

# Matematyczna opowieść o ciepłe

Tomasz Zgraja

(Rysunki: Mirosław Owczorz)

Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej  
Wydział Budowy Maszyn i Informatyki, Katedra Matematyki

XIX Ogólnopolska Konferencja Nauczania Matematyki w Uczelniach Technicznych  
Gdańsk, 22-24.9.2021

# Termodynamika

Połączenie dwóch słów greckich: ciepła i siły.

## Dygresja historyczna

**Benjamin Thompson (Count Rumford) (1753-1814)**

*An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction*  
(1798)

**Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830)**

*Théorie analytique de la chaleur* (1822)

**Nicolas Léonard Sadi Carnot (Sadi Carnot) (1796-1832)**

*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance* (1824)

**Siméon Denis Poisson (1781-1840)**

*Théorie mathématique de la chaleur* (1833)

## Zerowa zasada termodynamiki (empiryczna)

Jeśli dwa układy znajdują się w stanie równowagi cieplnej z trzecim układem, to muszą znajdować się również w stanie równowagi jeden względem drugiego.

## Zerowa zasada termodynamiki (empiryczna)

Jeśli dwa układy znajdują się w stanie równowagi cieplnej z trzecim układem, to muszą znajdować się również w stanie równowagi jeden względem drugiego.

Umożliwienie wprowadzenia pojęcia temperatury i przyrzędu do jej pomiaru.

## Zerowa zasada termodynamiki (empiryczna)

Jeśli dwa układy znajdują się w stanie równowagi cieplnej z trzecim układem, to muszą znajdować się również w stanie równowagi jeden względem drugiego.

Umożliwienie wprowadzenia pojęcia temperatury i przyrządu do jej pomiaru.

### Twórcy podstawowych skal temperatur

William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907)

Anders Celsius (1701-1744)

Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736)

René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757)

# Pierwsza zasada termodynamiki

Julius Robert Mayer (1814-1878)

James Prescott Joule (1818-1889)

William John Rankine (1820-1872)

Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894)

Rudolf Julius Clausius (1822-1888)

## Pierwsza zasada termodynamiki

$U_1$ ,  $U_2$  – energie wewnętrzne układu w stanach początkowym i końcowym

$Q$  – ciepło dostarczone układowi z zewnątrz,  $W$  – praca dostarczona układowi z zewnątrz

$$U_2 - U_1 = \Delta Q + \Delta W$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$dU = dQ + dW$$

$dU$  – różniczka zupełna,  $dQ$ ,  $dW$  – nie są (na ogół) różniczkami zupełnymi



## Pierwsza zasada termodynamiki

$U_1, U_2$  – energie wewnętrzne układu w stanach początkowym i końcowym

$Q$  – ciepło dostarczone układowi z zewnątrz,  $W$  – praca dostarczona układowi z zewnątrz

$$U_2 - U_1 = \Delta Q + \Delta W$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$dU = dQ + dW$$

$dU$  – różniczka zupełna,  $dQ, dW$  – nie są (na ogół) różniczkami zupełnymi

Energia układu izolowanego (odosobnionego) jest wielkością stałą; zmienić ją można tylko przez oddziaływanie zewnętrzne, przez wymianę energii z otoczeniem. Energia nie może powstać z niczego, ani też zginąć bez śladu, może się jedynie przejawiać pod różnymi postaciami.

# Pierwsza zasada termodynamiki

Mechaniczny równoważnik ciepła

$$1 \text{ cal} \approx 4,1868 \text{ J}$$

Ciepłny równoważnik pracy

$$1 \text{ J} \approx 0,2386 \text{ cal}$$

# Równanie stanu gazu doskonałego (Clapeyrona)

## Émile Clapeyron (1799-1864)

Dla 1 mola gazu doskonałego:

$$pV = RT.$$

Dla  $n$  moli gazu doskonałego:

$$pV = nRT.$$

$$\left( R = 8,314 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \text{ - stała gazowa} \right)$$

«Postać matematyczna»:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.}$$

$$(f(p, V, T) = 0 \text{ - równanie stanu})$$

## Równanie stanu gazu doskonałego

**Robert Boyle (1627-1691), Edme Mariotte (ok. 1620-1684)**

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

$$pV = \text{const}$$

**Jacques Charles (1746-1823), Joseph Louis Gay-Lussac (1788-1850)**

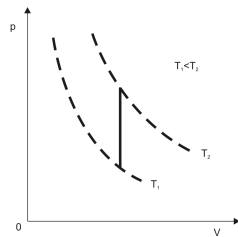
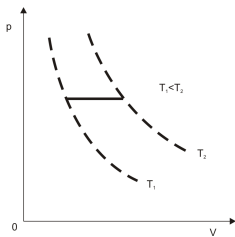
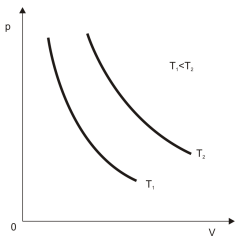
Przemiana izobarczna ( $p = \text{const}$ )

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

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

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

# Przemiany: izotermiczna, izobaryczna i izochoryczna



## Równanie stanu gazu doskonałego

Ciepło właściwe przy ustalonym parametrze  $x$  (pozostaje on stały przy zmianie stanu ciała):

$$c_x = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x .$$

Dla jednego kilomola:

$$C_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x .$$

## Równanie stanu gazu doskonałego

Ciepło właściwe przy ustalonym parametrze  $x$  (pozostaje on stały przy zmianie stanu ciała):

$$c_x = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x .$$

Dla jednego kilomola:

$$C_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x .$$

Dla gazu doskonałego:

$$C_p - C_V = R \quad - \quad \text{równanie Mayera.}$$

# Przemiana adiabatyczna

Zachodzi bez wymiany ciepła z otoczeniem

$$dU = dQ - p dV$$

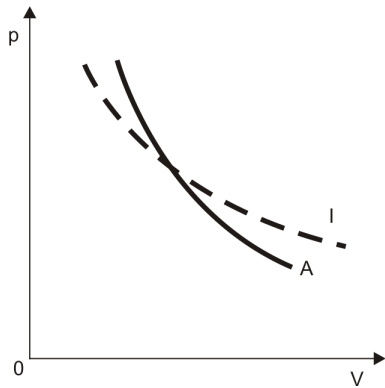
$$dU = C_V dT, \quad dQ = 0$$

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

$$pV^\kappa = \text{const} \quad - \quad \text{wzór Poissona}$$



# Przemiany izotermiczna i adiabatyczna



## Przemiana politropowa

ciepło właściwe gazu zachowuje dowolnie obraną stałą wartość  $C$

$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = C_V dT, \quad dQ = C dT$$

$$pV^x = \text{const}, \quad x = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad C = \frac{x - \kappa}{x - 1} C_V$$

## Przemiana politropowa

ciepło właściwe gazu zachowuje dowolnie obraną stałą wartość  $C$

$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = C_V dT, \quad dQ = C dT$$

$$pV^x = \text{const}, \quad x = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad C = \frac{x - \kappa}{x - 1} C_V$$

przemiana izobaryczna:  $C = C_p, x = 0$

## Przemiana politropowa

ciepło właściwe gazu zachowuje dowolnie obraną stałą wartość  $C$

$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = C_V dT, \quad dQ = C dT$$

$$pV^x = \text{const}, \quad x = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad C = \frac{x - \kappa}{x - 1} C_V$$

przemiana izobaryczna:  $C = C_p, x = 0$

przemiana izotermiczna:  $C = \pm\infty, x = 1$

## Przemiana politropowa

ciepło właściwe gazu zachowuje dowolnie obraną stałą wartość  $C$

$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = C_V dT, \quad dQ = C dT$$

$$pV^x = \text{const}, \quad x = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad C = \frac{x - \kappa}{x - 1} C_V$$

przemiana izobaryczna:  $C = C_p, x = 0$

przemiana izotermiczna:  $C = \pm\infty, x = 1$

przemiana adiabatyczna:  $C = 0, x = \kappa$

## Przemiana politropowa

ciepło właściwe gazu zachowuje dowolnie obraną stałą wartość  $C$

$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = C_V dT, \quad dQ = C dT$$

$$pV^x = \text{const}, \quad x = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad C = \frac{x - \kappa}{x - 1} C_V$$

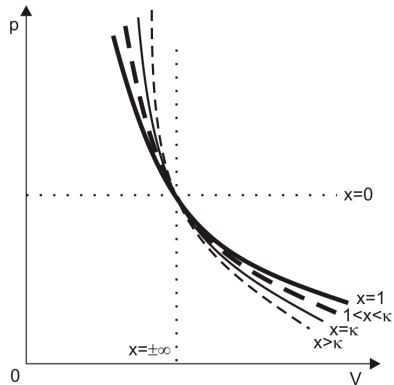
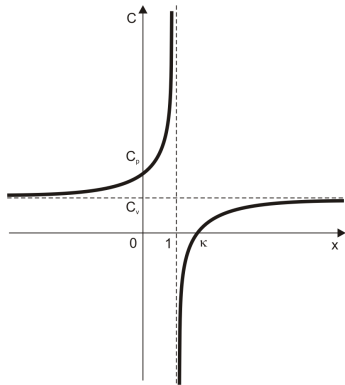
przemiana izobaryczna:  $C = C_p, x = 0$

przemiana izotermiczna:  $C = \pm\infty, x = 1$

przemiana adiabatyczna:  $C = 0, x = \kappa$

przemiana izochoryczna:  $C = C_V, x = \pm\infty$

# Przemiana politropowa



## Równanie stanu gazu rzeczywistego (van der Waalsa)

**Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)**

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



## Równanie stanu gazu rzeczywistego (van der Waalsa)

**Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)**

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

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$$

$$V_1 < V_2 < V_3$$

# Równanie stanu gazu rzeczywistego (van der Waalsa)

## Thomas Andrews (1813-1885)

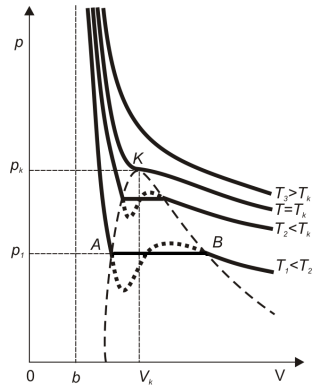
Wartości krytyczne:  $V = V_k$ ,  $p = p_k$ ,  $T = T_k$

$$(V - V_k)^3 = 0$$

$$3V_k = \frac{RT_k}{p_k}, \quad 3V_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad V_k^3 = \frac{ab}{p_k}$$

$$a = 3p_k V_k^2, \quad b = \frac{V_k}{3}, \quad R = \frac{8p_k V_k}{3T_k}$$

# Równanie stanu gazu rzeczywistego (van der Waalsa)



# Druga zasada termodynamiki

## Sformułowanie Kelvina

Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem jest pobranie ciepła z danego zbiornika i całkowita zamiana tego ciepła na pracę.

# Druga zasada termodynamiki

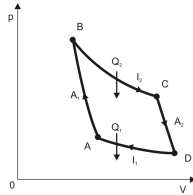
## Sformułowanie Kelvina

Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem jest pobranie ciepła z danego zbiornika i całkowita zamiana tego ciepła na pracę.

## Sformułowanie Clausiusa

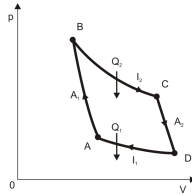
Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem jest pobieranie ciepła ze zbiornika chłodniejszego i przekazanie go do zbiornika cieplejszego.

# Silnik Carnota



Silnikiem Carnota nazywamy dowolną substancję, w której zachodzi następujący odwracalny proces kołowy:

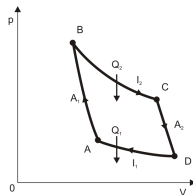
# Silnik Carnota



Silnikiem Carnota nazywamy dowolną substancję, w której zachodzi następujący odwracalny proces kołowy:

(A – B) sprężanie adiabatyczne;

# Silnik Carnota



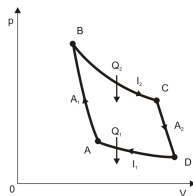
Silnikiem Carnota nazywamy dowolną substancję, w której zachodzi następujący odwracalny proces kołowy:

(A – B) sprężanie adiabatyczne;

(B – C) rozprężanie izotermiczne przy temperaturze  $T_2$ , układ pobiera ciepło  $Q_2$ ;



# Silnik Carnota



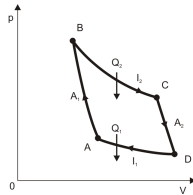
Silnikiem Carnota nazywamy dowolną substancję, w której zachodzi następujący odwracalny proces kołowy:

(A – B) sprężanie adiabatyczne;

(B – C) rozprężanie izotermiczne przy temperaturze  $T_2$ , układ pobiera ciepło  $Q_2$ ;

(C – D) rozprężanie adiabatyczne;

# Silnik Carnota



Silnikiem Carnota nazywamy dowolną substancję, w której zachodzi następujący odwracalny proces kołowy:

(A – B) sprężanie adiabatyczne;

(B – C) rozprężanie izotermiczne przy temperaturze  $T_2$ , układ pobiera ciepło  $Q_2$ ;

(C – D) rozprężanie adiabatyczne;

(D – A) sprężanie izotermiczne przy temperaturze  $T_1 < T_2$ , układ oddaje ciepło  $Q_1$ .

## Silnik Carnota

Praca  $W$  wykonana przez silnik Carnota w jednym cyklu wynosi

$$W = Q_2 - Q_1.$$

## Silnik Carnota

Praca  $W$  wykonana przez silnik Carnota w jednym cyklu wynosi

$$W = Q_2 - Q_1.$$

Sprawność  $\eta$  silnika Carnota określamy wzorem

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

## Silnik Carnota

Praca  $W$  wykonana przez silnik Carnota w jednym cyklu wynosi

$$W = Q_2 - Q_1.$$

Sprawność  $\eta$  silnika Carnota określamy wzorem

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

**Twierdzenie Carnota.** Przy dwóch danych temperaturach zbiorników ciepłych nie istnieje silnik o wydajności większej niż silnik Carnota.

**Wniosek.** Przy dwóch danych temperaturach zbiorników ciepłych wszystkie silniki Carnota mają tę samą wydajność.

## Druga zasada termodynamiki

Na podstawie wniosku z twierdzenia Carnota można określić bezwzględną skalę temperatury (Kelvina) o następujących własnościach:

- nie zależy od własności substancji,
- o granicznej temperaturze, zwanej zerem bezwzględnym, będącej kresem dolnym skali temperatury,
- jest identyczna ze skalą temperatury gazu doskonałego  $T$ , gdy  $T > 0$ .

# Entropia

Druga zasada termodynamiki umożliwia wprowadzenie entropii  $S$ , a mianowicie:

$$dS = \frac{1}{T} dQ.$$

Wyrażenie  $dS$  jest różniczką zupełną.

# Entropia

Druga zasada termodynamiki umożliwia wprowadzenie entropii  $S$ , a mianowicie:

$$dS = \frac{1}{T} dQ.$$

Wyrażenie  $dS$  jest różniczką zupełną.

Dla dowolnego procesu

$$\int_A^B \frac{1}{T} dQ \leq S(B) - S(A),$$

przy czym równość zachodzi dla procesu odwracalnego. Entropia izolowanego cieplnie układu nie maleje.



## Trzecia zasada termodynamiki

### **Walther Nernst (1864-1941)**

Entropia układu w zerze bezwzględnym jest stałą uniwersalną, którą można przyjąć równą zero.

## Dygresja historyczna

Gustav Zeuner (1828-1907)

James Maxwell (1831-1879)

Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

Ludwig Boltzmann (1844-1906)

Lars Onsager (1903-1976)

Dziękuję za uwagę