15.6. Prędkość dźwięku i biegnące fale dźwiękowe

Fale dźwiękowe są to fale podłużne, które mogą rozchodzić się w ciałach stałych, cieczach i gazach. Prędkość fali dźwiękowej v w ośrodku o module ściśliwości B i gęstości ρ wynosi

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}}.$$

Wzór ten można wyprowadzić bezpośrednio z zasad dynamiki Newtona (dowód pomijamy). Moduł ściśliwości jest właściwością określającą, w jakim stopniu element ośrodka zmienia swoją objętość na skutek zmian wywieranego na niego ciśnienia, czyli siły na jednostkę powierzchni. Jest on zdefiniowany wzorem

$$B = -\frac{\Delta p}{\Delta V / V}, \tag{15.12}$$

gdzie wielkość $\Delta V/V$ oznacza względną zmianę objętości wywołaną przez zmianę ciśnienia Δp. Przyrosty Δp i ΔV mają zawsze przeciwne znaki – gdy wzrasta ciśnienie wywierane na pewien element (Δp jest dodatnie), jego objętość zmniejsza się (ΔV jest ujemne) i na odwrót.

Prędkość dźwięku w ciałach stałych jest większa niż w cieczach, a w cieczach jest większa niż w gazach. Na przykład, prędkość dźwięku w powietrzu w temperaturze 20° C wynosi 343 m / s, w wodzie o takiej samej temperaturze – 1482 m / s, a w stali – 5941 m / s.

Fala dźwiękowa powoduje przemieszczenie podłużne s elementu masy ośrodka, dane wzorem

$$s = s_m \cos(kx - \omega t), \tag{15.13}$$

gdzie s_m oznacza amplitudę przemieszczenia (maksymalne przemieszczenie) względem położenia równowagi, $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = 2\pi\nu$, a λ i ν oznaczają odpowiednio długość fali i częstotliwość fali dźwiękowej. Fala dźwiękowa wytwarza również zmianę ciśnienia ośrodka Δp względem ciśnienia równowagi:

$$\Delta p = \Delta p_m \sin(kx - \omega t), \tag{15.14}$$

przy czym amplituda zmian ciśnienia jest równa

$$\Delta p_m = v\rho\omega s_m.$$

W celu wyprowadzenia wzoru (15.14) skorzystamy ze wzoru (15.12), z którego wynika, że zmiana ciśnienia Δp jest równa

$$\Delta p = -B\frac{\Delta V}{V}.$$

Wielkość V w tym wzorze to objętość warstwy ośrodka (powietrza) dana wzorem

$$V = S\Delta x,$$

gdzie S oznacza pole powierzchni warstwy, a Δx jej grubość. Wielkość ΔV oznacza zmianę objętości, z jaką mamy do czynienia, gdy warstwa jest przemieszczana. Przemieszczenia zewnętrznych powierzchni warstwy nie są takie same – różnią się o wielkość Δs, czyli

$$\Delta V = S\Delta s.$$

Stąd

$$\Delta p = -B\frac{\Delta s}{\Delta x} = -B\frac{\partial s}{\partial x}.$$

Symbol ∂ oznacza pochodną cząstkową, która określa zmianę wartości s wraz ze zmianą wartości x w ustalonej chwili t. Jeżeli potraktujemy czas t jako stałą, to ze wzoru (15.13) otrzymujemy

$$\frac{\partial s}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}[s_m \cos(kx - \omega t)] = -ks_m \sin(kx - \omega t),$$

czyli

$$\Delta p = Bks_m \sin(kx - \omega t).$$

Oznaczając $\Delta p_m = Bks_m$, otrzymujemy wzór (15.14). Ponieważ prędkość dźwięku

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}},$$

więc

$$B = v^2\rho.$$

Zatem

$$\Delta p_m = v^2\rho ks_m = v\rho\omega s_m,$$

bo (zob. p. 15.1) $k = \omega / v$.

15.7. Interferencja fal dźwiękowych

Interferencja dwóch fal dźwiękowych o takiej samej długości fali, docierających do tego samego punktu, ma charakter zależny od różnicy faz ϕ w tym punkcie. Jeżeli fale te zostały wysłane w zgodnej fazie i rozchodziły się w niewiele różniących się kierunkach, to różnica faz ϕ wynosi

$$\phi = \frac{\Delta L}{\lambda}2\pi,$$

gdzie ΔL oznacza różnicę dróg przebytych przez te fale. Wynika to z faktu, że różnica faz równa 2π rad odpowiada jednej długości fali, czyli

$$\frac{\phi}{2\pi} = \frac{\Delta L}{\lambda}.$$

Interferencja całkowicie konstruktywna zachodzi wtedy, gdy różnica faz ϕ jest całkowitą wielokrotnością 2π, czyli gdy

$$\phi = m(2\pi), \quad m = 0, 1, 2, \dots ,$$

co oznacza, że stosunek $\Delta L / \lambda$ spełnia warunek

$$\frac{\Delta L}{\lambda} = 0, 1, 2, \dots .$$

Interferencja całkowicie destruktywna zachodzi wtedy, gdy różnica faz ϕ jest nieparzystą wielokrotnością wielkości π, tzn.

$$\phi = (2m+1)\pi, \quad m = 0, 1, 2, \dots ,$$

co oznacza, że

$$\frac{\Delta L}{\lambda} = 0{,}5, 1{,}5, 2{,}5, \dots .$$

15.8. Natężenie i głośność dźwięku

Natężenie *I* fali dźwiękowej na pewnej powierzchni jest to średnia szybkość w przeliczeniu na jednostkę powierzchni, z jaką fala dostarcza energię do tej powierzchni, czyli

$$I = \frac{P}{S},$$

gdzie *P* oznacza szybkość przenoszenia energii (czyli moc) fali dźwiękowej, a *S* – pole powierzchni odbierającej dźwięk.

Rozważmy cienką warstwę powietrza o grubości *dx*, powierzchni *S* i masie *dm*, drgającą w przód i w tył w wyniku przechodzenia przez nią fali dźwiękowej opisanej równaniem (15.13). Energia kinetyczna dE_k warstwy powietrza wynosi

$$dE_k = \frac{1}{2} dm \cdot v_s^2, \tag{15.15}$$

gdzie v_s oznacza prędkość drgań elementu powietrza, którą można otrzymać ze wzoru (15.13):

$$v_s = \frac{\partial s}{\partial t} = -\omega s_m \sin(kx - \omega t).$$

Korzystając z tego wzoru i uwzględniając, że $dm = \rho S dx$, możemy równanie (15.15) napisać w postaci

$$dE_k = \frac{1}{2} (\rho S dx)(-\omega s_m)^2 \sin^2 (kx - \omega t),$$

skąd

$$\frac{dE_k}{dt} = \frac{1}{2} \rho S v \omega^2 s_m^2 \sin^2 (kx - \omega t),$$

bo $v = dx / dt$. Średnia szybkość przenoszenia energii wynosi zatem

$$\left(\frac{dE_k}{dt} \right)_{sr} = \frac{1}{2} \rho S v \omega^2 s_m^2 [\sin^2 (kx - \omega t)]_{sr} = \frac{1}{4} \rho S \omega^2 s_m^2, \tag{15.16}$$

przy czym wykorzystano tu fakt, że średnia wartość kwadratu funkcji sinus, wzięta po jednym pełnym okresie drgań jest równa 1/2.

Załóżmy, że energia potencjalna jest przenoszona przez falę z taką samą prędkością. Zatem ze wzoru (15.16) wynika, że natężenie I fali, równe średniej szybkości w przeliczeniu na jednostkę powierzchni, z jaką fala przenosi obydwa rodzaje energii, jest równe

$$I = \frac{2(dE_k / dt)_{sr}}{S} = \frac{1}{2}\rho v \omega^2 s_m^2. \tag{15.17}$$

W odległości r od źródła, które wysyła falę dźwiękową o mocy P_{zr} jednakowo we wszystkich kierunkach (czyli izotropowo), natężenie fali dźwiękowej wynosi

$$I = \frac{P_{zr}}{4\pi r^2}.$$

Amplituda przemieszczenia w ludzkim uchu przyjmuje wartości od około 10^{-5} m dla najgłośniejszego dźwięku, jaki jesteśmy w stanie wytrzymać, do około 10^{-11} dla najsłabszego dźwięku. Stosunek tych amplitud wynosi 10^6. Zgodnie ze wzorem (15.17) natężenie dźwięku jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy przemieszczenia, a więc w przypadku ludzkiego ucha stosunek natężeń tych amplitud wynosi 10^{12}. Dlatego do pomiaru głośności dźwięku stosuje się skalę logarytmiczną. Głośność tę określamy jako

$$\beta = (10\ \text{dB}) \log \frac{I}{I_0}.$$

Symbol dB oznacza jednostkę głośności – decybel (= 0,1 bela). Wielkość I_0 w tym wzorze oznacza standardowe natężenie odniesienia ($I_0 = 10^{-12}$ W / m^2), którego wartość jest bliska dolnej granicy słyszalności ludzkiego ucha. Dla $I = I_0$ otrzymujemy $\beta = 0$, co oznacza, że nasz standardowy poziom odniesienia odpowiada zeru decybelom.. Za każdym razem, gdy natężenia dźwięku wzrasta o rząd wielkości, głośność β zwiększa się o 10 dB.

15.9. Zjawisko Dopplera

Zjawisko Dopplera to zmiana częstotliwości fali rejestrowanej przez detektor, gdy detektor lub źródło porusza się względem ośrodka, w którym fala rozchodzi się. Dla fal dźwiękowych częstotliwość fali rejestrowanej przez detektor wynosi

$$\nu' = \nu \frac{v \pm v_D}{v \mp v_S}, \tag{15.18}$$

gdzie ν oznacza częstotliwość fali wysyłanej ze źródła, v_D – prędkość detektora względem ośrodka, v_S – prędkość źródła względem ośrodka, a v oznacza prędkość dźwięku w ośrodku. Znaki dobiera się tak, aby częstotliwość ν' była większa od wielkości ν, gdy źródło i detektor zbliżają się do siebie, a większa od wielkości ν, gdy źródło i detektor oddalają się od siebie.

W przypadku ruchomego detektora i nieruchomego źródła dźwięku ze wzoru (15.18) otrzymujemy

$$\nu' = \nu \frac{v \pm v_D}{v}, \tag{15.19}$$

a w przypadku ruchomego źródła i nieruchomego detektora mamy

$$\nu' = \nu \frac{v}{v \mp v_S}. \tag{15.20}$$

Rozpatrzmy wyprowadzenie wzoru (15.19) w jednym z przypadków (w drugim przypadku wyprowadzenie jest analogiczne, podobnie jak wyprowadzenie obu przypadków wzoru (15.20)). Jeśli źródło dźwięku i detektor są nieruchome, to w czasie t czoła fali przesuną się na odległość vt. Liczba długości fali mieszczących się w odcinku vt jest równa liczbie czół fali napotkanych przez detektor w przedziale czasu t i wynosi vt/λ. Szybkość, z jaką detektor napotyka kolejne czoła fali, czyli rejestrowana częstotliwość ν jest dana wzorem

$$\nu = \frac{vt/\lambda}{t} = \frac{v}{\lambda}.$$

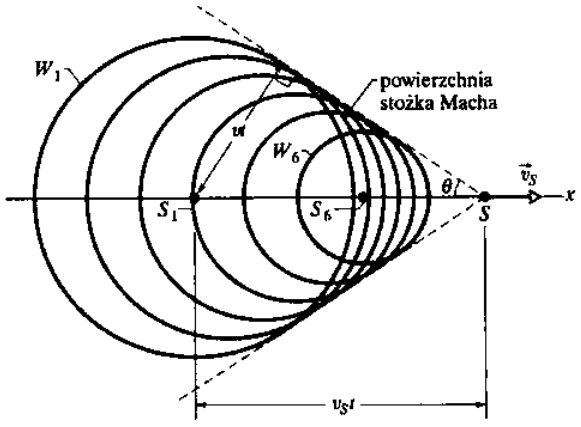
Gdy detektor porusza się w kierunku rozchodzenia się fali, to jeśli w czasie t czoła fali przesuną się w jedną stronę, to detektor przesunie się w stronę przeciwną na odległość $v_D t$. Zatem czoła fali przesuną się względem detektora na odległość równą $vt - (-v_D t) = vt + v_D t$. Liczba długości fali mieszczących się w tym względnym przemieszczeniu jest równa liczbie czół fali napotkanych przez detektor w czasie t i wynosi $(vt + v_D t)/\lambda$. Szybkość, z jaką detektor napotyka kolejne długości fali, odpowiada częstotliwości ν' danej wzorem

$$\nu' = \frac{(vt + v_D t)/\lambda}{t} = \frac{v + v_D}{\lambda} = \frac{v + v_D}{v/\nu} = \nu \frac{v + v_D}{v},$$

gdyż $\lambda = v/\nu$. Otrzymaliśmy zatem wzór (15.19) ze znakiem „+”.

15.10. Prędkości naddźwiękowe

Jeśli prędkość źródła fali dźwiękowej względem ośrodka przekracza prędkość dźwięku w ośrodku, to równanie dla zjawiska Dopplera przestaje obowiązywać. Formalnie z równań (15.18) i (15.20) dla $v_S = v$ otrzymalibyśmy, że obserwowana częstotliwość ν' jest nieskończenie wielka.



Rys. 15.5. Stożek Macha

Czoła fali, które w rzeczywistości rozciągają się na trzy wymiary, tworzą stożek, zwany stożkiem Macha. Na powierzchni tego stożka występuje fala uderzeniowa, gdyż skupienie czół fali powoduje nagły skok lub spadek ciśnienia powietrza, gdy powierzchnia stożka przechodzi przez jakiś punkt. Jeżeli oznaczymy przez θ kąt równy połowie kąta wierzchołka stożka (zob. rys. 15.5), to

$$\sin\theta = \frac{vt}{v_S t} = \frac{v}{v_S},$$

gdzie v_S oznacza prędkość dźwięku. Kąt θ nazywa się kątem Macha, a iloraz v/v_S – liczbą Macha. Iloraz ten określa ile razy prędkość jest większa od prędkości dźwięku.

Zadania

1. Dwóch kibiców piłki nożnej widzi, a chwilę później słyszy kopnięcie piłki na płycie boiska. Dla kibica A opóźnienie wynosi 0,23 s, a dla kibica B – 0,12 s. Linie poprowadzone od kibiców do piłkarza przecinają pod kątem 90°. Podać odległość
   a) kibica A,
   b) kibica B od piłkarza.
   c) Podać odległość między kibicami.
2. Biegnąca w powietrzu fala dźwiękowa jest opisana równaniem

   $$s(x, t) = (6\text{ nm})\cos(kx + (3000\text{ rad / s})t + \phi).$$

   Ile czasu potrzebuje każda cząsteczka powietrza znajdującego się na drodze tej fali, aby jej przemieszczenie zmieniło się z $s = +2$ nm na $s = -2$ nm?
3. Diagnostyka ultradźwiękowa (USG) przy częstotliwości 4,5 Mhz jest wykorzystywana do badania nowotworów w tkankach miękkich.
   a) Jaka jest długość takiej fali dźwiękowej w powietrzu?
   b) Jaka jest długość fali w tkance, jeżeli jej prędkość w tkance wynosi 1500 m / s?
4. Dwie fale dźwiękowe, pochodzące z dwóch różnych źródeł o takiej samej częstotliwości 540 Hz, biegną w tym samym kierunku z prędkością 330 m / s. Źródła drgają w zgodnej fazie. Jaka jest różnica faz tych fal w punkcie odległym od jednego źródła o 4,4 m, a od drugiego o 4,0 m.?
5. Fala dźwiękowa o częstotliwości 300 Hz ma natężenie 1 μW / m^2. Jaka jest amplituda drgań powietrza wywołanych przez tę falę?
6. Poziom głośności pewnego źródła dźwięku wzrósł o 30 dB. O jaki czynnik wzrosły jego:
   a) natężenie,
   b) amplituda zmian ciśnienia?
7. Źródło punktowe emituje izotropowo fale dźwiękowe. Natężenie fal w odległości 2,5 m od źródła wynosi $1{,}91\cdot 10^{-4}$ W / m^2. Zakładając, że energia fal jest zachowana, wyznaczyć moc źródła.
8. Samce żaby ryczącej z Ameryki Północnej (*Rana catesbeiana*) wydają podczas godów donośne dźwięki, przy czym ich źródłem jest bębenek uszny żaby. Przyjmując, że wysyłane przez te żaby dźwięki mają częstotliwość 260 Hz oraz poziom głośności 85 dB, obliczyć amplitudę drgań błony bębenkowej. Gęstość powietrza wynosi 1,21 kg / m^3.

9. Gwizdek wysyłający dźwięk o częstotliwości 540 Hz porusza się po okręgu o promieniu 60 cm z prędkością kątową 15 rad / s. Jaką:
   a) najmniejszą,
   b) największą częstotliwość słyszy obserwator znajdujący się w dużej odległości od środka okręgu i pozostający względem niego w spoczynku?
10. Policjant goni pirata drogowego na prostym odcinku drogi. Obaj poruszają się z prędkością 160 km / h. Policjant, nie mogąc dogonić pirata, włącza syrenę. Prędkość dźwięku w powietrzu wynosi 343 m /s, a częstotliwość źródła dźwięku jest równa 500 Hz. Określić dopplerowskie przesunięcie częstotliwości słyszanej przez pirata.

XVI. TEMPERATURA, CIEPŁO I PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

16.1. Temperatura

Temperatura jest podstawową wielkości układu SI. Jest mierzona za pomocą termometru zawierającego substancję roboczą obdarzoną pewną mierzalną właściwością, jak na przykład długość lub ciśnienie, które zmienia się jednoznacznie, gdy substancja staje się cieplejsza lub zimniejsza.

Gdy termometr i pewne ciało znajdują się w kontakcie cieplnym ze sobą, po pewnym czasie osiągają stan równowagi termodynamicznej. Temperaturę, jaką wtedy wskazuje termometr, uznajemy wówczas za temperaturę ciała. Procedura taka umożliwia przeprowadzenie spójnych i użytecznych pomiarów. Jest ona oparta na zerowej zasadzie termodynamiki: *jeżeli dwa ciała A i B znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej z trzecim ciałem C (np. termometrem), to ciała A i B także znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej ze sobą*.

W układzie SI temperatura jest wyrażana w skali Kelvina, która jest zdefiniowana z wykorzystaniem tzw. punktu potrójnego wody. Jest to punkt, w którym trzy postacie wody – ciecz, ciało stałe (lód) i gaz (para) – mogą współistnieć ze sobą w równowadze termicznej dla jednej wartości ciśnienia i temperatury. Inne temperatury można zmierzyć termometrem gazowym o stałej objętości, w którym próbka gazu jest utrzymywana w stałej objętości, dzięki czemu jej ciśnienie jest proporcjonalne do temperatury. Temperaturę mierzoną termometrem gazowym definiujemy następująco:

$$T = (273{,}16\ \mathrm{K})\left(\lim_{\text{ilość gazu}\to 0}\frac{p}{p_3}\right),$$

gdzie T oznacza temperaturę w kelwinach, a p_3 i p – odpowiednio ciśnienie gazu w temperaturze punktu potrójnego wody (273,16 K) i w temperaturze mierzonej.

Chociaż w układzie SI używa się skali Kelvina, to w większości krajów świata w zastosowaniach codziennych do pomiaru temperatury wykorzystuje się skalę Celsjusza, a w Stanach Zjednoczonych – skalę Fahrenheita. Temperatura w skali Celsjusza jest zdefiniowana wzorem

$$T_C = (T - 273{,}15)^\circ\,\mathrm{C},$$

gdzie T oznacza temperaturę wyrażoną w kelwinach. Temperaturę w skali Faranheita definiujemy jako

$$T_F = \left(\frac{9}{5}T_C + 32\right)^\circ\,\mathrm{F}.$$

16.2. Rozszerzalność cieplna i pochłanianie ciepła

Wszystkie ciała zmieniają swoje rozmiary wraz ze zmianami temperatury. Jeżeli temperatura zmienia się o wielkość ΔT, to dowolny liniowy wymiar L ciała stałego zmienia się o wartość ΔL daną wzorem

$$\Delta L = L\alpha\Delta T,$$

gdzie α oznacza współczynnik rozszerzalności liniowej.

Zmiana objętości ΔV ciała stałego lub cieczy o objętości V pod wpływem zmiany temperatury ΔT jest równa

$$\Delta V = V\beta\Delta T,$$

gdzie $\beta = 3\alpha$ oznacza współczynnik rozszerzalności objętościowej.

Ciepło jest energią przekazywaną między układem i jego otoczeniem na skutek istniejącej między nimi różnicy temperatur. Ciepło jest wyrażone w dżulach (J), kaloriach (cal) lub kilokaloriach (kcal), przy czym

$$1\ \text{cal} = 4{,}1868\ \text{J}.$$

Jeżeli ciało pochłonie ciepło Q, to zmiana jego temperatury $T_{konc} - T_{pocz}$ jest powiązane z wartością Q wzorem

$$Q = C(T_{konc} - T_{pocz}),$$

gdzie C oznacza pojemność cieplną ciała. Jeśli ciało ma masę m, to zależność tę można zapisać w postaci

$$Q = mc(T_{konc} - T_{pocz}),$$

gdzie c oznacza ciepło właściwe substancji, z której jest zbudowane ciało.

W wielu przypadkach jest najwygodniej wyrażać ilość substancji w molach, gdzie

$$1\ \text{mol} = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{jednostek elementarnych},$$

atomów dla pierwiastków lub cząsteczek dla związków chemicznych, dowolnej substancji. Jeżeli ilość substancji podajemy w molach, to jej ciepło właściwe także musi odnosić się do jednego mola (a nie do jednostkowej masy). W takim przypadku mówimy o *molowym cieple właściwym*. Molowe ciepło właściwe substancji jest więc pojemnością cieplną jednego mola substancji, czyli $6{,}02 \cdot 10^{23}$ jej jednostek elementarnych.

Gdy substancja pochłonie ciepło, to może zmienić się jej stan skupienia (na przykład ciało stałe może stać się cieczą, a ciecz – gazem). Ilość ciepła niezbędna do zmiany stanu skupienia przez jednostkową masę substancji (bez zmiany jej temperatury) nazywa się ciepłem przemiany i oznacza c_{przem}. Mamy zatem

$$Q = c_{przem} m.$$

Jeżeli przemiana zachodzi między cieczą i gazem (w takim przypadku substancja musi pochłaniać ciepło), ciepło przemiany jest nazywane ciepłem parowania c_{par}, a gdy przemiana zachodzi między ciałem stałym i cieczą lub między cieczą i ciałem stałym (substancja oddaje ciepło), to ciepło przemiany nazywa się ciepłem topnienia c_{top}. Dla wody wrzącej pod ciśnieniem normalnym mamy

$$c_{par} = 539\ \text{cal/g} = 40{,}7\ \text{kJ/mol} = 2256\ \text{kJ/kg},$$

a dla wody krzepnącej pod ciśnieniem normalnym jest

$$c_{top} = 79{,}5 \text{ cal / g} = 6{,}01 \text{ kJ / mol} = 333 \text{ kJ / kg}.$$

16.3. Pierwsza zasada termodynamiki

Gaz może wymieniać energię z otoczeniem, wykonując pracę. Pracę wykonaną przez gaz, który zwiększa lub zmniejsza swą objętość od V_{pocz} do V_{konc} można obliczyć ze wzoru

$$W = \int dW = \int \vec{F} \cdot d\vec{s} = \int pSds = \int_{V_{pocz}}^{V_{konc}} pdV,$$

gdzie $\vec{F}$ oznacza siłę powodującą przemieszczenie $d\vec{s}$, p – ciśnienie, a S – powierzchnię oddziaływania siły (siła $\vec{F}$ ma wartość pS). Całkowanie jest niezbędne, gdyż ciśnienie gazu w procesie może zmieniać się wraz ze zmianą objętości.

W przypadku układu, który jest poddawany przemianie od stanu początkowego do stanu końcowego, ilość wykonywanej pracy W i pobieranego ciepła Q zależą od rodzaju przemiany. Okazuje się, że różnica $Q - W$ jest dla wszystkich procesów jednakowa. Jej wartość zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu, ale nie zależy od sposobu przeprowadzenia układu między tymi stanami. Różnica $Q - W$ odpowiada zmianie pewnej wielkości opisującej układ, którą nazywamy *energią wewnętrzną* E_w i zapisujemy

$$\Delta E_w = E_{w,\,konc} - E_{w,\,pocz} = Q - W. \tag{16.1}$$

Równanie to wyraża *pierwszą zasadę termodynamiki*. Jeżeli układ termodynamiczny ulega nieznacznej przemianie, to pierwszą zasadę termodynamiki zapisujemy w postaci

$$dE_w = dQ - dW.$$

Słownie wyrażamy ją następująco: energia wewnętrzna układu E_w wzrasta, jeśli układ pobiera energię w postaci ciepła Q, a maleje, gdy wykonuje on pracę W.

Dotychczas terminu *praca* i symbolu W używaliśmy, gdy praca była wykonywana nad układem. Teraz mówimy o pracy wykonanej przez układ. Jeśli mówimy o pracy wykonanej nad układem, to równanie (16.1) należy zapisać w postaci

$$\Delta E_w = Q + W_{nad}.$$

Wynika z tego, że energia wewnętrzna układu rośnie, gdy pobiera on ciepło lub jest wykonywana nad nim praca dodatnia, a maleje, jeżeli układ oddaje ciepło lub praca wykonywana nad nim jest ujemna.

W poniższej tabeli 16.1 streszczono cztery różne procesy termodynamiczne, których opis podajemy poniżej.

1. ***Przemiana adiabatyczna***. Przemianę nazywamy adiabatyczną, jeżeli zachodzi ona gwałtownie lub układ jest tak dobrze izolowany, że nie wymienia energii w postaci ciepła z otoczeniem. Jeżeli do pierwszej zasady termodynamiki (równanie (16.1)) podstawimy $Q = 0$, to otrzymujemy

$$\Delta E_w = -W,$$

Tabela 16.1. Pierwsza zasada termodynamiki: cztery przypadki szczególne

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

skąd wynika, że jeżeli praca jest wykonywana przez układ, czyli wartość W jest dodatnia, to jego energia wewnętrzna maleje o wartość wykonanej pracy. Odwrotnie, gdy praca jest wykonywana nad układem, czyli wartość W jest ujemna, to energia wewnętrzna układu wzrasta o wartość pracy.

2. ***Przemiana przy stałej objętości***. Jeżeli objętość układu (na przykład gazu) jest stała, oznacza to, że nie wykonuje on żadnej pracy. Podstawiając do równania (16.1) wartość $W = 0$, otrzymujemy
$$\Delta E_w = Q.$$
Jeśli zatem ciepło jest pobierane przez układ, czyli wartość Q jest dodatnia, to energia wewnętrzna układu wzrasta. Odwrotnie, gdy w wyniku procesu układ oddaje ciepło, czyli wartość Q jest ujemna, to energia wewnętrzna układu maleje.
3. ***Proces cykliczny.*** W procesie cyklicznym układ, wymieniając ciepło i wykonując pracę, powraca do stanu początkowego. W takim przypadku żadna z wielkości opisujących stan układu, w tym energia wewnętrzna, nie ulega zmianie. Jeśli do równania (16.1) uwzględnimy, że $\Delta E_w = 0$, to otrzymamy
$$Q = W.$$
Oznacza to, że wypadkowa praca wykonana przez układ musi być równa energii pobranej z otoczenia w postaci ciepła.
4. ***Rozprężenie swobodne.*** Jest to przemiana adiabatyczna, w której układ nie wymienia ciepła z otoczeniem i jednocześnie nie wykonuje pracy. Z warunku $Q = W = 0$ i z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że wówczas
$$\Delta E_w = 0.$$

16.4. Mechanizmy przekazywania ciepła

Wyróżniamy trzy mechanizmy odpowiedzialne za przepływ ciepła: przewodnictwo, konwekcję i promieniowanie.

Przewodnictwo cieplne można wyjaśnić na przykładzie metalowego pogrzebacza, którego jeden koniec włożono w palenisko. Po pewnym czasie jego rączka stanie się gorąca. Dzieje się tak dlatego, że amplituda drgań atomów i elektronów w metalu włożonym w ogień jest znaczna ze względu na wysoką temperaturę. Związana ze zwiększoną amplitudą drgań energia jest przekazywana wzdłuż pogrzebacza dzięki zderzeniom sąsiednich atomów.

Załóżmy, że mamy płytkę o grubości L, której przeciwległe ścianki o polu powierzchni S są utrzymywane w temperaturach T_G i T_Z przez dwa zbiorniki cieplne – gorący i zimny. Niech Q oznacza energię przenoszoną w postaci ciepła przez płytkę od powierzchni gorącej do zimnej w czasie t. Doświadczenie pokazuje, że strumień ciepła P_{przew}, czyli ilość energii przepływającej w jednostce czasu, wynosi

$$P_{przew} = \frac{Q}{t} = kS\frac{T_G - T_Z}{L}, \tag{16.2}$$

gdzie współczynnik k nazywa się przewodnością cieplną materiału, z którego wykonano płytkę. Dobrymi przewodnikami ciepła są materiały, przez które łatwo na drodze przewodnictwa cieplnego przedostaje się energia. Dla materiałów takich wartość współczynnika k jest duża (np. dla miedzi ma on wartość 401 W/(m · K), dla srebra – 428, a dla szkła okiennego – 1,0, podczas gdy dla suchego powietrza tylko 0,026). W przypadku płytki wielowarstwowej o grubościach warstw L_i i współczynnikach przewodności cieplnej k_i wzór (16.2) uogólnia się do postaci

$$P_{przew} = \frac{S(T_G - T_Z)}{\sum (L_i / k_i)}.$$

Jeżeli chcemy dobrze ocieplić dom lub sprawić, aby puszka coli jak najdłużej pozostała zimna, należy użyć materiałów, które są złymi przewodnikami ciepła. Użyteczne jest tu pojęcie oporu cieplnego R, który dla płytki o grubości L i polu powierzchni S jest zdefiniowany wzorem

$$R = \frac{L}{kS}.$$

Im mniejsza wartość przewodności cieplnej właściwej materiału, z którego wykonano płytkę, tym większy jest opór cieplny płytki.

Konwekcja to transport energii, który następuje wtedy, gdy płyn (powietrze, woda) znajduje się w kontakcie z ciałem o wyższej temperaturze. Ta część płynu, która bezpośrednio przylega do gorącego ciała, ogrzewa się i zwiększa swoją objętość, co powoduje spadek jej gęstości. Ponieważ jest ona teraz lżejsza niż otaczające ją chłodniejsze warstwy, zaczyna się poruszać w górę dzięki sile wyporu. Dobrym przykładem jest płomień świecy lub zapałki, przy którym można zauważyć, że energia termiczna jest przenoszona w górę.

Trzeci mechanizm wymiany energii w postaci ciepła przebiega za pośrednictwem fal elektromagnetycznych. Moc promieniowania cieplnego P_{prom} ciała jest dana równaniem

$$P_{prom} = \sigma\varepsilon ST^4,$$

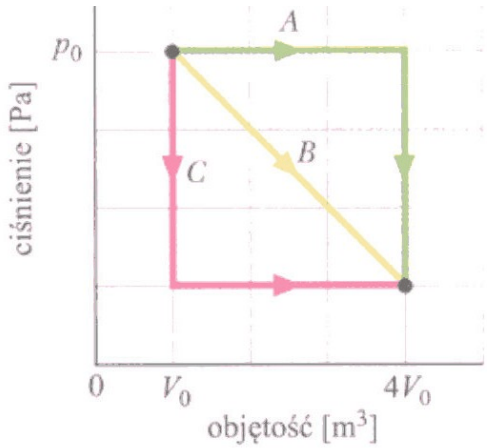
gdzie $\sigma = 5{,}6704 \cdot 10^{-8}$ W/(m^2 · K^4) oznacza tzw. stałą Stefana-Boltzmanna, ε – zdolność emisyjną powierzchni ciała, S – pole przekroju ciała, a T – jego temperaturę bezwzględną. Z kolei moc P_{abs} absorbowana przez ciało z otoczenia w wyniku promieniowania cieplnego zależy od temperatury otoczenia wyrażonej w kelwinach:

$$P_{abs} = \sigma\varepsilon ST_{otocz}^4.$$

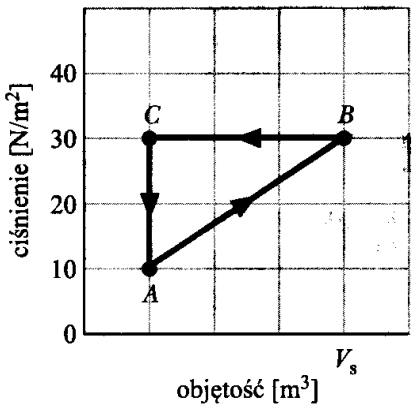
Ciało doskonale czarne o zdolności emisyjnej ε równej 1 pochłania całą energię padającego nań promieniowania (nie odbija go ani nie rozprasza).

Zadania

1. Załóżmy, że temperatura gazu w punkcie wrzenia wody jest równa 373,15 K. Ile wynosi graniczna wartość stosunku ciśnień gazu w temperaturze wrzenia wody i w temperaturze punktu potrójnego wody przy założeniu, że w obydwu temperaturach gaz zajmuje identyczną objętość?
2. Dla jakiej temperatury w skali Fahrenheita wskazanie termometru jest
   a) dwa razy większe,
   b) dwa razy mniejsze niż w skali Celsjusza?
3. Okrągły otwór w płytce aluminiowej w temperaturze 0°C ma średnicę 2,725 cm. Jaka będzie jego średnica, jeżeli płytka zostanie ogrzana do 100°C?
4. Ile wynosi objętość kuli ołowianej w temperaturze 30°C, jeżeli w temperaturze 60°C ma ona objętość 50 cm^3?
5. Obliczyć, jak zmieni się objętość wykonanej z glinu kuli o początkowym promieniu 10 cm po ogrzaniu jej od temperatury 0°C do 100°C.
6. Niewielka grzałka elektryczna podgrzewa 100 g wody na filiżankę kawy. Na grzałce widnieje napis „200 W", co oznacza, że zamienia ona energię elektryczną w ciepło z taką szybkością. Obliczyć, jak długo potrwa podgrzanie podanej ilości wody od 23°C do 100°C, jeżeli zaniedba się straty ciepła.
7. Pewien dietetyk zachęca swoich pacjentów, aby pili wodę o temperaturze krzepnięcia. Według jego teorii organizm zużywa tłuszcz, aby ogrzać wodę od 0°C do temperatury ciała, czyli 37°C. Ile takiej wody trzeba wypić, aby „spalić" 454 g tłuszczu, zakładając, że wymaga to dostarczenia wody o temperaturze krzepnięcia 3500 kcal ciepła? Przyjąć, że gęstość wody wynosi 1 g / cm^3.
8. Obliczyć minimalną energię (w dżulach) potrzebną do całkowitego stopienia 130 g srebra o temperaturze początkowej 15°C.
9. Próbka gazu uległa przemianie (rys. 15.6) od stanu początkowego, w którym pod ciśnieniem p_0 zajmowała objętość V_0 do stanu końcowego, w którym pod ciśnieniem $p_0/4$ zajmuje objętość $4V_0$. Załóżmy, że $V_0 = 1\ m^3$ i $p_0 = 40$ Pa. Jaką pracę wykona gaz poddany przemianie
   a) A,
   b) B,
   c) C?
10. Gaz w zamkniętej komorze został poddany przemianie cyklicznej przedstawionej na wykresie z rys. 15.7. Skala osi poziomej jest wyznaczona przez wartość $V_s = 4\ m^3$. Obliczyć wypadkową energię dostarczoną w postaci ciepła do układu w całym cyklu.



Rys. 16.1. Zadanie 9



Rys. 16.2. Zadanie 10

XVII. KINETYCZNA TEORIA GAZÓW

17.1. Liczba Avogadra

Kinetyczna teoria gazów wiąże właściwości makroskopowe gazu (na przykład ciśnienie i temperaturę) z właściwościami mikroskopowymi cząsteczek gazu (na przykład z ich prędkością i energią kinetyczną).

Gdy zajmujemy się cząsteczkami, wygodnie jest wyrażać wielkość próbki w molach. Jeden mol to liczba atomów w próbce ^{12}C o masie 12 g. Na drodze doświadczalnej stwierdzono, że jeden mol substancji zawiera N_A jej elementarnych jednostek (atomów lub cząsteczek), gdzie liczba

$$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

jest nazywana liczbą Avogadra. Liczba moli n w próbce dowolnej substancji jest równa ilorazowi liczby cząsteczek N w tej próbce i liczby cząsteczek w jej 1 molu N_A:

$$n = \frac{N}{N_A}.$$

Liczbę moli n w próbce można wyznaczyć, znając masę próbki M_{pr} i jej tzw. masę molową M (masę 1 mola) lub masę cząsteczkową m (masę jednej cząsteczki):

$$n = \frac{M_{pr}}{M} = \frac{M_{pr}}{mN_A},$$

przy czym skorzystaliśmy tu z faktu, że masa jednego mola M jest iloczynem masy jednej cząsteczki m i liczby cząsteczek w jej 1 molu, tj.

$$M = mN_A.$$

17.2. Gazy doskonałe

Gaz doskonały to gaz, którego ciśnienie p, objętość V i temperaturę T wiąże zależność

$$pV = nRT, \tag{17.1}$$

gdzie n oznacza liczbę moli gazu, a wielkość R, nazywana *stałą gazową*, ma tę samą wartość dla wszystkich gazów

$$R = 8{,}31\,\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}.$$

Równanie (17.1) zapisuje się zwykle w innej postaci, wprowadzając *stałą Bolzmanna*

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}31\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}}{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}.$$

Wówczas $R = kN_A$, a ponieważ $n = N/N_A$, więc $nR = Nk$. Podstawiając tę zależność do równania (17.1) mamy

$$pV = NkT. \tag{17.2}$$

Należy zwrócić uwagę, że w równaniu (17.1) występuje liczba moli n, a w równaniu (17.2) występuje liczba cząsteczek N.

Załóżmy, że gaz rozszerza się od początkowej objętości V_{pocz} do objętości końcowej V_{konc} w stałej temperaturze T. Taki proces nazywa się *rozprężaniem izotermicznym* (przemiana odwrotna to *sprężanie izotermiczne*). Zmianę ciśnienia w zależności od objętości gazu w układzie n moli gazu doskonałego opisuje równanie

$$p = nRT\frac{1}{V}. \tag{17.3}$$

Aby obliczyć pracę wykonaną przez gaz doskonały w procesie rozprężania izotermicznego, korzystamy ze wzoru

$$W = \int_{V_{pocz}}^{V_{konc}} p\,dV.$$

Jest to ogólne wyrażenie na pracę wykonaną przez gaz zmieniający swą objętość. Podstawiając do tej zależności wielkość p ze wzoru (17.3) mamy

$$W = \int_{V_{pocz}}^{V_{konc}} \frac{nRT}{V}\,dV = nRT \int_{V_{pocz}}^{V_{konc}} \frac{dV}{V} = nrT(\ln V)\Big|_{V_{pocz}}^{V_{konc}}.$$

Korzystając z faktu, że $\ln a - \ln b = \ln(a/b)$, mamy ostatecznie

$$W = nRT \ln \frac{V_{konc}}{V_{pocz}}. \tag{17.4}$$

W przypadku rozprężania objętość V_{konc} jest większa od V_{pocz}, a więc iloraz V_{konc}/V_{pocz} w równaniu (17.4) jest większy od jedności. Ponieważ logarytm naturalny liczby większej od 1 jest dodatni, więc praca wykonana przez gaz doskonały w wyniku rozprężania izotermicznego jest dodatnia. W przypadku sprężania izotermicznego wykonana praca jest ujemna (bo wspomniany iloraz jest mniejszy od jedności, co powoduje, że logarytm naturalny jest ujemny).

17.3. Ciśnienie, temperatura i prędkość średnia kwadratowa

Zamknięte w zbiorniku cząsteczki gazu poruszają się we wszystkich kierunkach z różnymi prędkościami, zderzając się ze sobą i odbijając od ścianek. Rozważmy zbiornik w kształcie sześcianu o boku L oraz tylko sprężyste zderzenia z jego ściankami. Weźmy pod uwagę jedną cząsteczkę poruszającą się w kierunku osi x. W wyniku zderzenia ze ścianką zmiana pędu tej cząsteczki wynosi

$$\Delta p_x = (-mv_x) - mv_x = -2mv_x .$$

Pomiędzy kolejnymi zderzeniami z tą samą ścianką upływa czas Δt. Czas ten jest potrzebny na przebycie drogi do przeciwległej ścianki i z powrotem, a więc jest równy $2L / v_x$. Średnia szybkość z jaką rozważana cząstka przekazuje pęd jednej ściance zbiornika, jest więc równa

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L / v_x} = \frac{mv_x^2}{L}.$$

Z drugiej zasady dynamiki Newtona wiemy, że szybkość przekazywania pędu ściance to siła działająca na tę ściankę. Aby obliczyć wypadkową siłę działającą na ściankę, musimy zsumować wkłady pochodzące od wszystkich uderzających w nią cząsteczek, dopuszczając możliwość, że każda z nich ma inną prędkość. Dzieląc wartość siły wypadkowej F_x przez pole powierzchni ścianki wynoszące L^2, otrzymamy ciśnienie p wywierane na tę ściankę, czyli

$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{mv_{x1}^2 / L + mv_{x2}^2 / L + \ldots + mv_{xN}^2 / L}{L^2} = \frac{m}{L^3}(mv_{x1}^2 + mv_{x2}^2 + \ldots + mv_{xN}^2),$$

gdzie N oznacza liczbę cząsteczek. Ponieważ $N = nN_A$ (n oznacza liczbę moli), więc w nawiasie jest nN_A składników. Jeśli każdą prędkości zastąpimy średnią prędkością w kierunku osi x, to otrzymamy

$$p = \frac{nmN_A}{L^3}(v_x^2)_{sr} .$$

Wyrażenie mN_A jest masą molową M gazu, a wyrażenie L^3 to objętość zbiornika. Zatem

$$p = \frac{nM(v_x^2)_{sr}}{V}. \tag{17.5}$$

Ponieważ dla dowolnej cząsteczki mamy $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, liczba cząsteczek w zbiorniku jest olbrzymia, a wszystkie poruszają się w przypadkowych kierunkach, więc średnie wartości kwadratów składowych prędkości są sobie równe, czyli $(v_x^2)_{sr} = (v^2)_{sr} / 3$ i równanie (17.5) przybiera postać

$$p = \frac{nM(v^2)_{sr}}{3V}.$$

Pierwiastek kwadratowy z wyrażenia $(v^2)_{sr}$ nazywa się *prędkością średnią kwadratową* i oznacza symbolem $v_{sr.kw.}$. Jeśli w powyższym wzorze uwzględnimy równanie stanu gazu doskonałego ($pV = nRT$), to na prędkość tę otrzymamy następujący wzór:

$$v_{sr.kw.} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \tag{17.6}$$

17.4. Energia kinetyczna ruchu postępowego

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki w pewnym przedziale czasu wynosi

$$E_{k\,sr} = \frac{1}{2}m(v^2)_{sr} = \frac{1}{2}mv_{sr.kw.}^2 .$$

Podstawiając średnią prędkość kwadratową określoną wzorem (17.6) otrzymujemy

$$E_{k\,sr} = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M}.$$

Iloraz M / m to liczba Avogadra, więc

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

i wprowadzając stałą Boltzmanna (zob. p. 17.2) $k = R / N_A$ mamy ostatecznie

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

Równanie to mówi, że w danej temperaturze T wszystkie cząsteczki gazu doskonałego mają (niezależnie od swojej masy) taką samą energię kinetyczną ruchu postępowego. Mierząc temperaturę gazu, wyznaczamy jednocześnie średnią energię kinetyczną ruchu postępowego jego cząsteczek.

17.5. Średnia droga swobodna i rozkład prędkości cząsteczek

Jednym z użytecznych parametrów, który pozwala scharakteryzować przypadkowy ruch cząsteczek gazu, jest *średnia droga swobodna* λ. Wartość λ powinna maleć ze wzrostem liczby cząsteczek w jednostce objętości N/V. Im większy iloraz N/V, tym częstsze są zderzenia i tym krótszą drogę przebywa cząsteczka w dzielącym je czasie. Średnia droga swobodna powinna także maleć ze wzrostem rozmiarów cząsteczek, na przykład ich średnicy d. Okazuje się, że średnia droga swobodna jest opisana wzorem (jego wyprowadzenie pomijamy)

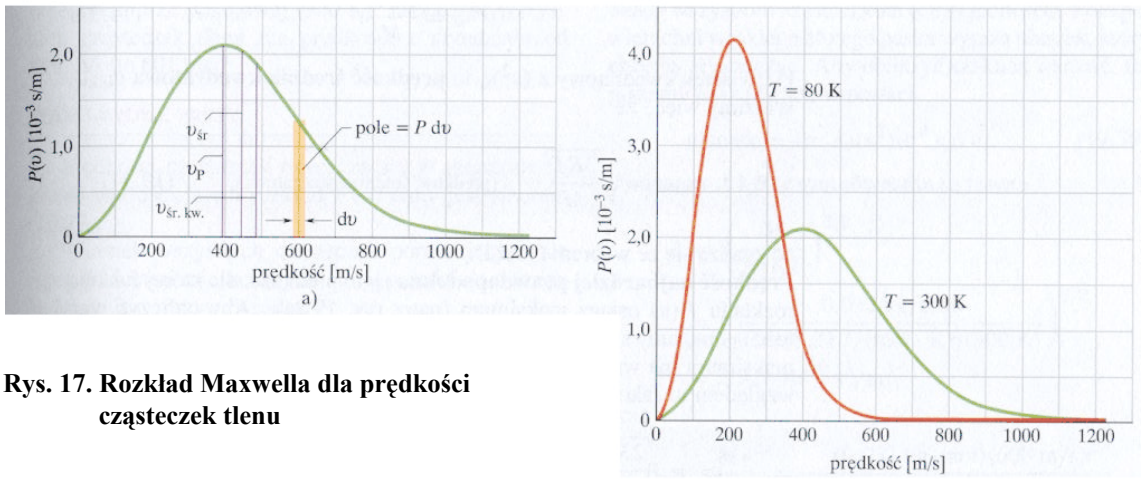
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N / V}.$$

Nie będziemy też wyprowadzać wzoru na prędkość cząsteczek gazu. Problem ten rozwiązał w 1852 roku szkocki fizyk James Clerk Maxwell. Uzyskany przez niego wynik, znany jako *rozkład Maxwella* prędkości cząsteczek gazu, wyraża się wzorem

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-Mv^2 / 2RT). \tag{17.7}$$

W równaniu tym v oznacza prędkość cząsteczek, T – temperaturę gazu, M – jego masę molową, a R – stałą gazową. Równanie to przedstawiono w postaci wykresów na rys. 17. Wielkość $P(v)$ to funkcja rozkładu prawdopodobieństwa. Dla dowolnej prędkości liniowej v iloczyn $P(v)$, będący wielkością bezwymiarową, wskazuje, jaki ułamek cząsteczek ma prędkość z przedziału o szerokości dv i środku w punkcie v.

Ze wzoru (17.7) można otrzymać trzy użyteczne miary prędkości gazu: prędkość średnią, prędkość najbardziej prawdopodobną i prędkość średnią kwadratową. Aby wyznaczyć prędkość średnią każdej prędkości v w rozkładzie przypisujemy pewną wagę. Oznacza to, że mnożymy ją przez wartość $P(v)dv$, która określa, jaka część cząsteczek ma prędkość z przedziału o szerokości dv ze środkiem w punkcie v. Następnie sumujemy wszystkie wartości $vP(v)dv$, czyli obliczamy całkę



Rys. 17. Rozkład Maxwella dla prędkości cząsteczek tlenu

$$v_{sr} = \int_0^\infty vP(v)dv.$$

Podstawiając do tego wzoru funkcję $P(v)$ określoną wzorem (17.7) w wykonując całkowanie otrzymujemy

$$v_{sr} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Podobnie postępujemy w celu wyznaczenia średniego kwadratu prędkości. Mamy

$$(v^2)_{sr} = \int_0^\infty v^2 P(v)dv,$$

skąd

$$(v^2)_{sr} = \frac{3RT}{M}.$$

Pierwiastek kwadratowy z tej wielkości to prędkość średnia kwadratowa, czyli

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

Prędkość najbardziej prawdopodobna v_P to prędkość, dla której funkcja rozkładu $P(v)$ osiąga maksimum. Aby ją obliczyć, musimy skorzystać z warunku $dP / dv = 0$ i rozwiązać otrzymane w ten sposób równanie. Jako wynik otrzymamy

$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

17.6. Molowe ciepła właściwe

Rozważmy jednoatomowy gaz doskonały (np. Hel, neon lub argon). Jak pamiętamy (zob. p. 17.4), energia kinetyczna pojedynczego atomu zależy wyłącznie od temperatury i wynosi

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

Próbka n moli gazu zawiera nN_A atomów. Energia wewnętrzna E_w próbki jest więc równa

$$E_w = (nN_A)E_{k\,sr} = \frac{3}{2}nN_A kT.$$

Korzystając ze stałej Boltzmanna $k = R / N_A$ wzór ten można zapisać w postaci

$$E_w = \frac{3}{2}nRT. \tag{17.8}$$

Oznacza to, że energia wewnętrzna E_w gazu doskonałego zależy wyłącznie od temperatury gazu i nie zależy ona od żadnej innej wielkości opisującego jego stan.

Doświadczalnie stwierdzono, że dostarczone ciepło Q wiąże ze zmianą temperatury gazu relacja

$$Q = nC_V \Delta T,$$

gdzie współczynnik C_V oznacza molowe ciepło właściwe gazu przy stałej objętości. Podstawiając to wyrażenie zamiast ciepła Q do równania (16.1), wyrażającego pierwszą zasadę termodynamiki, otrzymamy

$$\Delta E_w = nC_V \Delta T - W.$$

Jeśli gaz znajduje się w zbiorniku, to jego objętość jest stała i gaz nie może rozprężać się, a więc nie wykonuje pracy, czyli $W = 0$. Uwzględniając ten fakt i przekształcając ostatnie równanie mamy

$$C_V = \frac{\Delta E_w}{n\Delta T}. \tag{17.9}$$

Ze wzoru (17.8) wynika, że

$$\Delta E_w = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

i po podstawieniu tej zależności do wzoru (17.9) otrzymujemy ostatecznie

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12{,}5\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}.$$

Otrzymany wynik dla jednoatomowego gazu doskonałego bardzo dobrze zgadza się z wynikami pomiarów dla jednoatomowych gazów rzeczywistych. Teoretyczne i doświadczalne wartości molowego ciepła właściwego C_V dla gazów dwuatomowych i wieloatomowych są większe.

Jeśli do zbiornika z gazem dostarczymy ciepło Q zwiększając temperaturę o ΔT i będziemy utrzymywać stałe ciśnienie, to objętość gazu zwiększy się. Doświadczalnie stwierdzono, że dostarczone ciepło wiąże ze zmianą temperatury relacja

$$Q = nC_p \Delta T, \tag{17.10}$$

gdzie współczynnik C_p oznacza molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu. Wartość tego współczynnika jest większa niż wartość molowego ciepła właściwego przy stałej objętości, gdyż w tym przypadku dostarczona energia powoduje nie tylko wzrost temperatury gazu, ale jest także wykorzystywana w celu wykonania pracy przez gaz (zwiększenia jego objętości).

Aby znaleźć związek molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu C_p z molowym ciepłem właściwym przy stałej objętości C_V, korzystamy z pierwszej zasady termodynamiki

$$\Delta E_w = Q - W, \tag{17.11}$$

w której każdą z występujących wielkości zastąpimy odpowiednim wyrażeniem. Ze wzoru (17.9) mamy

$$\Delta E_w = nC_V \Delta T.$$

Zamiast ciepła Q podstawimy wyrażenie (17.10). Przy stałym ciśnieniu pracę można wyrazić w postaci

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

przy czym skorzystaliśmy tu z równania stanu gazu doskonałego ($pV = nRT$). Jeśli wszystkie te wyrażenia podstawimy do równania (17.11), to otrzymamy

$$C_V = C_p - R,$$

czyli

$$C_p = C_V + R.$$

Ten wniosek z teorii kinetycznej zgadza się z wynikami eksperymentów nie tylko dla gazów jednoatomowych, ale dla wszystkich gazów, o ile ich gęstości są dostatecznie małe.

Zadania

1. Obliczyć w kilogramach masę $7{,}5 \cdot 10^{24}$ atomów arsenu. Masa molowa arsenu wynosi 74,9 g / mol.
2. Gazowy tlen, który w temperaturze 40°C pod ciśnieniem $1{,}01 \cdot 10^5$ Pa zajmował objętość 1000 cm^3, zwiększył swą objętość do 1500 cm^3. Jednocześnie ciśnienie osiągnęło wartość $1{,}06 \cdot 10^5$ Pa. Obliczyć:
   a) liczbę moli tlenu,
   b) temperaturę końcową próbki.
3. Najwyższa próżnia uzyskana w laboratorium odpowiada ciśnieniu $1{,}0 \cdot 10^{-18}$ atm, czyli $1{,}01 \cdot 10^{-13}$ Pa. Ile cząsteczek gazu mieści się w centymetrze sześciennym przy takim ciśnieniu i temperaturze 293 K?
4. a) Obliczyć prędkość średnią kwadratową cząsteczek azotu w temperaturze 20°C (masa molowa azotu wynosi $28{,}0 \cdot 10^{-3}$ kg/mol).
   W jakiej temperaturze prędkość średnia kwadratowa będzie:
   b) dwa razy mniejsza,
   c) dwa razy większa?
5. Najmniejsza możliwa temperatura w przestrzeni kosmicznej wynosi 2,7 K. Ile wynosi prędkość średnia kwadratowa atomów wodoru w tej temperaturze? Masa molowa cząsteczek wodoru wynosi $2{,}02 \cdot 10^{-3}$ kg/mol.

6. Wyznaczyć średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczek gazu doskonałego w temperaturze
   a) 0°C,
   b) 100°C.
   Ile wynosi energia kinetyczna ruchu postępowego jednego mola cząsteczek gazu doskonałego w temperaturze
   c) 0°C,
   d) 100°C?
7. Na wysokości 2500 km nad powierzchnią Ziemi koncentracja cząsteczek w atmosferze wynosi w przybliżeniu 1 cm^{-3}. Przyjmując, że średnica cząsteczek wynosi $2 \cdot 10^{-8}$ cm, obliczyć średnią drogę swobodną cząsteczki.
8. Prędkości 10 cząsteczek są równe 2, 3, 4, ... , 11 km / s. Obliczyć:
   a) prędkość średnią,
   b) prędkość średnią kwadratową cząsteczek.

XVIII. ENTROPIA I DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

18.1. Entropia

Czas ma kierunek i w życiu codziennym przywykliśmy do procesów, które mogą przebiegać tylko w jednym kierunku. Przemianę, której nie można przeprowadzić w odwrotnym kierunku nazywa się przemianą nieodwracalną. Kierunek przemiany nieodwracalnej wyznacza zmiana entropii ΔS układu, w którym ta przemiana zachodzi. Entropia jest parametrem stanu układu i zależy wyłącznie od stanu układu, a nie od tego, w jaki sposób układ osiągnął ten stan. Postulat entropii mówi, że w wyniku przemiany nieodwracalnej zachodzącej w układzie zamkniętym entropia tego układu wzrasta.

Zmianę entropii układu $S_{konc} - S_{pocz}$ dla przemiany, która przeprowadza układ od stanu początkowego P do stanu końcowego K, definiuje się za pomocą wzoru

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

gdzie Q oznacza energię pobieraną lub oddawaną postaci ciepła przez układ w trakcie procesu, a T – temperaturę układu. Ponieważ temperatura T układu (w kelwinach) jest zawsze dodatnia, zmiana entropii ΔS ma taki sam znak, jak ciepło Q. Z podanego wzoru wynika, że jednostką entropii i jej zmiany w układzie SI jest dżul na kelwin.

W przypadku odwracalnej przemiany izotermicznej, w której temperatura T jest stała, wzór na zmianę entropii upraszcza się do postaci

$$\Delta S = S_{konc} - S_{pocz} = \frac{1}{T} \int_{pocz}^{konc} dQ = \frac{Q}{T}.$$

Gdy zmiana temperatury układu ΔT jest niewielka w porównaniu z jego temperaturą bezwzględną na początku i końcu przemiany, przybliżoną zmianę entropii można obliczyć ze wzoru

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

gdzie T_{sr} oznacza średnią temperaturę bezwzględną układu w rozważanym procesie.

Entropia, podobnie jak ciśnienie, energia czy temperatura, jest parametrem stanu układu. To, że entropia jest w rzeczywistości funkcją stanu można wywnioskować wyłącznie na drodze doświadczalnej. Jednak dla przypadku szczególnego – gazu doskonałego poddawanego przemianie odwracalnej – można to udowodnić.

W celu zapewnienia odwracalności przemiany, przeprowadza się ją bardzo powoli w wielu małych krokach, tak że gaz na końcu każdego z nich pozostaje w stanie równowagi termodyna-

micznej. W każdym z tych małych kroków energia dostarczana do gazu lub odebrana od niego w postaci ciepłą jest równa dQ, praca wykonana przez gaz dW, a zmiana energii wewnętrznej gazu dE_w. Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki mamy

$$dE_w = dQ - dW.$$

Ponieważ poszczególne etapy są odwracalne, a gaz znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, możemy skorzystać ze wzorów (zob. p. 16.3)

$$dW = pdV$$

i (zob. p. 17.6)

$$dE_w = nC_V dT.$$

Rozwiązując otrzymane równanie względem dQ otrzymamy

$$dQ = pdV + nC_V dT.$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego, możemy w tym równaniu za ciśnienie p podstawić nRT/V. Dzieląc następnie całe równanie przez T, mamy

$$\frac{dQ}{T} = nR\frac{dV}{V} + nC_V\frac{dT}{T}.$$

Stąd

$$\int_{pocz}^{konc}\frac{dQ}{T} = \int_{pocz}^{konc} nR\frac{dV}{V} + \int_{pocz}^{konc} nC_V\frac{dT}{T}.$$

Wielkość z lewej strony jest zmianą entropii, a całki po prawej stronie możemy obliczyć. Otrzymujemy

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

Wykonując całkowanie po prawej strony nie odwołaliśmy się do żadnej szczególnej przemiany odwracalnej. Dlatego otrzymany wynik ma zastosowanie dla każdej przemiany odwracalnej, która przeprowadza gaz od stanu P do stanu K. Wobec tego zmiana entropii ΔS pomiędzy stanem początkowym i stanem końcowym gazu doskonałego zależy tylko od właściwości stanu początkowego (V_{pocz} i T_{pocz}) oraz właściwości stanu końcowego (V_{konc} i T_{konc}). Zmiana entropii ΔS nie zależy od tego, jak zachodziła przemiana między tymi stanami.

18.2. Druga zasada termodynamiki

Druga zasada termodynamiki mówi, że jeżeli przemiana zachodzi w układzie zamkniętym, to entropia układu wzrasta w przypadku przemiany nieodwracalnej i nie zmienia się w przypadku przemiany odwracalnej. Oznacza to, że entropia nigdy nie maleje. Zasadę tę można zapisać w postaci nierówności

$$\Delta S \geq 0.$$

W świecie rzeczywistym wszystkie przemiany są w zasadzie nieodwracalne ze względu na obecność tarcia, turbulencji itd., a więc entropia wszystkich rzeczywistych układów zamkniętych rośnie. Procesy, w których entropia układu zachowuje stałą wartość, zawsze są idealizacją.

Zadania

1. Załóżmy, że 4 mole gazu doskonałego zostały poddane w temperaturze $T = 400$ K odwracalnemu rozprężaniu izotermicznemu od objętości V_1 do objętości $V_2 = 2V_1$. Obliczyć:
   a) pracę wykonaną przez gaz,
   b) zmianę entropii gazu.
   c) Ile wyniesie zmiana entropii gazu, jeżeli rozprężanie izotermiczne zastąpimy odwracalnym rozprężaniem adiabatycznym?
2. Gaz doskonały o temperaturze 77°C poddano odwracalnemu rozprężaniu izotermicznemu, którego skutkiem było zwiększenie jego objętości od 1,3 l do 3,4 l. Zmiana entropii gazu wyniosła 22 J/K. Ile moli gazu poddano przemianie?
3. Próbkę zawierającą 2,5 mola gazu doskonałego poddano odwracalnemu rozprężaniu izotermicznemu w temperaturze 360 K. Objętość końcowa była dwa razy większa ni objętość początkowa. O ile wzrosła entropia gazu?
4. Obliczyć:
   a) energię pobraną w postaci ciepła,
   b) zmianę entropii bloku miedzi o masie 2 kg, który ogrzano w procesie odwracalnym od 25°C do 100°C. Ciepło właściwe miedzi jest równe 386 J/(kg · K).