedymentacja 123

- Sedymentacja  $\Leftrightarrow$  osadzanie się na dnie naczynia cząstek stałych zawieszonych w cieczy pod wpływem siły grawitacji lub siły odśrodkowej.



• Sedymentacja

- Prawo Fouriera 125
- Współczynnik przewodnictwa cieplnego 126

- Prawo Fouriera  $\Leftrightarrow$  prawo opisujące transport ciepła przez przewodzenie.

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = -L_Q \frac{dT}{dx} \quad \text{lub} \quad \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = -L_Q^* \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}$$

- $\frac{dQ}{dt}$  – współrzędna szybkości transportu ciepła przez powierzchnię o polu (S), ustawioną prostopadle do kierunku transportu
- $L_Q$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego
- $\frac{dT}{dx}$  – współrzędna gradientu temperatury bezwzględnej

**H** Prawo to zostało opublikowane przez Fouriera w 1822.

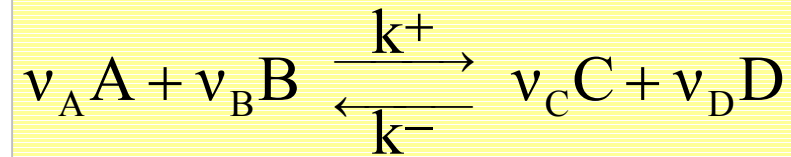
**B** Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), francuski matematyk.

- Współczynnik przewodnictwa cieplnego ( $L_Q$ )  $\Leftrightarrow$  współczynnik występujący w prawie Fouriera.

$$[L_Q] = \frac{W}{m \cdot K}$$

- Prawo działania mas 128

- Prawo działania mas  $\Leftrightarrow$  prawo stanowiące, że szybkość ( $J^R$ ) reakcji chemicznej



spełnia relację

$$J^R = (k^+) (c_A^{\text{mol}})^{v_A} (c_B^{\text{mol}})^{v_B} - (k^-) (c_C^{\text{mol}})^{v_C} (c_D^{\text{mol}})^{v_D}$$

$$J^R = -\frac{1}{v_A} \frac{dc_A^{\text{mol}}}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dc_B^{\text{mol}}}{dt} = \frac{1}{v_C} \frac{dc_C^{\text{mol}}}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{dc_D^{\text{mol}}}{dt}$$



$v_A, v_B, v_C, v_D$  $k^+, k^-$  $c_A^{\text{mol}}, c_B^{\text{mol}}, c_C^{\text{mol}}, c_D^{\text{mol}}$ 

oznaczają odpowiednio:

- współczynniki stechiometryczne
- stałe szybkości reakcji
- stężenia molowe reagentów

**H** Prawo to ogłosili Guldberg i Waage w 1864.

**B** Cato Maximilian Guldberg (1836-1902), norweski chemik i matematyk.

**B** Peter Waage (1833-1900), norweski chemik.

- Procesy termodynamicznie sprzężone 131
- Współczynniki krzyżowe 132
- Twierdzenie Onsagera 133
- Twierdzenie Prigogine'a 134
- Struktury dyssypatywne 135
- Procesy termodynamicznie sprzężone - przykład 136

• Procesy termodynamicznie sprzężone  $\Leftrightarrow$  procesy przebiegające w danym układzie, takie, że każdy z nich może mieć wpływ na pozostałe.

**P** Aby opisać dwa procesy termodynamicznie sprzężone, należy znaleźć odpowiadającą im funkcję dyssypacji ( $\Phi$ ).

$$\Phi = \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{X}_2$$

Strumienie ( $\mathbf{J}_1$ ) i ( $\mathbf{J}_2$ ) oraz bodźce ( $\mathbf{X}_1$ ) i ( $\mathbf{X}_2$ ) związane z tymi procesami spełniają tzw. liniowe równania fenomenologiczne.

$$\mathbf{J}_1 = L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2$$

$$\mathbf{J}_2 = L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2$$

$$L_{12} = L_{21}$$

• Przedstawiony schemat stanowi bardzo uproszczony (przybliżony) opis procesów termodynamicznie sprzężonych.

- 
- Współczynniki krzyżowe  $\Leftrightarrow$  współczynniki o różnych indeksach w liniowych równaniach fenomenologicznych opisujących procesy termodynamicznie sprzężone.

- Twierdzenie Onsagera  $\Leftrightarrow$  twierdzenie głoszące, że w układzie nieobracającym się, w nieobecności pola magnetycznego współczynniki krzyżowe ( $L_{ik}$ ,  $L_{ki}$ ) w liniowych równaniach fenomenologicznych

$$\mathbf{J}_i = \sum_k L_{ik} \mathbf{X}_k$$

- $\mathbf{J}_i$  – i-ty strumień termodynamiczny
- $\mathbf{X}_i$  – i-ty bodziec termodynamiczny

spełniają relacje:

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad i \neq k$$

**H** Twierdzenie to zostało sformułowane przez Onsagera w 1931.

**B** Lars Onsager (1903-1976), norwesko-amerykański chemik, laureat Nagrody Nobla z chemii w 1968.

• Twierdzenie Prigogine'a  $\Leftrightarrow$  twierdzenie stanowiące, że w układzie otwartym, w którym przebiegają procesy opisywane przez liniowe równania fenomenologiczne o stałych współczynnikach, w stanie stacjonarnym nierównowagowym produkcja entropii oraz funkcja dyssypacji przyjmują wartości minimalne.

**H** Twierdzenie to zostało sformułowane przez Prigogine'a w 1945.

**B** Ilya Prigogine (1917-2003), belgijski fizyk i chemik, laureat Nagrody Nobla z chemii w 1977.

• Struktury dyssypatywne  $\Leftrightarrow$  nieliniowe procesy termodynamicznie sprzężone, przebiegające w niejednorodnych układach otwartych, znajdujących się w stanach stacjonarnych nierównowagowych lub w ich pobliżu. Przykładem struktur dyssypatywnych są chemiczne oscylatory (oscylacyjne reakcje chemiczne), chemiczne przełączniki wielostanowe (układy o wielokrotnych stanach stacjonarnych z możliwością przejść między nimi) oraz chemiczne fale stężeniowe. Termin struktury dyssypatywne został zaproponowany przez Prigogine'a w 1967. Wykazał on, że w układach otwartych dyssypacja energii staje się źródłem porządku. Przed nim uważano, że podczas przebiegu zjawisk, takich jak na przykład dyfuzja, energia jest rozpraszana bezużytecznie.

**C** Najwspanialszą strukturą dyssypatywną jest życie.

**B** Ilya Prigogine (1917-2003), belgijski fizyk i chemik, laureat Nagrody Nobla z chemii w 1977.

- Przykładem procesów termodynamicznie sprzężonych są dyfuzja, elektroforeza, prąd dyfuzyjny i prąd elektryczny.

$$\Phi = -J_D \cdot \frac{\Delta\mu}{\Delta x} - J_E \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta x}$$

$$J_D = -L_{DD} \frac{\Delta\mu}{\Delta x} - L_{DE} \frac{\Delta\varphi}{\Delta x} = \text{dyfuzja} + \text{elektroforeza}$$

$$J_E = -L_{ED} \frac{\Delta\mu}{\Delta x} - L_{EE} \frac{\Delta\varphi}{\Delta x} = \text{prąd dyfuzyjny} + \text{prąd elektryczny}$$

$$L_{DV} = L_{VD}$$

- $J_D$  – strumień dyfuzyjny (strumień masy)
- $J_E$  – gęstość prądu (strumień ładunku)
- $\mu$  – potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej
- $\varphi$  – potencjał elektryczny



# Termodynamika II

**dr Zbigniew Osiak**

Rysunki wykonała

**Małgorzata Osiak**

- 
- Teoria kinetyczno-molekularna 139
  - Gaz doskonały 149
  - Proces izochoryczny 155
  - Proces izobaryczny 161
  - Proces izotermiczny 168
  - Proces adiabatyczny 175
  - Cykl Carnota 181
  - Gazy rzeczywiste 186
  - Rozszerzalność cieplna 201
  - Rozpuszczalność gazów 207
  - Stany skupienia 209
  - Wykres stanu 228
  - Przyrządy i urządzenia 236

- Teoria kinetyczno-molekularna 140
- Rozkład Maxwella 141
- Ruchy Browna 142
- Średnia droga swobodna 144
- Fluktuacje 147

- 
- Teoria kinetyczno-molekularna  $\Leftrightarrow$  teoria zakładająca, że ciała zbudowane są z nieustannie poruszających się atomów i cząsteczek.

- Rozkład Maxwella  $\Leftrightarrow$  prawo opisujące rozkład szybkości cząsteczek gazu doskonałego znajdującego się w równowadze termodynamicznej w danej temperaturze bezwzględnej (T) w nieobecności pól zewnętrznych. Liczba (dN) cząsteczek, których szybkości są zawarte w przedziale od (v) do (v + dv), dana jest poniższym wyrażeniem.

$$dN = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

- N – liczba wszystkich cząsteczek
- m – masa jednej cząsteczki gazu
- k – stała Boltzmannna

**B** James Clerk Maxwell (1831-1879), szkocki fizyk teoretyk.

- Ruchy Browna  $\Leftrightarrow$  chaotyczne ruchy drobnych cząstek zawieszonych w cieczy spowodowane przypadkowymi zderzeniami z cząsteczkami cieczy. Teorię ruchów Browna, odkrytych przez Browna w 1827, podali niezależnie od siebie Einstein w 1905 i Smoluchowski w 1906, wyznaczając wyrażenie na średni kwadrat przesunięcia w zadanym kierunku  $\langle x^2 \rangle$  w danym przedziale czasu ( $\tau$ ) cząstki o promieniu ( $r$ ) pływającej w cieczy o współczynniku lepkości ( $\eta$ ).

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\tau k T}{3\pi\eta r}$$

- $k$  – stała Boltzmannna
- $T$  – temperatura bezwzględna



- Tor cząstki wykonującej ruchy Browna

- Ruchy Browna stanowią jeden z eksperymentów rozstrzygających o słuszności teorii kinetyczno-molekularnej materii.

**B** Robert Brown (1773-1858), brytyjski botanik.

**B** Marian Smoluchowski (1872-1917), polski fizyk.

**B** Albert Einstein (1879-1955), genialny fizyk teoretyk, laureat Nagrody Nobla z fizyki w 1921.

- Średnia droga swobodna ( $\langle \lambda \rangle$ )  $\Leftrightarrow$  średnia wartość drogi, jaką przebywa cząsteczka gazu doskonałego poruszająca się ruchem jednostajnym prostoliniowym między dwoma kolejnymi zderzeniami.

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\pi\sqrt{2} d^2 \tilde{c}}$$

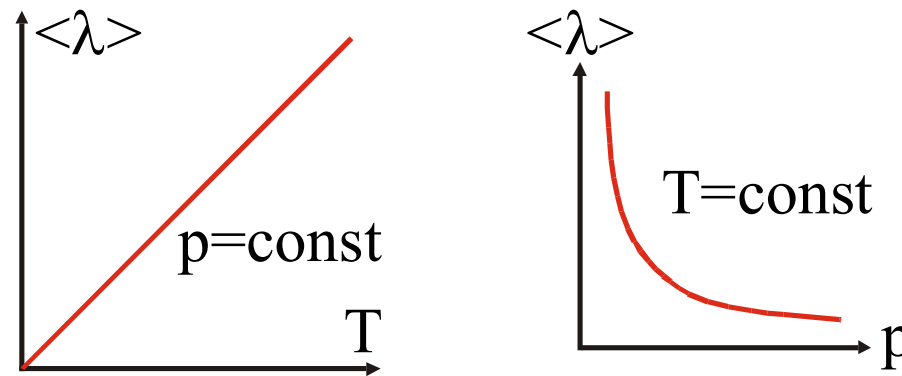
- $d$  – średnica efektywna cząsteczki
- $\tilde{c} = c^{\text{mol}} N_A$  – koncentracja cząsteczek



$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\pi\sqrt{2} d^2 p}$$

- k – stała Boltzmannna
- T – temperatura bezwzględna gazu
- p – ciśnienie gazu
- W stałej temperaturze średnia droga swobodna jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia.

$$\langle \lambda \rangle p = \text{const}$$



- Wykres zależności średniej wartości drogi swobodnej cząsteczki gazu doskonałego ( $\langle \lambda \rangle$ ) od temperatury bezwzględnej ( $T$ ) przy ustalonym ciśnieniu ( $p$ )

- Wykres zależności średniej wartości drogi swobodnej cząsteczki gazu doskonałego ( $\langle \lambda \rangle$ ) od ciśnienia ( $p$ ) przy ustalonej temperaturze bezwzględnej ( $T$ )

- Fluktuacje  $\Leftrightarrow$  przypadkowe odchylenia obserwowanych wartości danej wielkości fizycznej od ich wartości średniej. Niech

$$\mathbf{x} = \{ x_1, x_2, \dots, x_n \}$$

będzie zbiorem wartości obserwowanych danej wielkości, a

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

ich średnią wartością. Fluktuacje określiliśmy jako

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle = \{ x_1 - \langle \mathbf{x} \rangle, x_2 - \langle \mathbf{x} \rangle, \dots, x_n - \langle \mathbf{x} \rangle \}$$

- Wartość średnia z fluktuacji jest równa zero

$$\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = 0$$

Dlatego do opisu fluktuacji wykorzystywana jest średnia z ich kwadratów

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle$$

- Gaz 150
- Gaz doskonały 151
- Parametry stanu gazu 152
- Równanie stanu gazu doskonałego 153

- Gaz  $\Leftrightarrow$  substancja w stanie lotnym o temperaturze wyższej od jej temperatury krytycznej.

- Gaz doskonały  $\Leftrightarrow$  gaz, którego cząsteczki można traktować jako nieoddziałujące ze sobą na odległość punkty materialne, zderzające się sprężyście ze sobą oraz ze ściankami naczynia. Gaz doskonały (idealny) bywa również określany jako gaz spełniający równanie Clapeyrona.

- Parametry stanu gazu  $\Leftrightarrow$  wielkości fizyczne określające stan gazu. Są nimi między innymi temperatura bezwzględna, ciśnienie, objętość, liczność materii, masa molowa, masa, gęstość, stężenie molowe oraz koncentracja cząsteczek.



- Równanie stanu gazu doskonałego  $\Leftrightarrow$  równanie opisujące związek między ciśnieniem ( $p$ ), objętością ( $V$ ), temperaturą bezwzględną ( $T$ ) i licznnością materii ( $n$ ) gazu doskonałego.

$$pV = nRT$$

- $R$  – stała gazowa

- Równanie to zapisywane jest także w innych postaciach:

$$pV = \frac{mRT}{\mu}$$

- $m$  – masa gazu
- $\mu$  – masa molowa gazu

$$p = \frac{\rho RT}{\mu}$$

- $\rho$  – gęstość gazu

$$p = c^{\text{mol}} RT$$

- $c^{\text{mol}}$  – stężenie molowe

$$pV = NkT$$

•  $N$  – liczba cząsteczek •  $k$  – stała Boltzmannna

$$p = \tilde{c}kT$$

•  $\tilde{c}$  – koncentracja cząsteczek

• Równanie stanu gazu doskonałego nazywane jest także równaniem Clapeyrona.

**B** Benoît Paul Émile Clapeyron (1799-1864), francuski fizyk i matematyk.

- Proces izochoryczny 156
- Przemiana izochoryczna 157
- Prawo Charlesa 158
- Izochora 159
- Współczynnik kątowy izochory 160

- 
- Proces izochoryczny  $\Leftrightarrow$  proces zachodzący w stałej objętości.

- Przemiana izochoryczna  $\Leftrightarrow$  przemiana ustalonej ilości danego gazu zachodząca w stałej objętości. Pierwsza zasada termodynamiki dla przemiany izochorycznej przyjmuje postać:

$$\Delta U = Q$$

- $\Delta U$  – zmiana energii wewnętrznej
- $Q$  – ciepło

**U** W przemianie izochorycznej zmieniają się temperatura i ciśnienie.

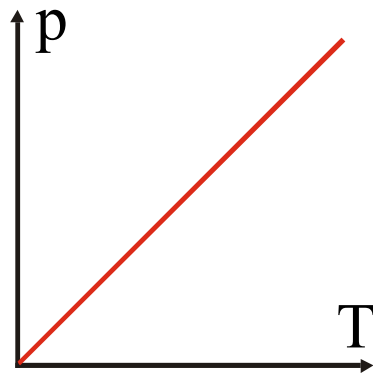
**P** Izochoryczne ogrzewanie gazu powoduje wzrost jego temperatury i ciśnienia, a oziębienie – zmniejszenie.

- Prawo Charlesa  $\Leftrightarrow$  równanie opisujące związek pomiędzy ciśnieniem ( $p$ ) i temperaturą bezwzględną ( $T$ ) w przemianie izochorycznej gazu doskonałego.

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

**B** Jacques Alexandre César Charles (1746-1823), francuski fizyk i fizykochemik.

- Izochora  $\Leftrightarrow$  wykres zależności dwóch parametrów stanu gazu doskonałego, najczęściej ciśnienia ( $p$ ) od temperatury bezwzględnej ( $T$ ), w przemianie izochorycznej.

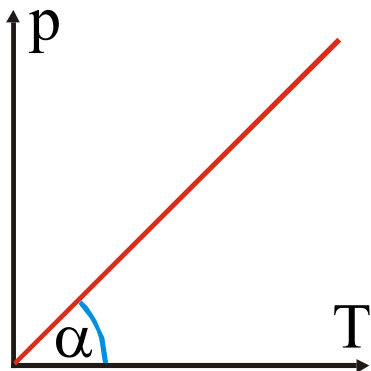


• Izochora

- Współczynnik kątowy izochory  $\Leftrightarrow$  tangens kąta ( $\alpha$ ) nachylenia izochory, jako prostej obrazującej zależność ciśnienia ( $p$ ) od temperatury bezwzględnej ( $T$ ), dla gazu doskonałego o liczności ( $n$ ), liczbie cząsteczek ( $N$ ), masie ( $m$ ), gęstości ( $\rho$ ), stężeniu molowym ( $c^{\text{mol}}$ ), koncentracji cząsteczek ( $\tilde{c}$ ) i masie molowej ( $\mu$ ).

$$\text{tg}\alpha = \frac{nR}{V} = \frac{mR}{\mu V} = \frac{\rho R}{\mu} = c^{\text{mol}} R = \frac{Nk}{V} = \tilde{c}k$$

- $R$  – stała gazowa
- $k$  – stała Boltzmannna



- Kąt nachylenia izochory ( $\alpha$ )



- Proces izobaryczny 162
- Przemiana izobaryczna 163
- Prawo Gay-Lussaca 164
- Izobara 165
- Współczynnik kątowy izobary 166
- Praca w przemianie izobarycznej 167

- 
- Proces izobaryczny  $\Leftrightarrow$  proces zachodzący przy stałym ciśnieniu.

- Przemiana izobaryczna  $\Leftrightarrow$  przemiana ustalonej ilości danego gazu zachodząca przy stałym ciśnieniu. Pierwsza zasada termodynamiki dla przemiany izobarycznej przyjmuje postać:

$$\Delta U = Q + W_z$$

- $\Delta U$  – zmiana energii wewnętrznej
- $Q$  – ciepło
- $W_z$  – praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne

**U** W przemianie izobarycznej zmieniają się temperatura i objętość.

**P** Izobaryczne ogrzewanie gazu powoduje wzrost jego objętości i temperatury.

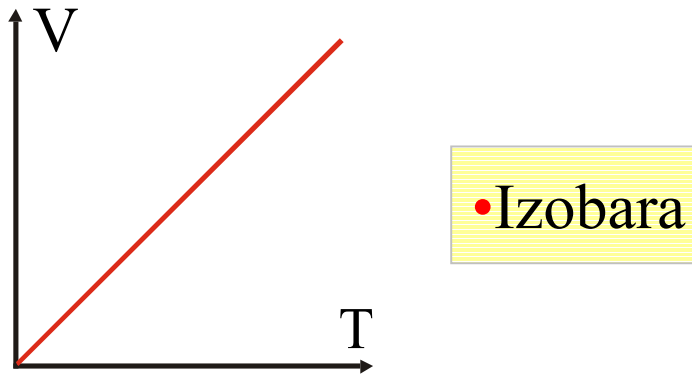
- Prawo Gay-Lussaca  $\Leftrightarrow$  równanie opisujące związek pomiędzy objętością (V) i temperaturą bezwzględną (T) w przemianie izobarycznej gazu doskonałego.

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

**B** Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850), francuski chemik i fizyk.

• Izobara  $\Leftrightarrow$  wykres zależności dwóch parametrów stanu gazu doskonałego, najczęściej objętości ( $V$ ) od temperatury bezwzględnej ( $T$ ), w przemianie izobarycznej.

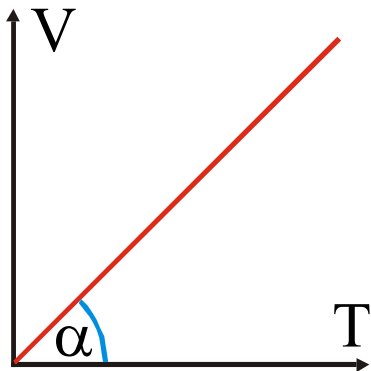
**C** Izobarą nazywa się również linię stałego ciśnienia na mapie.



- Współczynnik kątowy izobary  $\Leftrightarrow$  tangens kąta ( $\alpha$ ) nachylenia izobary, jako prostej obrazującej zależność objętości ( $V$ ) od temperatury bezwzględnej ( $T$ ), dla gazu doskonałego o liczności ( $n$ ), liczbie cząsteczek ( $N$ ), masie ( $m$ ) i masie molowej ( $\mu$ ).

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{nR}{p} = \frac{mR}{\mu p} = \frac{Nk}{p}$$

- $R$  – stała gazowa
- $k$  – stała Boltzmannna

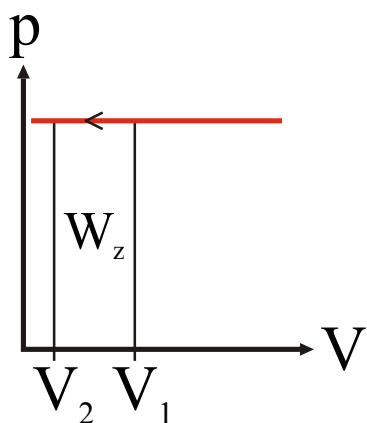


- Kąt nachylenia izobary ( $\alpha$ )

- Praca w przemianie izobarycznej  $\Leftrightarrow$  praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne podczas izobarycznego sprężania lub rozprężania gazu doskonałego.

$$W_z = -p\Delta V$$

- $p$  – ciśnienie gazu
- $\Delta V$  – zmiana objętości



- Bezwzględna wartość pracy objętościowej ( $|W_z|$ ), wykonanej przez siły zewnętrzne w przemianie izobarycznej, jest równa polu powierzchni pod wykresem zależności ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) dla tej przemiany; podczas sprężania gazu doskonałego w przemianie izobarycznej  $W_z > 0$ .

- Proces izotermiczny 169
- Przemiana izotermiczna 170
- Prawo Boyle'a-Mariotte'a 171
- Izoterma 172
- Praca w przemianie izotermicznej 173
- Moduł sprężystości objętościowej 174



- 
- Proces izotermiczny  $\Leftrightarrow$  proces przebiegający w stałej temperaturze.

- Przemiana izotermiczna  $\Leftrightarrow$  przemiana ustalonej ilości danego gazu zachodząca w stałej temperaturze. Pierwsza zasada termodynamiki dla przemiany izotermicznej przyjmuje postać:

$$Q = -W_z$$

- $Q$  – ciepło
- $W_z$  – praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne

**U** W przemianie izotermicznej zmieniają się ciśnienie i objętość.

**P** Izotermiczne ogrzewanie gazu powoduje jego rozprężanie, a oziębianie – sprężanie.

- Prawo Boyle'a-Mariotte'a  $\Leftrightarrow$  równanie opisujące związek pomiędzy ciśnieniem ( $p$ ) i objętością ( $V$ ) w przemianie izotermicznej gazu doskonałego.

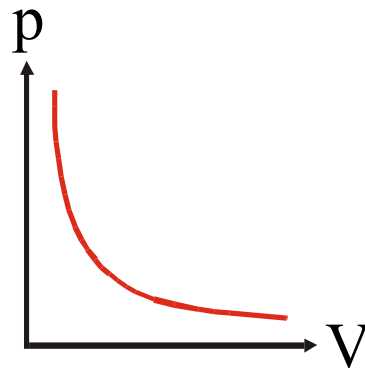
$$pV = \text{const}$$

**B** Robert Boyle (1627-1691), irlandzki chemik i fizyk.

**B** Edmé Mariotte (1620-1684), francuski fizyk.

• Izoterma  $\Leftrightarrow$  wykres zależności dwóch parametrów stanu gazu doskonałego, najczęściej ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ), w przemianie izotermicznej.

**C** Izotermą nazywa się również linię stałej temperatury na mapie.

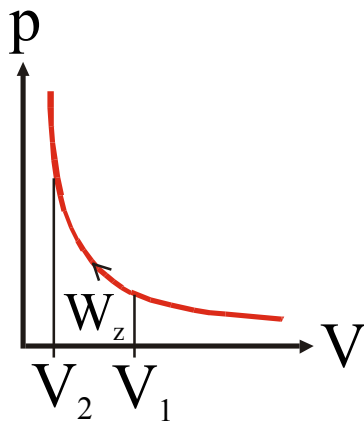


• Izoterma

- Praca w przemianie izotermicznej  $\Leftrightarrow$  praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne podczas izotermicznego sprężania lub rozprężania gazu doskonałego.

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

- $n$  – liczność gazu
- $R$  – stała gazowa
- $T$  – temperatura bezwzględna
- $V_1$  – objętość początkowa
- $V_2$  – objętość końcowa



- Bezwzględna wartość pracy objętościowej ( $|W_z|$ ), wykonanej przez siły zewnętrzne w przemianie izotermicznej, jest równa polu powierzchni pod wykresem zależności ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) dla tej przemiany; podczas sprężania gazu doskonałego w przemianie izotermicznej  $W_z > 0$ .

- Moduł sprężystości objętościowej ( $K$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna będąca stosunkiem ciśnienia ( $p$ ) wywieranego na gaz do względnej zmiany objętości ( $\Delta V/V_0$ ) tego gazu.

$$K = -\frac{p}{\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)}, \quad [K] = \text{Pa}$$

- $\Delta V$  – zmiana objętości
- $V_0$  – objętość początkowa

- Proces adiabatyczny 176
- Przemiana adiabatyczna 177
- Adiabata 178
- Równanie adiabaty Poissona 179
- Praca w przemianie adiabatycznej 180

- 
- Proces adiabatyczny  $\Leftrightarrow$  proces zachodzący w warunkach braku wymiany ciepła między układem a otoczeniem.



- Przemiana adiabatyczna  $\Leftrightarrow$  przemiana ustalonej ilości danego gazu zachodząca w warunkach braku wymiany ciepła między układem a otoczeniem. Przemiana adiabatyczna modeluje szybko przebiegające procesy. Pierwsza zasada termodynamiki dla tej przemiany przyjmuje postać:

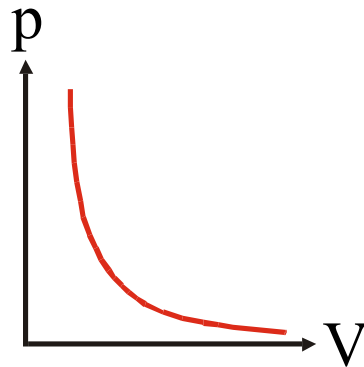
$$\Delta U = W_z$$

- $\Delta U$  – zmiana energii wewnętrznej
- $W_z$  – praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne

**U** W przemianie adiabatycznej ciśnienie, temperatura i objętość zmieniają się równocześnie.

**P** Adiabatyczne rozprężanie gazu powoduje zmniejszenie jego temperatury, a sprężanie – zwiększenie.

- Adiabata  $\Leftrightarrow$  wykres zależności dwóch parametrów stanu gazu doskonałego, najczęściej ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ), w przemianie adiabatycznej.



• Adiabata

- Równanie adiabaty Poissona  $\Leftrightarrow$  równanie opisujące związek pomiędzy ciśnieniem ( $p$ ) i objętością ( $V$ ) w przemianie adiabatycznej gazu doskonałego.

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

$$\kappa = \frac{c_p^{\text{mol}}}{c_v^{\text{mol}}} = 1 + \frac{2}{i}$$

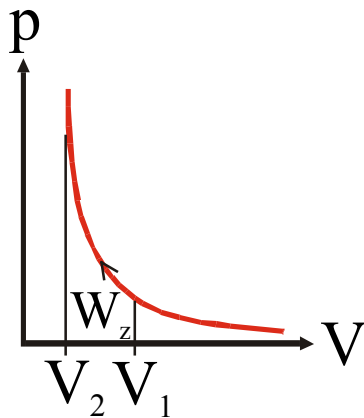
- $\kappa$  – wykładnik adiabaty (współczynnik Poissona)
- $c_p^{\text{mol}}$  – ciepło molowe przy ustalonym ciśnieniu
- $c_v^{\text{mol}}$  – ciepło molowe przy ustalonej objętości
- $i$  – liczba stopni swobody

**B** Siméon-Denis Poisson (1781-1840), francuski matematyk i fizyk teoretyk.

- Praca w przemianie adiabatycznej  $\Leftrightarrow$  praca objętościowa wykonana przez siły zewnętrzne podczas adiabatycznego sprężania lub rozprężania gazu doskonałego.

$$W_z = n c_V^{\text{mol}} \Delta T$$

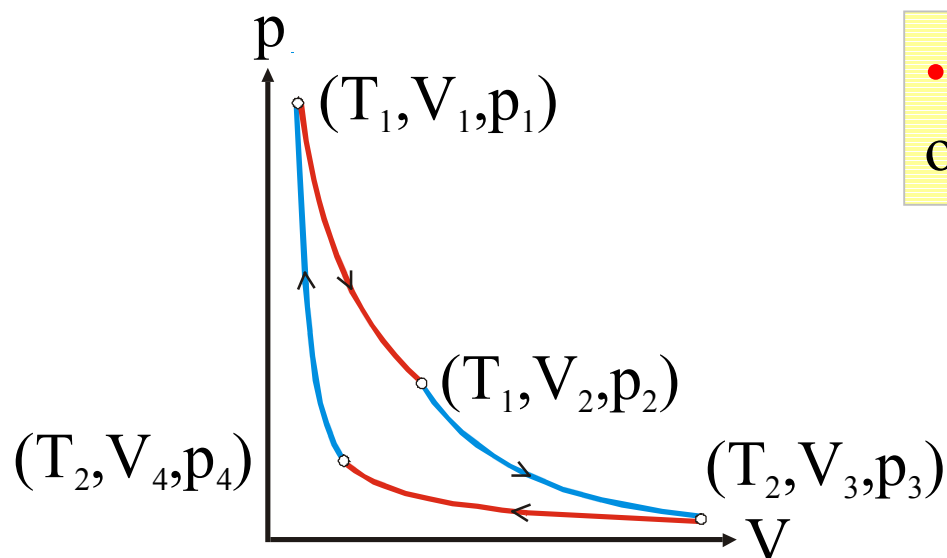
- $\Delta T$  – zmiana temperatury bezwzględnej
- $n$  – liczność gazu
- $c_V^{\text{mol}}$  – ciepło molowe przy ustalonej objętości



- Bezwzględna wartość pracy objętościowej ( $|W_z|$ ), wykonanej przez siły zewnętrzne w przemianie adiabatycznej, jest równa polu powierzchni pod wykresem zależności ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) dla tej przemiany; podczas sprężania gazu doskonałego w przemianie adiabatycznej  $W_z > 0$ .

- Cykl Carnota 182
- Współczynnik sprawności 183
- Sprawność cyklu Carnota 184
- Odwrotny cykl Carnota 185

- Cykl Carnota  $\Leftrightarrow$  cykl będący modelem idealnego silnika cieplnego. Tworzą go cztery przemiany:
  - izotermiczne rozprężanie od stanu  $(T_1, V_1, p_1)$  do stanu  $(T_1, V_2, p_2)$  wskutek pobrania ciepła  $Q_1$  z grzejnika;
  - adiabatyczne rozprężanie od stanu  $(T_1, V_2, p_2)$  do stanu  $(T_2, V_3, p_3)$ ;
  - izotermiczne sprężanie od stanu  $(T_2, V_3, p_3)$  do stanu  $(T_2, V_4, p_4)$  wskutek oddania ciepła  $Q_2$  do chłodnicy;
  - adiabatyczne sprężanie od stanu  $(T_2, V_4, p_4)$  do stanu  $(T_1, V_1, p_1)$



- Wykres zależności ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) w cyklu Carnota

- Współczynnik sprawności ( $\eta$ )  $\Leftrightarrow$  bezwymiarowy współczynnik będący stosunkiem pracy ( $W$ ) wykonanej przez silnik cieplny podczas jednego cyklu do pobranego ciepła ( $Q$ ).

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

- Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że  $\eta < 1$ .

**U** Współczynnik sprawności nazywany jest też sprawnością.

- Sprawność cyklu Carnota  $\Leftrightarrow$  współczynnik sprawności idealnego silnika cieplnego.

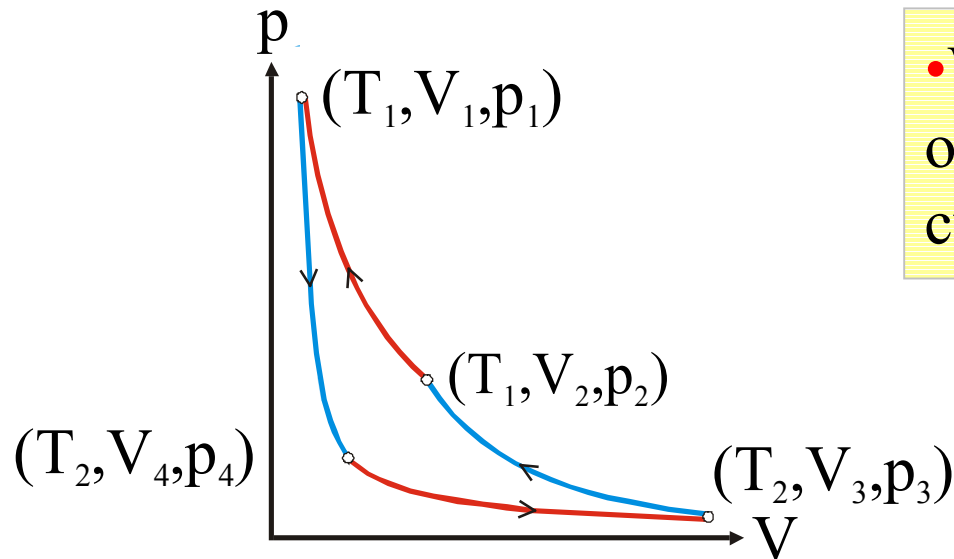
$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

- $Q_1$  – ciepło pobrane z grzejnika
- $Q_2$  – ciepło oddane chłodnicy
- $T_1$  – temperatura bezwzględna grzejnika
- $T_2$  – temperatura bezwzględna chłodnicy

**B** Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), francuski fizyk.



- Odwrotny cykl Carnota  $\Leftrightarrow$  cykl obiegany przeciwnie niż cykl Carnota.
- Odwrotny cykl Carnota jest modelem idealnej lodówki.



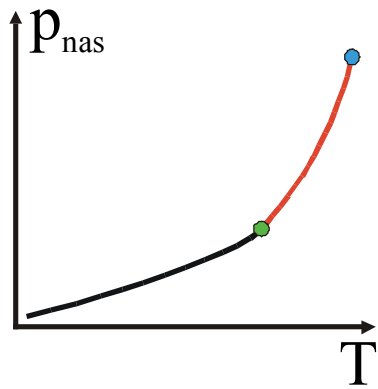
- Wykres zależności ciśnienia (p) od objętości (V) w odwrotnym cyklu Carnota

- Para 187
- Para nasycona 188
- Para nienasycona 189
- Para przesycona 190
- Izotermy gazu rzeczywistego 191
- Temperatura krytyczna 192
- Izoterma krytyczna 193
- Punkt krytyczny 194
- Ciśnienie krytyczne 195
- Gęstość krytyczna 196
- Skraplanie gazu 197
- Równanie van der Waalsa 198
- Wilgotność bezwzględna powietrza 199
- Wilgotność względna powietrza 200

- Para  $\Leftrightarrow$  substancja w stanie lotnym o temperaturze niższej od jej temperatury krytycznej.

• Para nasycona  $\Leftrightarrow$  para będąca w równowadze termodynamicznej z cieczą (lub ciałem stałym), mająca w danej temperaturze maksymalną gęstość i ciśnienie. Gęstość i ciśnienie pary nasyconej rosną wraz ze wzrostem temperatury.

**C** W temperaturze, w której ciśnienie pary nasyconej jest równe ciśnieniu panującemu w cieczy, rozpoczyna się proces wrzenia.



• Wykres zależności ciśnienia pary nasyconej ( $p_{nas}$ ) nad ciałem stałym (czarna linia) i nad cieczą (czerwona linia) od temperatury bezwzględnej ( $T$ ); kolorem zielonym zaznaczono punkt potrójny, a niebieskim – punkt krytyczny.

- 
- Para nienasycona  $\Leftrightarrow$  para mająca w danej temperaturze gęstość i ciśnienie mniejsze niż para nasycona.

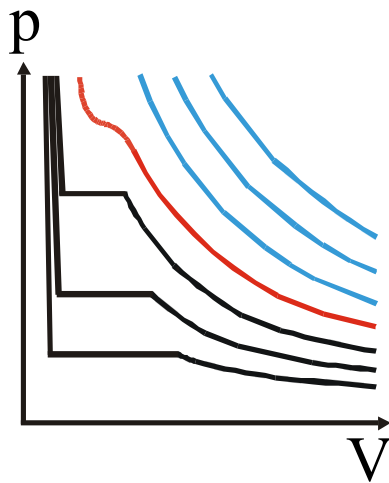
---

• Para przesycona  $\Leftrightarrow$  para mająca w danej temperaturze gęstość i ciśnienie większe niż para nasycona.

**C** Para przesycona wypełniająca komorę Wilsona ulega skropleniu na centrach kondensacji, jakimi stają się zjonizowane cząsteczki.

**B** Charles Thomson Rees Wilson (1869-1959), szkocki fizyk, laureat Nagrody Nobla z fizyki w 1927.

- Izotermy gazu rzeczywistego  $\Leftrightarrow$  izotermy sporządzone doświadczalnie dla danego gazu rzeczywistego, przedstawiające zależność ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) dla różnych ustalonych temperatur. Izotermy położone powyżej izotermy krytycznej są podobne do hiperbol, a położone poniżej składają się z trzech fragmentów, w tym środkowego, będącego odcinkiem prostej, równoległym do osi objętości.



- Izotermy gazu rzeczywistego – linią czerwoną zaznaczono izotermę odpowiadającą temperaturze krytycznej, liniami czarnymi – izotermy odpowiadające temperaturom mniejszym od temperatury krytycznej, liniami niebieskimi – izotermy odpowiadające temperaturom większym od temperatury krytycznej.

- 
- Temperatura krytyczna ( $T_K$ )  $\Leftrightarrow$  temperatura powyżej której dana substancja może znajdować się tylko w stanie gazowym.



- Izoterma krytyczna  $\Leftrightarrow$  izoterma odpowiadająca temperaturze krytycznej, przedstawiająca zależność ciśnienia ( $p$ ) od objętości ( $V$ ) dla gazu rzeczywistego.

• Punkt krytyczny  $\Leftrightarrow$  stan, w którym zanika różnica między gazem i cieczą. Istnienie punktu krytycznego odkrył Andrews w 1869, sporządzając izotermy dla  $\text{CO}_2$ .

**C** Punkt krytyczny jest punktem przegięcia izotermy krytycznej.

**P** W punkcie krytycznym wody

$$p_K = 22,155 \text{ Pa}, T_K = 647,3 \text{ K}, \rho_K = 317,8 \text{ kg/m}^3.$$

**B** Thomas Andrews (1813-1885), irlandzki fizykochemik.

- Ciśnienie krytyczne ( $p_K$ )  $\Leftrightarrow$  ciśnienie danej substancji w jej punkcie krytycznym.

**P** Dla wody  $p_K = 22,155 \text{ Pa}$ .

- Gęstość krytyczna ( $\rho_K$ )  $\Leftrightarrow$  gęstość danej substancji w jej punkcie krytycznym.

**P** Dla wody  $\rho_K = 317,8 \text{ kg/m}^3$ .

- Skraplanie gazu  $\Leftrightarrow$  proces zamiany gazu w ciecz, który można zrealizować poprzez kolejne dwa etapy:
- obniżenie temperatury gazu poniżej temperatury krytycznej,
- izotermiczne sprężenie powstałej pary nienasyconej do stanu pary nasyconej, będącej w równowadze z cieczą.

**H** W 1883 Wróblewski i Olszewski skroplili gazy zawarte w powietrzu, czyli tlen, azot i dwutlenek węgla.

**B** Zygmunt Florenty Wróblewski (1845-1888), polski fizyk.

**B** Karol Stanisław Olszewski (1846-1915), polski fizyko chemik i kriogenik.

- Równanie van der Waalsa  $\Leftrightarrow$  równanie, podane przez van der Waalsa w 1873, opisujące związek między ciśnieniem ( $p$ ), objętością ( $V$ ), temperaturą bezwzględną ( $T$ ) i licznoscią materii ( $n$ ) gazu rzeczywistego.

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

$$a = \frac{27R^2 T_K}{64p_K}$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K}$$

- $a$ ,  $b$  – doświadczalne poprawki uwzględniające dla danego gazu objętość cząsteczek i oddziaływania między nimi
- $R$  – stała gazowa
- $T_K$  – temperatura krytyczna    •  $p_K$  – ciśnienie krytyczne

**B** Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), holenderski fizyk, laureat Nagrody Nobla z fizyki w 1910.

- 
- Wilgotność bezwzględna powietrza  $\Leftrightarrow$  gęstość pary wodnej zawartej w powietrzu.

• Wilgotność względna powietrza  $\Leftrightarrow$  stosunek gęstości pary wodnej zawartej w powietrzu w danej temperaturze do gęstości pary wodnej nasyconej odpowiadającej tej temperaturze, wyrażony w procentach. Wilgotność względna powietrza maleje wraz ze wzrostem temperatury.

**C** W temperaturze  $20 \div 22^{\circ}\text{C}$  najkorzystniejsza wilgotność względna dla organizmu człowieka wynosi  $40 \div 65\%$ .



- Rozszerzalność cieplna 202
- Współczynnik rozszerzalności liniowej 205
- Współczynnik rozszerzalności objętościowej 206

- Rozszerzalność cieplna  $\Leftrightarrow$  zjawisko polegające na zmianie rozmiarów ciała podczas jego ogrzewania, będącej skutkiem wzrostu energii kinetycznej ruchu jego cząsteczek. Przyrost objętości ( $\Delta V$ ) ogrzewanego ciała, którego temperatura bezwzględna wzrosła o ( $\Delta T$ ), przy ustalonym ciśnieniu zewnętrznym wynosi:

$$\Delta V = V_0 \alpha \Delta T$$

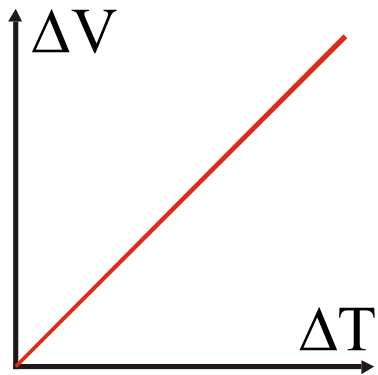
- $V_0$  – objętość początkowa ciała
- $\alpha$  – współczynnik rozszerzalności objętościowej

- Przyrost długości ( $\Delta l$ ) ogrzewanego pręta, wykonanego z ciała stałego, którego temperatura bezwzględna wzrosła o ( $\Delta T$ ), wynosi:

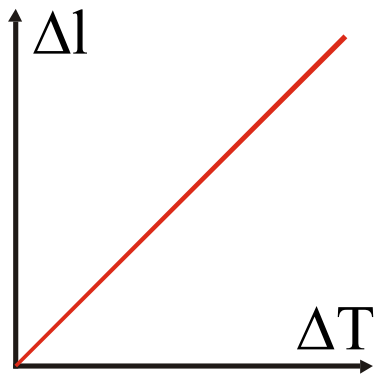
$$\Delta l = l_0 \lambda \Delta T$$

- $l_0$  – długość początkowa pręta
- $\lambda$  – współczynnik rozszerzalności liniowej

- Rozszerzalność cieplna nazywana jest również dylatacją.



- Wykres zależności przyrostu objętości ogrzewanego ciała ( $\Delta V$ ) od przyrostu jego temperatury bezwzględnej ( $\Delta T$ ) przy ustalonym ciśnieniu zewnętrznym



- Wykres zależności przyrostu długości ogrzewanego pręta ( $\Delta l$ ), wykonanego z ciała stałego, od przyrostu jego temperatury bezwzględnej ( $\Delta T$ ) przy ustalonym ciśnieniu zewnętrznym

**U** Rozszerzalność cieplna krystalicznych ciał stałych związana jest z asymetrią krzywej obrazującej zależność energii potencjalnej oddziaływania sąsiednich atomów od odległości między nimi. Wzrost energii kinetycznej drgających atomów powoduje, że średnia odległość między nimi jest coraz większa w stosunku do odległości, której odpowiada minimum energii potencjalnej.

**C** Niektóre ciała wykazują tzw. rozszerzalność anomalną, jak na przykład woda w zakresie temperatur od 0 °C do 4 °C, zmniejszając swoją objętość podczas ogrzewania.

- Współczynnik rozszerzalności liniowej ( $\lambda$ )  $\Leftrightarrow$  współczynnik liczbowo równy względnemu przyrostowi długości pręta, którego temperatura wskutek ogrzewania wzrosła o 1 K.

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}, \quad [\lambda] = \frac{1}{\text{K}}$$

- $\Delta l/l_0$  – względny przyrost długości
- $\Delta T$  – przyrost temperatury bezwzględnej

- Współczynnik rozszerzalności objętościowej ( $\alpha$ )  $\Leftrightarrow$  współczynnik liczbowo równy względnemu przyrostowi objętości ciała, którego temperatura wskutek ogrzewania wzrosła o 1 K.

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T}, \quad [\alpha] = \frac{1}{\text{K}}$$

- $\Delta V/V_0$  – względny przyrost objętości
- $\Delta T$  – przyrost temperatury bezwzględnej
- Dla ciał izotropowych:

$$\alpha = 3 \lambda$$

- $\lambda$  – współczynnik rozszerzalności liniowej

- Prawo Henry'ego 208

- Prawo Henry'ego  $\Leftrightarrow$  prawo stanowiące, że stężenie gazu rozpuszczonego w cieczy w danej temperaturze zależy wprost proporcjonalnie od jego ciśnienia parcjalnego nad cieczą. Rozpuszczalność gazów maleje ze wzrostem temperatury.

**H** Prawo to zostało sformułowane przez Henry'ego w 1803.

**B** William Henry (1775-1836), angielski fizyk i chemik.



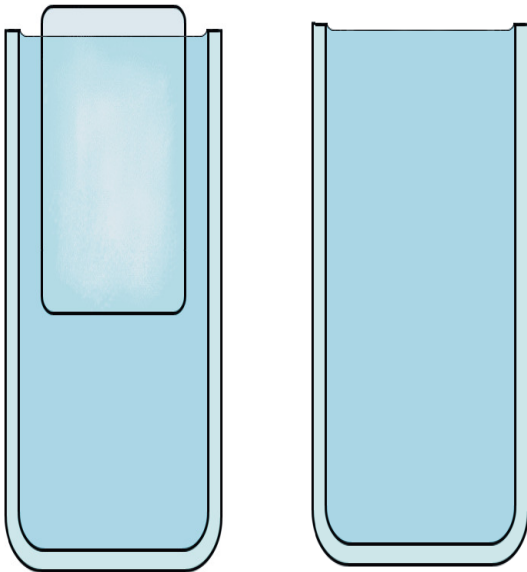
- Stany skupienia 210
- Topnienie 211
- Ciecz przechłodzona 213
- Parowanie 214
- Wrzenie 215
- Ciecz przegrzana 216
- Skraplanie 217
- Punkt rosy 218
- Sublimacja 219
- Krzepnięcie 212
- Resublimacja 220
- Krystalizacja 221
- Ciepło przemiany 222
- Temperatura topnienia (krzepnięcia) 223
- Temperatura wrzenia (skraplania) 225
- Przejścia fazowe pierwszego rodzaju 226
- Przejścia fazowe drugiego rodzaju 227

- Stany skupienia  $\Leftrightarrow$  podstawowe trzy stany makroskopowe, w których mogą znajdować się ciała jednorodne fizycznie i chemicznie. Są nimi stany stały, ciekły i gazowy (lotny). Stan skupienia danego ciała zależy od temperatury i ciśnienia zewnętrznego.

- Topnienie  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia ze stałego w ciekły, zachodząca w stałej temperaturze przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego. Podczas topnienia ciało stałe o początkowej masie ( $m$ ) pobiera ciepło ( $Q$ ).

$$Q = L m$$

- $L$  – ciepło przemiany, zwane ciepłem topnienia



- Po stopieniu bryłki lodu poziom swobodnej powierzchni wody nie ulegnie zmianie.

- Krzepnięcie  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia z ciekłego w stały, zachodząca w stałej temperaturze przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego. Podczas krzepnięcia ciecz o początkowej masie ( $m$ ) oddaje ciepło ( $Q$ ).

$$Q = L m$$

- $L$  – ciepło przemiany, zwane ciepłem krzepnięcia (topnienia)

**U** Ciepło krzepnięcia jest równe ciepłu topnienia.

- 
- Ciecz przechłodzona  $\Leftrightarrow$  ciecz o temperaturze niższej od temperatury krzepnięcia przy ustalonym ciśnieniu zewnętrznym.

- Parowanie  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia z ciekłego w gazowy, zachodząca głównie na powierzchni cieczy w temperaturze niższej od temperatury wrzenia przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego. Szybkość parowania zależy między innymi od pola powierzchni swobodnej cieczy i od jej temperatury. W wyniku parowania obniża się temperatura cieczy.

- Wrzenie  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia z ciekłego w gazowy, zachodząca w całej objętości cieczy, w stałej temperaturze, przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego. Podczas wrzenia ciecz o początkowej masie ( $m$ ) pobiera ciepło ( $Q$ ).

$$Q = L m$$

- $L$  – ciepło przemiany, zwane ciepłem parowania

- 
- Ciecz przegrzana  $\Leftrightarrow$  ciecz o temperaturze wyższej od temperatury wrzenia przy ustalonym ciśnieniu zewnętrznym.



- Skraplanie  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia z gazowego w ciekły, zachodząca w stałej temperaturze (niższej od temperatury krytycznej), przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego. Podczas skraplania gaz o początkowej masie ( $m$ ) oddaje ciepło ( $Q$ ).

$$Q = L m$$

- $L$  – ciepło przemiany, zwane ciepłem skraplania

- Punkt rosy  $\Leftrightarrow$  temperatura, w której para wodna zawarta w powietrzu zaczyna się skraplać.

- Sublimacja  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia ze stałego w gazowy.  
Podczas sublimacji pobierane jest ciepło.

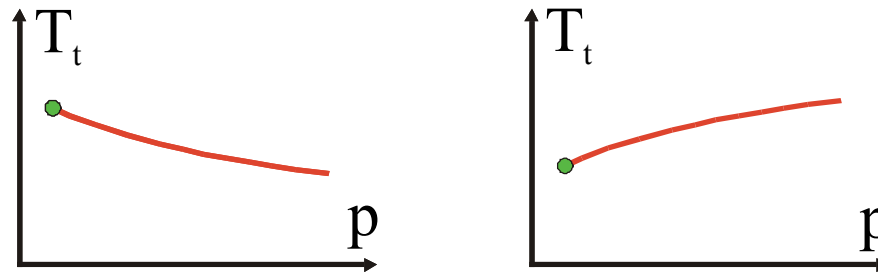
- Resublimacja  $\Leftrightarrow$  zmiana stanu skupienia z gazowego w stały.  
Podczas resublimacji oddawane jest ciepło.

- 
- Krystalizacja  $\Leftrightarrow$  proces tworzenia się kryształów w cieczy, roztworze lub gazie. Podczas krystalizacji wydzielają się ciepło.

- Ciepło przemiany ( $L$ )  $\Leftrightarrow$  wielkość skalarna określona jako stosunek ciepła ( $Q$ ) pobranego (oddanego) przez ciało podczas zmiany stanu skupienia, zachodzącej w stałej temperaturze, do masy ( $m$ ) tego ciała.

$$L = \frac{Q}{m}, \quad [L] = \frac{J}{kg}$$

- Temperatura topnienia (krzepnięcia)  $\Leftrightarrow$  stała temperatura (przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego), w której zachodzi topnienie (krzepnięcie). Wraz ze wzrostem ciśnienia zewnętrznego temperatura topnienia (krzepnięcia)
  - rośnie dla ciał, które w stanie stałym mają większą gęstość niż w stanie ciekłym,
  - maleje dla ciał, które w stanie stałym mają mniejszą gęstość niż w stanie ciekłym.

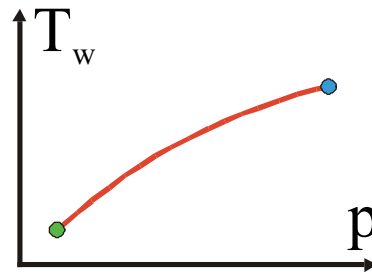


- Wykres zależności temperatury topnienia lodu ( $T_t$ ) od ciśnienia zewnętrznego ( $p$ ); kolorem zielonym zaznaczono punkt potrójny. (Uwaga: współrzędne punktu przecięcia osi układu współrzędnych mają wartości różne od zera.)

- Wykres zależności temperatury topnienia dwutlenku węgla ( $T_t$ ) od ciśnienia zewnętrznego ( $p$ ); kolorem zielonym zaznaczono punkt potrójny. (Uwaga: współrzędne punktu przecięcia osi układu współrzędnych mają wartości różne od zera.)



- Temperatura wrzenia (skraplania)  $\Leftrightarrow$  stała temperatura (przy ustalonej wartości ciśnienia zewnętrznego), w której zachodzi wrzenie (skraplanie). Temperatura wrzenia (skraplania) rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia zewnętrznego.



- Wykres zależności temperatury wrzenia ( $T_w$ ) od ciśnienia zewnętrznego ( $p$ ); kolorem zielonym zaznaczono punkt potrójny, a niebieskim – punkt krytyczny. (Uwaga: współrzędne punktu przecięcia osi układu współrzędnych mają wartości różne od zera.)

- Przejścia fazowe pierwszego rodzaju  $\Leftrightarrow$  zjawiska polegające na skokowych zmianach niektórych wielkości fizycznych ciała jednorodnego chemicznie i fizycznie, podczas których ciało to pobiera lub oddaje ciepło. Przykładami przejść fazowych pierwszego rodzaju są zmiany stanu skupienia.

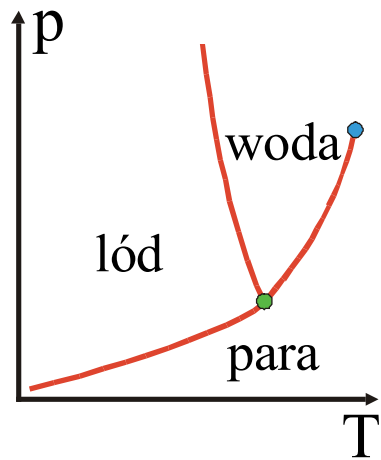
- Przejścia fazowe drugiego rodzaju  $\Leftrightarrow$  zjawiska polegające na skokowych zmianach niektórych wielkości fizycznych ciała jednorodnego chemicznie i fizycznie, podczas których ciało to nie pobiera i nie oddaje ciepła.
- Przykładami przejść fazowych drugiego rodzaju są:
  - nagła utrata lepkości przez ciekły hel  ${}^4_2\text{He}$  poniżej temperatury 2,19 K (nadpłynność),
  - przejście żelaza w temperaturze Curie z ferromagnetyka w paramagnetyk,
  - nagła utrata oporu elektrycznego niektórych metali poniżej temperatury krytycznej (nadprzewodnictwo).

- Wykres stanu (wykres fazowy) 229
- Punkt potrójny 231
- Prawo Raoult'a 232
- Reguła faz Gibbsa 235

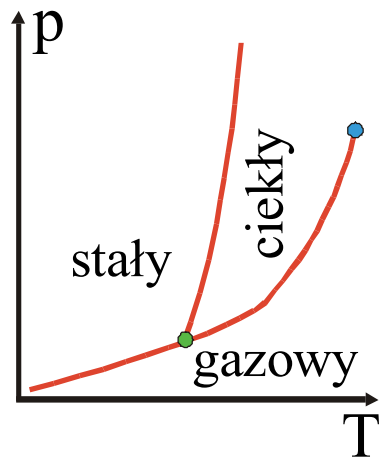
- Wykres stanu (wykres fazowy)  $\Leftrightarrow$  wykres zależności ciśnienia (p) od temperatury (T) sporządzony doświadczalnie dla danej substancji znajdującej się w różnych stanach równowagi.

Wykres ten zawiera

- trzy krzywe równowagi faz: ciało stałe-ciecz, ciało stałe-para oraz ciecz-para,
- dwa charakterystyczne punkty: punkt potrójny oraz punkt krytyczny,
- cztery obszary parametrów dla faz: ciało stałe, ciecz, para oraz gaz.



- Wykres fazowy dla wody; kolorem zielonym zaznaczono punkt potrójny, niebieskim – punkt krytyczny.



- Wykres fazowy dla dwutlenku węgla; kolorem zielonym zaznaczono punkt potrójny, niebieskim – punkt krytyczny.

---

- Punkt potrójny  $\Leftrightarrow$  punkt na wykresie stanu danej substancji, odpowiadający stanowi, w którym znajdują się w równowadze termodynamicznej ciało stałe, ciecz i gaz.

**P** W punkcie potrójnym wody temperatura wynosi  $0,01^{\circ}\text{C} = 273,16$  K, a ciśnienie –  $4,58 \text{ mm Hg} = 611,73 \text{ Pa}$ .

- Prawo Raoula  $\Leftrightarrow$  prawo głośzące, że w danej temperaturze ciśnienie parcjalne ( $p_i$ ) pary nasyconej i-tego składnika nad mieszaniną ciecży jest wprost proporcjonalne do ułamka molowego ( $x_i$ ) tego składnika w mieszaninie.

$$p_i = p_{oi} x_i$$

- $p_{oi}$  – ciśnienie pary nasyconej i-tego czystego składnika

**H** Prawo to sformułował Raoult w 1887.

**U** Prawo Raoula jest słuszne dla roztworów doskonałych (idealnych), których cząsteczki nie oddziałują ze sobą, oraz rozcieńczonych roztworów rzeczywistych.

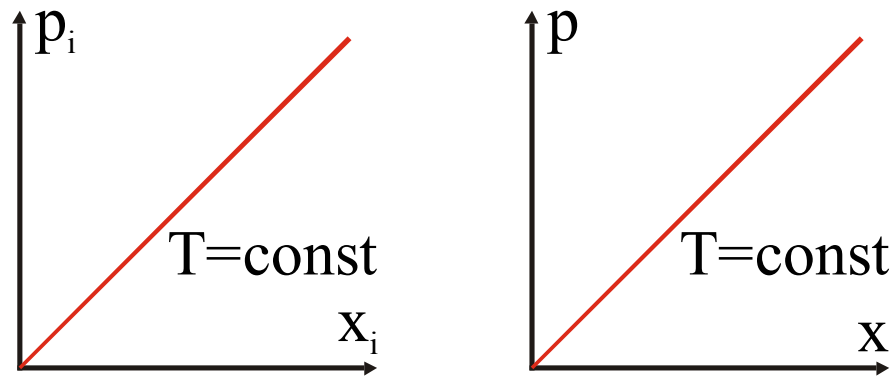
**B** François-Marie Raoult (1830-1901), francuski chemik.



- W przypadku roztworu nielotnych składników prawo Raoula stanowi, że w danej temperaturze ciśnienie ( $p$ ) pary nasyconej rozpuszczalnika nad roztworem jest wprost proporcjonalne do ułamka molowego ( $x$ ) rozpuszczalnika.

$$p = p_0 x$$

- $p_0$  – ciśnienie pary nasyconej czystego rozpuszczalnika



- Wykres zależności ciśnienia parcjnego pary nasyconej i-tego składnika nad mieszaniną cieczy ( $p_i$ ) od ułamka molowego tego składnika ( $x_i$ ) przy ustalonej temperaturze bezwzględnej ( $T$ )

- Wykres zależności ciśnienia pary nasyconej rozpuszczalnika nad roztworem nielotnych składników ( $p$ ) od ułamka molowego rozpuszczalnika ( $x$ ) przy ustalonej temperaturze bezwzględnej ( $T$ )

- Reguła faz Gibbsa  $\Leftrightarrow$  reguła wiążąca liczbę faz ( $f$ ), liczbę składników ( $s$ ) oraz liczbę stopni swobody ( $w$ ) układu znajdującego się w równowadze termodynamicznej, czyli liczbę wielkości intensywnej, których równoczesna zmiana nie wpływa na liczbę faz będących w równowadze.

$$w = s - f + 2$$

**P** Gaz doskonały:  $s = 1$ ,  $f = 1$ ,  $w = 2$ , zmieniać można jednocześnie ciśnienie i temperaturę.

**P** Zmiana stanu skupienia:  $s = 1$ ,  $f = 2$ ,  $w = 1$ , zmieniać można jedynie ciśnienie lub temperaturę.

**P** Punkt potrójny:  $s = 1$ ,  $f = 3$ ,  $w = 0$ , nie można zmienić żadnej wielkości intensywnej.

**B** Josiah Willard Gibbs (1839-1903), amerykański matematyk i fizyk teoretyk.

- Aneroid 237
- Ciśnieniomierz 238
- Dylatometr 239
- Higrometr 240
- Kalorymetr 241
- Kriofor 242
- Kriostat 243
- Naczynie Dewara 244
- Psychrometr 245
- Silnik cieplny 246
- Termometr 247
- Termostat 248

---

- Aneroid  $\Leftrightarrow$  barometr metalowy, przyrząd służący do pomiaru ciśnienia atmosferycznego. Stanowi go szczelnie zamknięta, wypełniona rozrzedzonym powietrzem, metalowa karbowana puszka w postaci miecha, której odkształcenia są mechanicznie sprzężone z ruchem wskazówki.

**H** Aneroid został wynaleziony przez Vidiego w 1844.

**B** Lucien Vidie (1805-1866), francuski wynalazca.

- Ciśnieniomierz  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do pomiaru ciśnienia w gazach, parach i cieczech.

- Dylatometr  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do pomiaru zmiany długości lub objętości badanej próbki ciała stałego lub cieczy, spowodowanej zmianą temperatury. Dzięki tym pomiarom można wyznaczyć współczynniki rozszerzalności liniowej i objętościowej ciał stałych i cieczy.

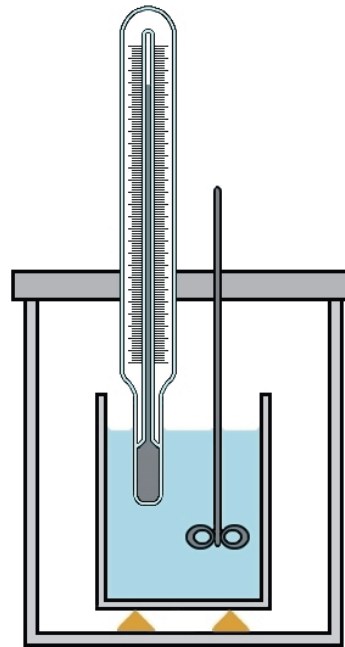
---

- Higrometr  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do pomiaru wilgotności względnej powietrza. Najprostszym higrometrem jest higrometr włosowy. Zbudował go Saussure w 1783, wykorzystując zjawisko zmiany długości włosa ludzkiego spowodowane zmianami wilgotności względnej powietrza.

**B** Horace Bénédict de Saussure (1740-1799), szwajcarski fizyk i geolog.

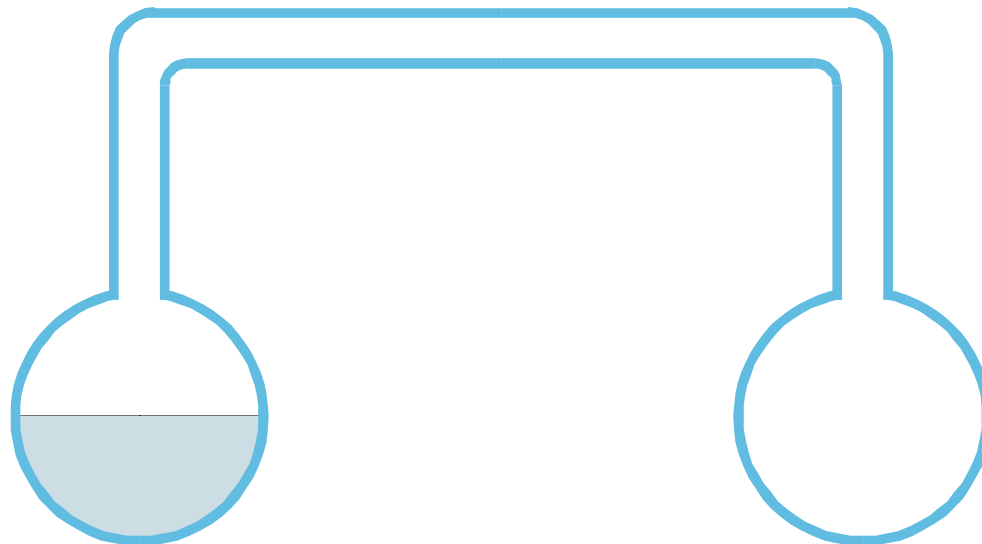


- Kalorymetr  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do pomiarów ciepła, ciepła właściwego ciał stałych i cieczy, ciepła topnienia oraz ciepła parowania. Składa się on z dwóch naczyń (mniejsze w większym) odizolowanych od siebie warstwą powietrza.



- Kalorymetr z termometrem i mieszadłem

- Kriofor  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do demonstracji obniżania się temperatury wody lub innej cieczy podczas jej parowania. Stanowią go dwa naczynia połączone rurką, z których usunięto powietrze. W jednym z naczyń znajduje się woda, a w pozostałej części układu – nasycona para wodna. Po obniżeniu temperatury w naczyniu z parą, co spowoduje jej skraplanie, obniży się również temperatura w drugim naczyniu wskutek wzmożonego parowania, i woda w tym naczyniu zamarźnie.

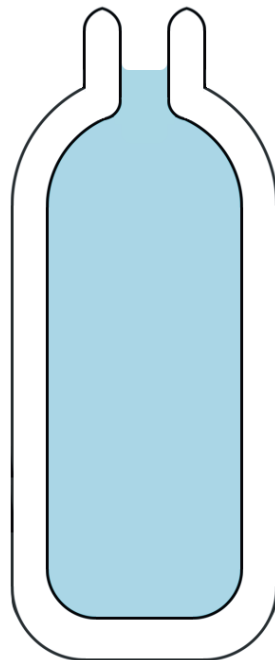


• Kriofor

- 
- Kriostat  $\Leftrightarrow$  urządzenie służące do utrzymywania stałej niskiej temperatury. Można go utworzyć z dwóch naczyń Dewara, wypełniając przestrzeń między nimi ciekłym azotem. W zależności od temperatury, jaką chcemy ustalić, wewnętrzne naczynie należy napęlić ciekłym helem lub wodorem.

- Naczynie Dewara  $\Leftrightarrow$  naczynie o podwójnych posrebrzanych ściankach, pomiędzy których wypompowane jest powietrze, służące głównie do przechowywania cieczy o niskich lub wysokich temperaturach w stosunku do temperatury otoczenia. Naczynie Dewara nazywane jest również termosem.

**B** Sir James Dewar (1842-1923), brytyjski (szkocki) chemik i fizyk.



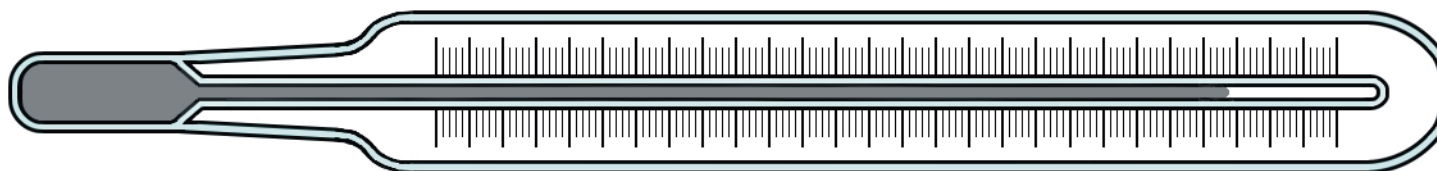
• Naczynie Dewara

- Psychrometr  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do pomiaru wilgotności względnej powietrza, składający się z dwóch identycznych, umieszczonych blisko siebie termometrów. Zbiorniczek jednego termometru jest owinięty higroskopijną tkaniną nasączoną wodą destylowaną. Wilgotność względna powietrza zależy między innymi od różnicy temperatur wskazywanych przez termometr suchy i mokry.

- 
- Silnik cieplny  $\Leftrightarrow$  silnik wykonujący użyteczną pracę objętościową kosztem części pobranego ciepła. Pozostała część ciepła ulega rozproszeniu.

• Termometr  $\Leftrightarrow$  przyrząd służący do pomiaru temperatury. Do konstrukcji termometru można wykorzystać każde zjawisko opisywane przez wielkości zależne jednoznacznie od temperatury, i najlepiej, gdy są to zależności liniowe. Jednym z takich zjawisk jest rozszerzalność cieplna cieczy i gazów.

**U** Termometrami, innymi niż lekarskie, nie należy wstrząsać ani przed pomiarem, ani po pomiarze.



• Termometr lekarski

- Termostat  $\Leftrightarrow$  urządzenie służące do utrzymywania stałej temperatury, z możliwością jej regulacji.





# Wykłady z Fizyki 04



Zbigniew Osiak

**Termodynamika**