

Wykład 6

1. Ciepło właściwe substancji prostych

2. Ciepło właściwe gazów doskonałych

2.1. Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałej objętości (C_V)

2.1.1. Zależność ciepła właściwego C_V od temperatury

2.2. Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu (C_P)

3. Stosunek C_P do C_V

4. Przemiana adiabatyczna gazu doskonałego

5. Cztery wybrane przemiany; podsumowanie

1. Ciepło właściwe substancji prostych

Definicja ciepła właściwego wiąże się ze zmianą temperatury ΔT substancji wywołaną przez dostarczone ciepło ΔQ :

$$\Delta Q = mc\Delta T,$$

gdzie m to masa substancji, a c to ciepło właściwe. Zgodnie z tą definicją, ciepło właściwe to ilość ciepła potrzebna do zmiany temperatury jednostki masy substancji o jeden kelwin (stopień).

Przemiana termodynamiczna substancji prostej wywołana przez podgrzewanie podlega I zasadzie termodynamiki, czyli, o ile zaniedbać można zmiany energii kinetycznej i potencjalnej, substancja może, podczas dostarczania ciepła, wykonać pracę zewnętrzną i zmianie może ulec jej energia wewnętrzna:

$${}_1Q_2 = U(2) - U(1) + {}_1W_2$$

dla przemiany $1 \rightarrow 2$, lub dla małej zmiany wzdłuż drogi przemiany

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

Rozpatrzmy to wyrażenie dla substancji prostych i ściśliwych (praca zewnętrzna PdV) w dwóch ważnych przypadkach:

1. Stała objętość. Przy stałej objętości substancja nie wykonuje zewnętrznej pracy objętościowej, gdyż $\int PdV = 0$. Ponieważ w tej sytuacji $\delta Q = dU$ mamy:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \equiv C_V \quad (1)$$

i zmierzone w tych warunkach ciepło właściwe będzie ciepłem właściwym przy stałej objętości C_V .

2. Stałe ciśnienie. Przy stałym ciśnieniu

$${}_1W_2 = \int_1^2 PdV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1) = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

i

$${}_1Q_2 = U(2) - U(1) + P_2 V_2 - P_1 V_1 = U(2) + P_2 V_2 - U(1) - P_1 V_1$$

zatem dostarczone ciepło jest różnicą pewnej funkcji stanu w stanie końcowym 2 i początkowym 1:

$${}_1Q_2 = H(2) - H(1)$$

gdzie funkcja stanu H , zdefiniowana w następujący sposób:

$$H = U + PV,$$

nazywa się entalpią. (Do entalpii powrócimy w następnym wykładzie.)

Oczywiście dla dwóch blisko leżących punktów na drodze przemiany $1 \rightarrow 2$ mamy:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV = d(U + PV) = dH$$

gdyż dla przemiany izobarycznej:

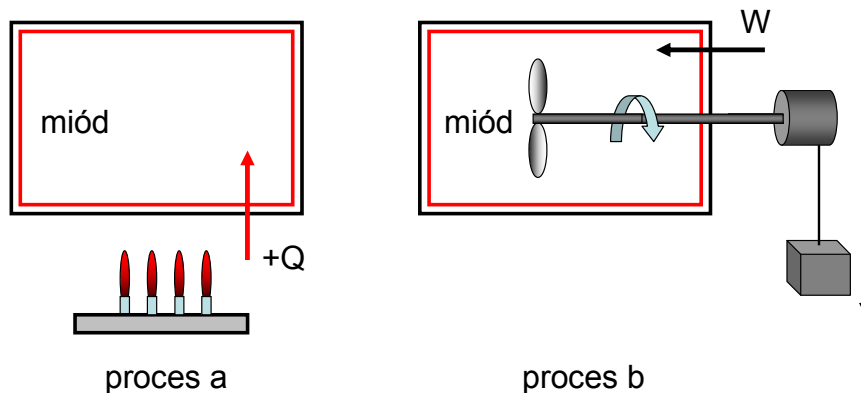
$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = dU + PdV.$$

Mamy zatem:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \equiv C_P \quad (2)$$

i zmierzone w ten sposób ciepło właściwe będzie ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu C_P .

Warto zwrócić uwagę, że C_V i C_P dane przez wyrażenia (1) i (2) są parametrami termodynamicznymi, a więc niezależnymi od drogi po której zaszła przemiana. Ilustracji do tego stwierdzenia dostarcza rys. 6.1, na którym pokazano dwie drogi przejścia ze stanu początkowego do końcowego; w jednej (proces a) do naczynia z miodem o ustalonej objętości dostarczono pewną ilość ciepła Q (powiedzmy 100 kJ); w drugim przypadku (proces b) wykonano na układzie pracę (też 100 kJ).



Rys. 6.1. Proces a i proces b prowadzą do tego samego stanu końcowego. Zmiana energii wewnętrznej w obu przypadkach będzie taka sama. Praktycznie będzie skorzystać z tablic termodynamicznych dla miodu (o ile istnieją) i przyjąć, że zachodzi proces a.

Zgodnie z I zasadą termodynamiki:

$$U(2) - U(1) = Q_2 - W_2,$$

zmiana energii wewnętrznej U będzie taka sama dla obu procesów. Tak więc energię wewnętrzną układu (miodu w tym przypadku) po wykonaniu pracy na układzie można policzyć stosując ciepło właściwe C_V pomimo, że do układu wcale nie dostarczaliśmy ciepła.

W przypadku, gdy substancja, którą rozważamy jest w stanie skupienia ciekłym lub stałym (a więc jest ona prawie nieściśliwa):

$$dh = du + Pdv + vdP \cong du$$

gdyż zarówno zmiana objętości jak i objętość właściwa dla tych stanów skupienia są względnie małe. A więc:

$$dh \approx du \approx C_dT \quad (3)$$

gdzie C jest ciepłem właściwym przy stałej objętości, lub ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu, jako że różnica pomiędzy nimi będzie do pominięcia. Często także, gdy przemiana nie zachodzi w bardzo niskich temperaturach i/lub gdy nie zachodzi ona w szerokim zakresie temperatur, można założyć, że ciepło właściwe C ze wzoru (3) nie zależy od temperatury. Równanie (3) można wówczas scałkować, otrzymując:

$$h_2 - h_1 \approx u_2 - u_1 = C(T_2 - T_1).$$

Przykład 1.

Oszacuj ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu C_p pary technicznej o ciśnieniu 1 MPa w temperaturze 325°C. Skorzystaj z tablic pary technicznej i programu TEST.

Rozwiązanie. Korzystamy z: $C_p \cong \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_p$. Z tablic:

Tablice pary technicznej (SBvW, Tabela B.1.3)

Dla 1 MPa $h(300) = 3051,15$ kJ/kg

dla 1 MPa $h(350) = 3157,65$

A więc $C_p \approx (3157,65 - 3051,15)/50 = 2,13$ kJ/kgK

Program TEST:

Wywołujemy kalkulator states-system-model PC. Wpisujemy dla stanu 1 ciśnienie P1 1 MPa, temperaturę 300°C, wyliczamy. Otrzymujemy stan pary przegrzanej, co wskazuje, że wybór kalkulatora był prawidłowy. Wpisujemy dla stanu 2, 1 MPa, 350°C, wyliczamy. Przechodzimy do panelu I/O, wpisujemy: $(h_2 - h_1)/50$, wyliczamy. Wynik 2,13 kJ/kgK. Molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu otrzymamy po przemnożeniu przez 18 kg/kmol (H_2O ma masę cząsteczkową 18).

Przykład 2.

Oszacuj ciepło właściwe przy stałej objętości C_v pary technicznej o ciśnieniu 1 MPa i temperaturze 350°C. Skorzystaj z programu TEST.

Rozwiązanie. Wywołujemy ten sam kalkulator co poprzednio. Wprowadzamy do programu TEST dane dla stanu 1, 1 MPa, 350°C. Wyliczamy. Najważniejszy wynik na tym etapie to objętość właściwa, 0,28247 m³/kg. Wprowadzamy stan 2, nie wprowadzamy ciśnienia (będzie się zmieniać) tylko temperaturę, 325°C. Drugim parametrem intensywnym będzie objętość właściwa (liczymy ciepło właściwe przy stałej objętości). W rubryce v_2 wpisujemy $=v_1$ i wyliczamy. Wprowadzamy stan 3, temperatura 375°C, $v_3 = v_1$ i wyliczamy. Przechodzimy do panelu I/O i wpisujemy $=(u_3 - u_2)/50$, wyliczamy. Wynik 1,61 kJ/kgK. Molowe ciepło właściwe przy stałej objętości otrzymamy po przemnożeniu przez 18 kg/kmol.

Warto sprawdzić, czy wynik zależy od ΔT , tutaj przyjmowaliśmy dość dużo, 50 K. Jeśli powtórzymy obliczenia dla 355 i 345°C ($\Delta T = 10$ K), otrzymany wynik będzie taki sam z dokładnością do 3 miejsc znaczących (błąd poniżej 1%).

2. Ciepło właściwe gazów doskonałych

Rozważmy teraz ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałej objętości i przy stałym ciśnieniu. Zaczniemy od molowego ciepła właściwego gazu doskonałego przy stałej objętości.

2.1. Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałej objętości (C_v)

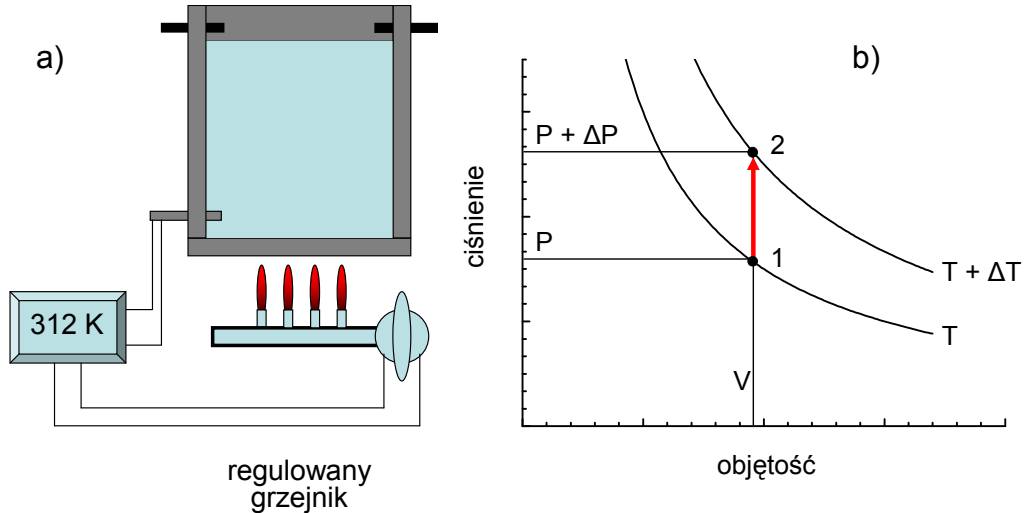
Rozważmy eksperyment, pokazany na rys. 6.2. W pojemniku o stałej objętości (zablokowany tłok) znajduje się n moli gazu doskonałego. Ilość ciepła przekazana do układu (gazu) z grzejnika wynosi ΔQ i powoduje zmianę temperatury od T do $T + \Delta T$. Układ nie wykonuje pracy. Zachodząca przemiana pokazana jest na wykresie P-V (rys. 6.2b).

Przemiana zachodzi od stanu 1 (ciśnienie P , temperatura T , objętość V) do stanu 2 (ciśnienie $P + \Delta P$, temperatura $T + \Delta T$, objętość V). Stany 1 i 2 leżą na dwóch różnych izotermach.

Z definicji ciepła właściwego:

$$\Delta Q = nC_V \Delta T$$

gdzie C_V to ciepło molowe przy stałej objętości, ΔT to zmiana temperatury wywołana przez ciepło ΔQ doprowadzone do układu.



Rys. 6.2a. Gaz doskonały znajdujący się w pojemniku o stałej objętości jest podgrzewany przez grzejnik, kontrolujący temperaturę gazu. Temperatura gazu rośnie od wartości T do $T + \Delta T$.

Rys. 6.2b. Zachodząca przemiana izochoryczna na wykresie P - V . Ciepło jest dodawane do układu, układ nie wykonuje pracy. Pokazano stan początkowy 1 i stan końcowy 2. Stany 1 i 2 leżą na dwóch różnych izotermach.

Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

a ponieważ

$$\delta W = 0$$

mamy:

$$\delta Q = dU = nC_V dT.$$

Stąd:

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

gdzie $\bar{U}$ (z kreską) to energia wewnętrzna właściwa molowa.

Dla gazu jednoatomowego:

$$U = n\bar{U} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nN_A kT = \frac{3}{2} n\bar{R}T \quad (5)$$

a więc

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n\bar{R} \quad (\text{energia wewnętrzna } U \text{ nie zależy od } P \text{ ani } V).$$

co prowadzi, dla gazu jednoatomowego do:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{d\bar{U}}{dT} = \frac{3}{2} \bar{R} = 12,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right). \quad (6)$$

Dla dowolnego gazu doskonałego lub półdoskonałego, korzystając z powyższej zależności i z wcześniej otrzymanych wyrażeń na energię wewnętrzną różnych gazów (doskonałych) przy różnych założeniach dodatkowych, możemy otrzymać przewidywane wartości molowego ciepła właściwego. Otrzymane wartości liczbowe można porównać z wartościami otrzymanymi dla gazów rzeczywistych (300 K). Pokazane w Tabeli 1 dane dla gazów półdoskonałych uwzględniają obroty, ale nie uwzględniają oscylacji cząsteczek.

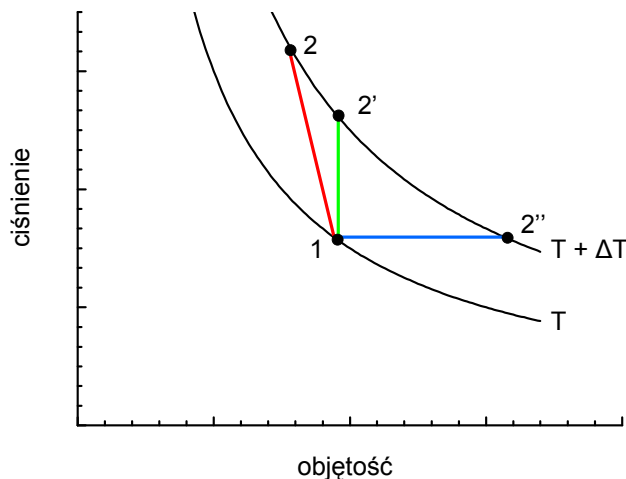
Tabela 1

cząsteczka	gaz		C_V , kJ/kmolK
jednoatomowa	doskonały		$(3/2)R = 12,5$
	rzeczywisty, H		12,5
	300 K Ar		12,6
dwuatomowa	półdoskonały		$(5/2)R = 20,8$
	rzeczywisty N ₂		20,7
	300 K O ₂		20,8
wieluatomowa	półdoskonały		$3R = 24,9$
	rzeczywisty NH ₄		29,0
	300 K CO ₂		29,7

Zmiana energii wewnętrznej gazu doskonałego:

$$\Delta U = n \int_T^{T+\Delta T} C_V(T) dT \quad (7)$$

zamkniętego w cylindrze z tłokiem (możliwe zmiany objętości i wykonanie pracy), zależy tylko od zmiany temperatury (dla gazu doskonałego) i zmiany z temperaturą ciepła właściwego (dla gazu półdoskonałego), nie zależy natomiast od typu procesu, w wyniku którego nastąpiła zmiana temperatury.



Rys. 6.3. Dla trzech różnych przemian, prowadzących z tego samego stanu początkowego (T) do trzech różnych stanów końcowych leżących na tej samej izotermie ($T + \Delta T$), zmiana energii wewnętrznej U będzie taka sama.

Na rys. 6.3. pokazano trzy różne przemiany, adiabatyczną ($1 \rightarrow 2$), izochoryczną ($1 \rightarrow 2'$) i izobaryczną ($1 \rightarrow 2''$), dla których zmiana energii wewnętrznej będzie taka sama (przemiany kończą się na tej samej izotermy, $T + \Delta T$). Nie jest istotne, że wartości ciepła ΔQ i pracy ΔW są różne, że różne są także objętości i ciśnienia dla stanów końcowych, ważna jest tylko zmiana temperatury, która jest taka sama dla trzech pokazanych procesów.

2.1.1. Zależność ciepła właściwego C_V od temperatury

Zależność ciepła właściwego C_V od temperatury jest efektem kwantowym, wynikającym z „wymrażania” rotacyjnych i oscylacyjnych stopni swobody.

Dla klasycznego, jednowymiarowego oscylatora harmonicznego mamy:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx; \quad x = x_0 \cos \omega t; \quad v = x_0 \omega \sin \omega t; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (8)$$

Energia kinetyczna i potencjalna będą równe:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \sin^2 \omega t; & \langle E_{\text{kin}} \rangle &= \frac{1}{4} m \omega^2 x_0^2 \\ E_{\text{pot}} &= \frac{kx^2}{2} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \cos^2 \omega t; & \langle E_{\text{pot}} \rangle &= \frac{1}{4} m \omega^2 x_0^2 \end{aligned} \quad (9)$$

gdyż:

$$\langle \cos^2 x \rangle = \langle \sin^2 x \rangle = \frac{1}{2}.$$

Jak widzimy:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle.$$

Energia całkowita klasycznego oscylatora harmonicznego jest ciągła; wszystkie wartości są dozwolone:

$$E_{\text{calk}} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2. \quad (10)$$

Z zasady ekwipartycji energii, średnia energia całkowita jednego oscylatora jednowymiarowego (jeden stopień swobody), w zbiorze wielu oscylatorów wymieniających energię, w równowadze termodynamicznej:

$$\langle E \rangle = 2 \cdot \langle E_{\text{kin}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT \quad (11)$$

ze względu na konieczność uwzględnienia energii potencjalnej.

Dla jednowymiarowego kwantowego oscylatora harmonicznego energia całkowita jest skwantowana, a dozwolone wartości energii całkowitej oscylatora wynoszą:

$$E_{\text{calk},n} = n \cdot \hbar \omega.$$

Prawdopodobieństwo, że oscylator wybrany z dużego zbioru identycznych oscylatorów będzie miał energię E jest proporcjonalne do czynnika Boltzmanna:

$$P(E) = \alpha e^{-E/kT} \quad \text{prawo Boltzmanna}$$

Jaka będzie średnia energia oscylatora w dużym zbiorze N oscylatorów, z których każdy drga z częstością ω , a prawdopodobieństwo że oscylator będzie miał energię $E_{\text{tot.},n} = n \cdot \hbar\omega$ jest opisane prawem Boltzmanna? Rozsądne wydaje się przyjąć, że:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{calk}}}{N} = \frac{N_0 \hbar\omega (0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{N_0 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)} \quad (12)$$

gdzie E_{calk} jest całkowitą energią wszystkich N oscylatorów i:

$$x = e^{-\hbar\omega/kT}; \quad N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots$$

Mamy zatem szereg geometryczny.

Suma wyrazów nieskończonego szeregu geometrycznego jest równa:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} a_0 x^n = \frac{a_0}{1-x}.$$

Mianownik wyrażenia (12) to szereg geometryczny o ilorazie x i pierwszym wyrazie 1, zatem:

$$1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

Licznik z kolei, to nieskończona suma szeregów geometrycznych, jak pokazano poniżej:

$$\begin{aligned} x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots &= \frac{x}{1-x} \\ 0 + x^2 + x^3 + x^4 + \dots &= \frac{x^2}{1-x} \\ + \\ 0 + 0 + x^3 + x^4 + \dots &= \frac{x^3}{1-x} \\ 0 + 0 + 0 + x^4 + \dots &= \frac{x^4}{1-x} \end{aligned}$$

Po obliczeniu sum pojedynczych ciągów widzimy, że ich suma to także szereg geometryczny, o ilorazie x i pierwszym wyrazie $1/(1-x)$. Zatem wynik końcowy, po uwzględnieniu licznika i mianownika:

$$\frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\frac{1}{x} - 1}.$$

Co oznacza, że średnia energia pojedynczego oscylatora wyniesie:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{calk}}}{N_{\text{calk}}} = \frac{N_0 \hbar\omega (0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{N_0 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Dla wysokich temperatur, stosując rozwinięcie funkcji eksponencjalnej (eksponenty) ($e^x = 1 + x/1! + x^2/2! + \dots$), biorąc dwa pierwsze wyrazy otrzymujemy:

$$\langle E \rangle \Rightarrow \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = kT \quad (\text{wynik klasyczny}) \quad (13)$$

Dla temperatury zmierzającej do zera, w granicy, otrzymujemy:

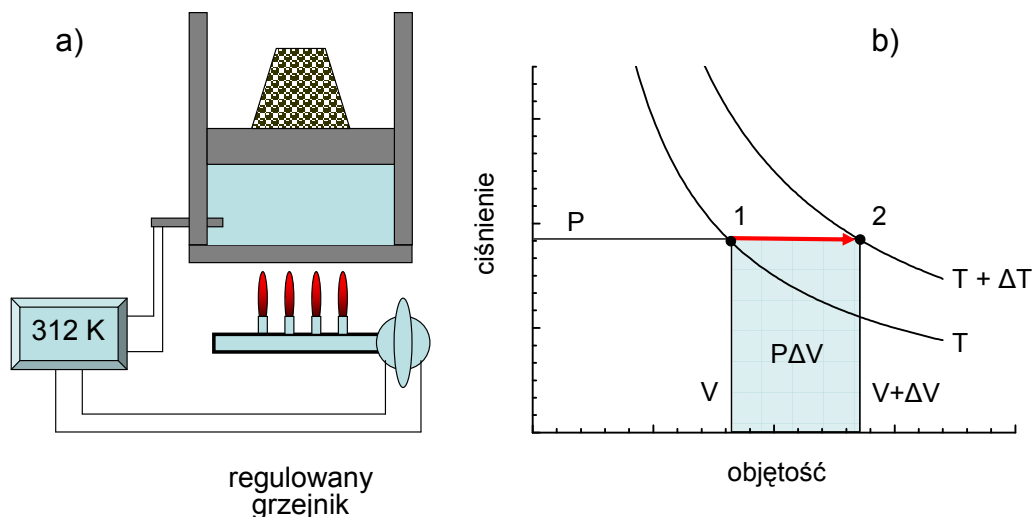
$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \Rightarrow 0 \quad (14)$$

W ten sposób otrzymujemy w niższych temperaturach „wymrażanie” drgań i obrotów o wyższych częstościach; jak widać, nie dają one wkładu do ciepła właściwego. Oczywiście dla temperatur pośrednich otrzymujemy częściową aktywację drgań i obrotów; zjawisko to jest odpowiedzialne za zależność C_V od temperatury.

Warto zauważyć, że jeśli znamy częstości drgań cząsteczek (informacji takich dostarcza spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana) to można wykonać dokładne obliczenia wkładów wszystkich oscylacji i rotacji otrzymując w ten sposób dokładne wartości C_V . Gaz, o zmiennym cieple właściwym, ale spełniający równanie stanu gazu doskonałego to gaz półdoskonały.

2.2. Molowe ciepło właściwe gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu (C_P)

Rozważmy teraz eksperyment, pokazany na rys. 6.4. W pojemniku z przesuwającym się tłokiem obciążonym stałym ciężarkiem (stałe ciśnienie) znajduje się n moli gazu doskonałego. Ilość ciepła przekazana do gazu znajdującego się w pojemniku przez grzejnik wynosi ΔQ i powoduje, jak poprzednio, zmianę temperatury o ΔT . Podgrzewany gaz zmienia objętość przesuwając tłok; wykonywana jest zatem praca (na podniesienie ciężarka). Zachodząca przemiana pokazana jest na wykresie P-V na rys. 6.4b.



Rys. 6.4a. Gaz doskonały znajdujący się w pojemniku zamkniętym tłokiem o stałym obciążeniu (stałe ciśnienie w pojemniku) jest podgrzewany przez grzejnik, kontrolujący temperaturę gazu. Temperatura gazu rośnie od wartości T do $T + \Delta T$.

Rys. 6.4b. Zachodząca przemiana izobaryczna na wykresie P-V. Ciepło jest dodawane do układu, układ wykonuje pracę $p\Delta V$ (obszar zacieniony) podnosząc obciążony tłok. Pokazano stan początkowy 1 i stan końcowy 2. Stany 1 i 2 leżą na dwóch różnych izotermach.

Z definicji ciepła właściwego:

$$\Delta Q = nC_P \Delta T$$

gdzie C_P to molowe ciepło właściwe.

Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W,$$

a ponieważ:

$$\delta W = PdV = n\bar{R}dT,$$

mamy:

$$dU + PdV = d(U + PV) = dH = nC_P dT,$$

gdzie $VdP = 0$. Mówiliśmy już wcześniej, że funkcja $H = U + PV$, to funkcja stanu zwana entalpią (więcej o entalpii w wykładzie 7).

A zatem:

$$C_P = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} = \frac{d\bar{H}}{dT} \quad (15)$$

gdzie, jak poprzednio, wielkości z kreską odnoszą się do jednego mola (w tym przypadku entalpia właściwa molowa).

Z (15), po przekształceniach otrzymujemy:

$$C_P = \frac{d\bar{H}}{dT} = \frac{d\bar{U}}{dT} + \frac{d(P\bar{V})}{dT} = C_V + \bar{R},$$

gdź:

$$dU = nC_V dT \quad \text{ i } \quad P\bar{V} = \bar{R}T,$$

Ostatecznie:

$$C_P = C_V + \bar{R},$$

gdzie wielkości z kreską, tak jak poprzednio, odnoszą się do jednego mola (lub kilomola).

3. Stosunek C_P do C_V

Stosunek ciepła właściwego (lub właściwego molowego) przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego (właściwego molowego) przy stałej objętości jest ważnym parametrem, oznaczonym γ i nazywanym „ C_P do C_V ”.

Ze związku:

$$C_P = C_V + \bar{R}$$

po podzieleniu przez C_V , otrzymamy:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{\bar{R}}{C_V}; \quad \frac{C_V}{\bar{R}} = \frac{1}{\gamma - 1}; \quad \frac{C_V T}{\bar{R}} = \frac{T}{\gamma - 1}$$

Ponieważ:

$$\Delta U = nC_V \Delta T, \quad \bar{U} = C_V T$$

mamy dalej

$$\overline{R}T = (\gamma - 1)\overline{U}$$

dla jednego mola gazu. Dla n moli, mamy:

$$n\overline{R}T = NkT = (\gamma - 1)U$$

gdzie N to całkowita liczba cząsteczek w rozważanej próbce gazu, a U jest jej całkowitą energią wewnętrzną.

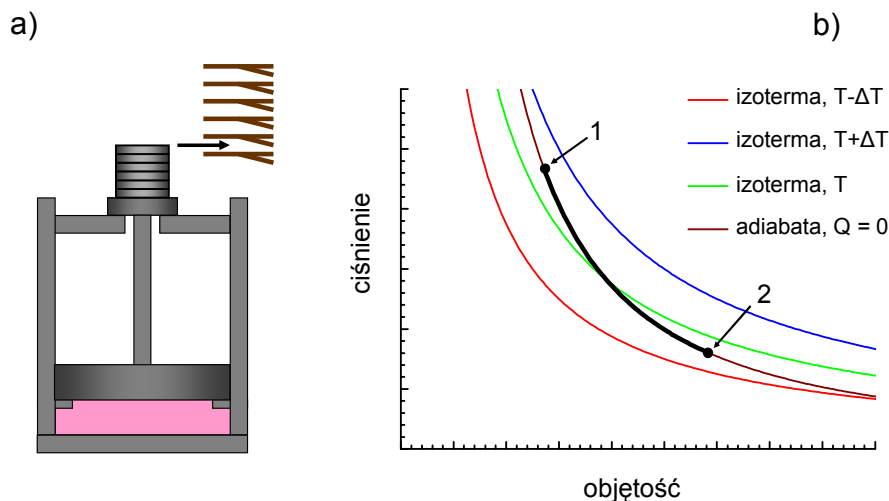
Dla pojedynczej cząsteczki:

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} kT$$

skąd znając liczbę aktywnych stopni swobody można wyliczyć γ , czyli C_p do C_v lub odwrotnie.

4. Przemiana adiabatyczna gazu doskonałego

Na rysunku 6.5 przedstawiamy realizację przemiany adiabatycznej gazu doskonałego. Gaz doskonały znajduje się w dobrze izolowanym termicznie cylindrze zamkniętym tłokiem. Tłok jest obciążony ciężarkami tak dobranymi, by układ znajdował się w równowadze termodynamicznej. Po zdjęciu jednego ciężarka tłok przesunie się w górę wykonując pracę; jednocześnie, ponieważ układ jest izolowany i nie ma dopływu ciepła, obniży się temperatura gazu. Zdejmując kolejne ciężarki przeprowadzimy układ od stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2, tak jak to przedstawiono na rys. 6.5b.



Rys. 6.5a. Realizacja przemiany adiabatycznej. Gaz doskonały znajduje się w dobrze izolowanym termicznie cylindrze zamkniętym tłokiem o malejącym w trakcie przemiany obciążeniu. Gaz wykonuje pracę podnosząc obciążony tłok. Nie ma wymiany ciepła z otoczeniem. Temperatura gazu obniża się.

Rys. 6.5b. Zachodząca przemiana adiabatyczna na wykresie P-V. Pokazano stan początkowy 1 i stan końcowy 2. Układ wykonuje pracę PdV (obszar pod zaznaczonym na czarno fragmentem adiabaty, łączącym stan 1 ze stanem 2). Brak dopływu ciepła powoduje, że spadek ciśnienia ze wzrostem objętości jest silniejszy dla przemiany adiabatycznej; pokazana adiabata przecina izotermy.

Proces, w którym nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem (proces jest bardzo szybki, lub układ jest bardzo dobrze izolowany) nazywamy przemianą adiabatyczną. Wykres przemiany

adiabatycznej na diagramie P-V nazywamy adiabatą. Adiabata musi przecinać izotermy; podczas izotermicznego rozprężania gazu dopływ ciepła utrzymuje stałą temperaturę i zapobiega zbyt szybkiemu spadkowi ciśnienia (w porównaniu z przemianą adiabatyczną).

Przesuwający się tłok wykonuje pracę objętościową:

$$\delta W = PdV.$$

Ponieważ nie ma dopływu ciepła, z I zasady termodynamiki:

$$dU = \delta Q - \delta W = -PdV$$

odbywa się to kosztem energii wewnętrznej.

Z równania stanu gazu doskonałego mamy:

$$n\bar{R}dT = d(PV) = PdV + VdP$$

skąd:

$$dT = \frac{PdV + VdP}{n\bar{R}}$$

Podstawiając powyższe wyrażenie do:

$$-PdV = dU = nC_V dT$$

otrzymujemy:

$$-PdV = nC_V \frac{PdV + VdP}{n\bar{R}} = \frac{C_V}{C_P - C_V} (PdV + VdP) = \frac{1}{\gamma - 1} (PdV + VdP)$$

Ostatecznie:

$$-(\gamma - 1)PdV = PdV + VdP; \quad -\gamma PdV = VdP; \quad -\gamma \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P}$$

Całkując otrzymamy:

$$-\gamma \ln V = \ln P + C; \quad \ln(PV^\gamma) = C; \quad PV^\gamma = \text{const}$$

Z równania gazu doskonałego:

$$P = \frac{n\bar{R}T}{V}.$$

Po podstawieniu:

$$\left(\frac{n\bar{R}T}{V}\right)V^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

a także:

$$P\left(\frac{n\bar{R}T}{P}\right)^\gamma = \text{const}; \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$$

Ostatecznie, dla przemiany adiabatycznej:

$$PV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad T^{-\gamma} P^{\gamma-1} = \text{const}$$

Zadanie 1.

Dętka rowerowa jest napełniona powietrzem do ciśnienia 4,4 atm za pomocą pompki pobierającej powietrze pod ciśnieniem atmosferycznym (1 atm), w temperaturze 20°C (293 K). Jaka temperaturę w skali Celsjusza ma powietrze opuszczające pompkę, jeżeli $\gamma = 1,40$? Pomiń straty ciepła na ogrzanie ścianek pompki.

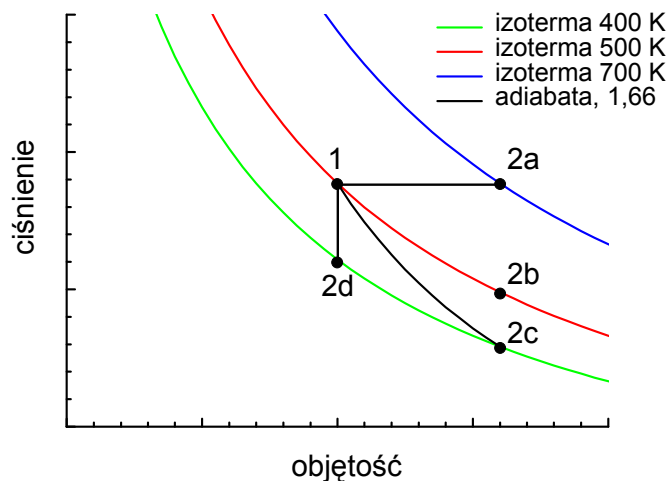
Odp. 173°C

Zadanie 2.

Dwa gazy, A i B, zajmujące takie same początkowe objętości V_0 i mające takie same początkowe ciśnienie P_0 zostały gwałtownie sprężone adiabatycznie, każdy do połowy swojej początkowej objętości. Jakie będą stosunki ich ciśnień końcowych do ciśnienia początkowego, jeżeli γ_A jest równe 5/3 (gaz jednoatomowy), a $\gamma_B = 7/5$ (gaz dwuatomowy)?

Odp. $P_A = P_0 \times 3,17$, $P_B = P_0 \times 2,64$

Sprawdzian



Uzereguj zaznaczone na wykresie przemiany według ilości ciepła przekazywanego do gazu. Zaczynij od wielkości największej.

5. Cztery wybrane przemiany; podsumowanie

W Tabeli 2 zestawiono podstawowe informacje dotyczące czterech wybranych przemian omawianych w tym wykładzie, którym podlegać może gaz doskonały.

Przemiana	stała wielkość	nazwa przemiany	równania
1	P	izobaryczna	$Q = nC_p\Delta T$, $W = P\Delta V$
2	T	izotermiczna	$\Delta U = 0$, $Q = W = n\bar{R}T\ln(V_2/V_1)$
3	PV^γ , $TV^{\gamma-1}$, $T^\gamma P^{1-\gamma}$	adiabatyczna	$Q = 0$, $\Delta U = W$
4	V	izochoryczna	$Q = \Delta U = nC_v\Delta T$, $W = 0$