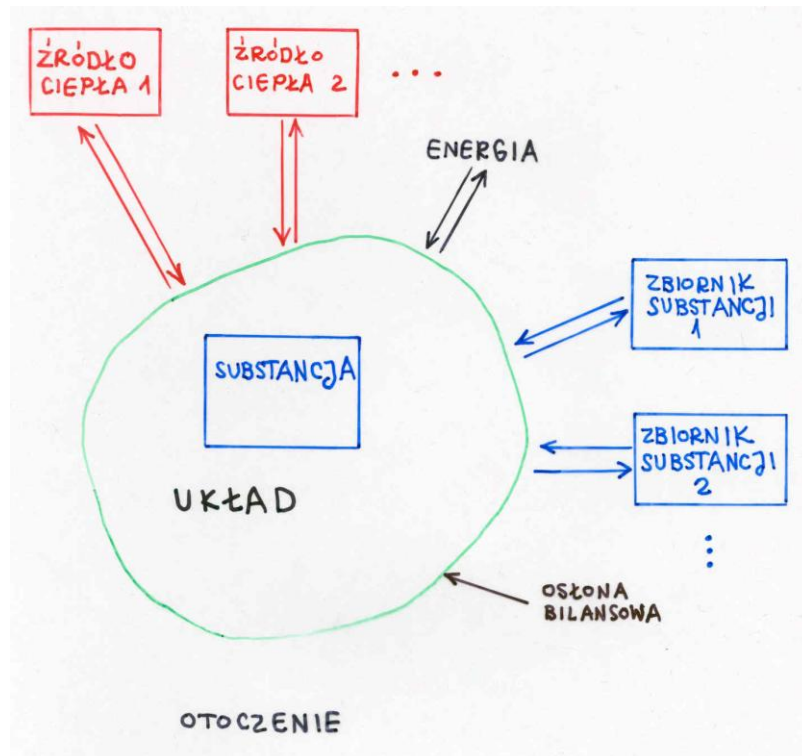


Definicje i pojęcia podstawowe



Rys. 1. Schemat ideowy układu termodynamicznego.

Układ termodynamiczny

Jest to część przestrzeni wyodrębniona za pomocą abstrakcyjnej osłony bilansowej.

Układem termodynamicznym może być gaz przechowywany w zbiorniku, spaliny w cylindrze tłokowego silnika spalinowego, a także wymiennik ciepła, czy maszyna przepływowa.

Otoczenie

Otoczeniem jest ta część przestrzeni, która nie należy do układu. W otoczeniu mogą znajdować się źródła ciepła oraz zbiorniki substancji.

Osłona bilansowa

Stanowi granicę pomiędzy układem a otoczeniem. Jej wielkość, kształt i położenie mogą ulegać zmianie. Umożliwia kontrolę ilości energii i substancji przepływających pomiędzy układem a otoczeniem.

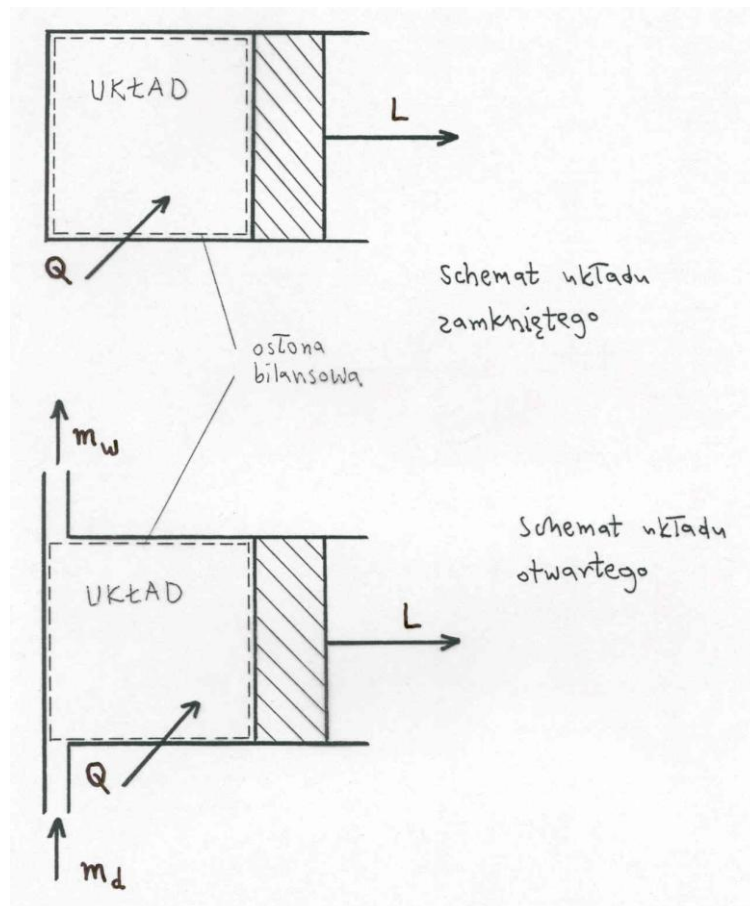
Duże znaczenie w termodynamice ma osłona *adiaterymiczna*, która uniemożliwia przepływ ciepła.

Układ zamknięty

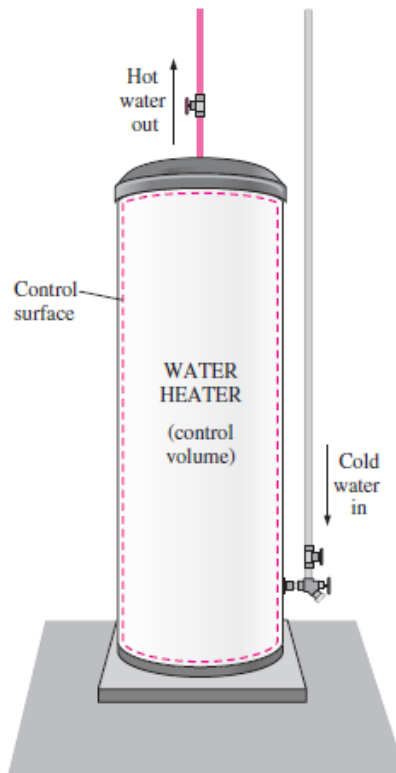
Układ, dla którego nie jest możliwa wymiana substancji z otoczeniem.

Układ otwarty

Układ, dla którego jest możliwa wymiana substancji z otoczeniem.



Rys. 2.



Rys. 3. Nagrzewnica wody jako przykład układu otwartego.

Układ odosobniony

Układ, dla którego nie jest możliwa wymiana ani substancji, ani energii z otoczeniem. Układ odosobniony ma w warunkach równowagi maksymalną entropię.

Techniczną realizacją układu odosobnionego może być termos. Sztuczne ścianki termosu uniemożliwiają wymianę energii na sposób pracy, natomiast dobra izolacja termiczna zapobiega wymianie energii na sposób ciepła. Szczelne zamknięcie termosu zapobiega wymianie energii wraz z substancją.

Parametry stanu

Stan układu termodynamicznego określają wartości parametrów stanu. Jeżeli żaden z parametrów stanu nie zmienia swojej wartości, nie zmienia się również stan układu. Parametr stanu jest to bezpośrednio mierzalna lub bezpośrednio niemierzalna wielkość fizyczna charakteryzująca się następującymi właściwościami:

1. Parametr stanu jest jedynie funkcją innych parametrów stanu (wartość parametru stanu dla określonego stanu zależy

tylko od wartości innych parametrów dla tego samego stanu, np. $v_1 = f(p_1, T_1)$, $u_1 = g(T_1)$, itd.).

2. Wartość parametru stanu nie zależy od sposobu, w jaki osiągnięto ten stan.
3. Przyrost parametru stanu jest równy różnicy jego wartości na końcu i początku przemiany.
4. Różniczka parametru stanu jest różniczką zupełną.

Parametry stanu, które nie są bezpośrednio mierzalne nazywamy także *funkcjami stanu*. Parametry stanu, których wartość zależy od ilości substancji nazywamy *ekstensywnymi*, natomiast te, których wartość nie zależy od ilości substancji *intensywnymi*. Intensywnymi parametrami stanu są m.in.: *temperatura*, *ciśnienie*, *objętość właściwa*, *entalpia właściwa*. Przykładowe parametry ekstensywne to: *objętość*, *entalpia*, *energia*. Nie są natomiast parametrami stanu takie wielkości fizyczne jak *praca*, *moc*, *ciepło*.

Dowolne wyrażenia algebraiczne złożone z parametrów stanu są także parametrami stanu, np. $u - Ts$ (energia swobodna, funkcja Helmholtza), $i - Ts$ (entalpia swobodna - funkcja Gibbsa).

Różniczka zupełna

Jeżeli wyrażenie różniczkowe

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (1)$$

jest różniczką zupełną, to

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \quad (2)$$

oraz istnieje taka funkcja

$$z = z(x, y) \quad (3)$$

że

$$\frac{\partial z(x, y)}{\partial x} = M(x, y) \quad (4a)$$

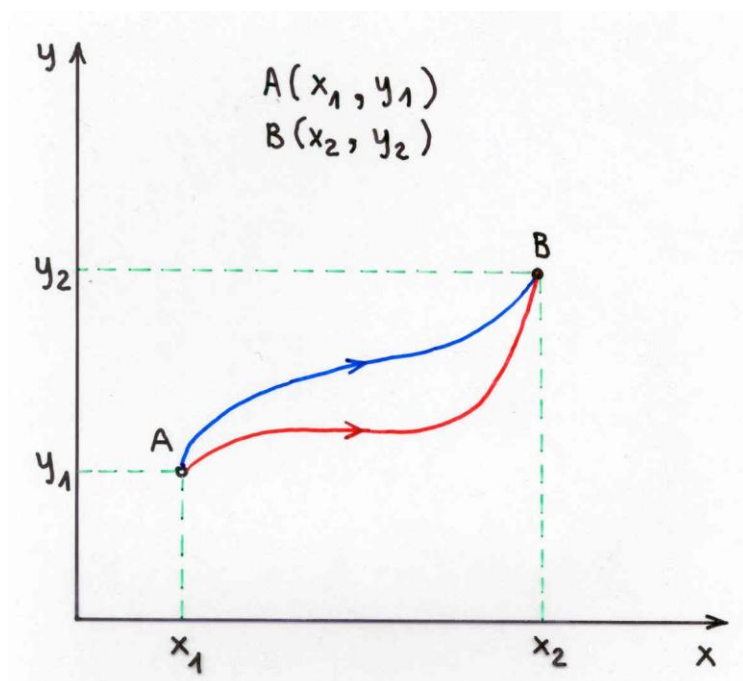
$$\frac{\partial z(x, y)}{\partial y} = N(x, y) \quad (4b)$$

Dla różniczki zupełnej zachodzi

$$\Delta z_{1-2} = \int_{AB} dz = z_2 - z_1 \quad (5)$$

niezależnie od drogi całkowania AB , gdzie

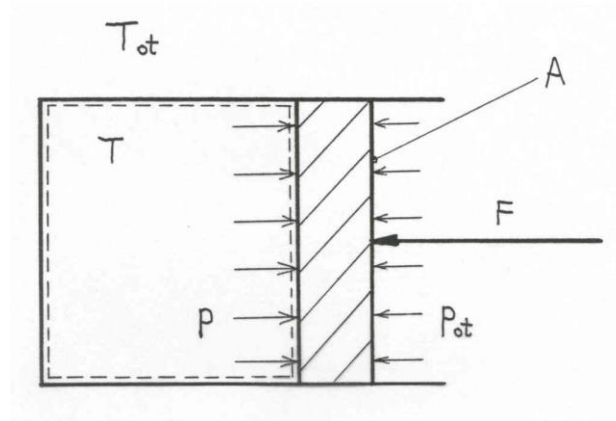
$$\begin{aligned} z_1 &= z(x_1, y_1) \\ z_2 &= z(x_2, y_2) \end{aligned} \quad (6)$$



Rys. 4. Różne drogi całkowania różniczki.

Równowaga termodynamiczna

W procesie fizycznym występuje równowaga termodynamiczna pomiędzy układem a otoczeniem (lub pomiędzy dwoma układami), gdy jednocześnie zachodzi równowaga mechaniczna (równowaga sił) oraz równowaga termiczna (równość temperatur). Przedmiotem termodynamiki równowagowej jest analiza stanów równowagi oraz zjawisk towarzyszących przejściu od jednego stanu równowagi do innego w sposób równowagowy (quasi-statyczny, kwazistatyczny). Przemiany, których każdy punkt jest stanem równowagi termodynamicznej, nazywamy przemianami kwazistatycznymi.



Rys. 5. Układ termodynamiczny w równowadze termodynamicznej.

Warunki równowagi termodynamicznej

$$pA = p_{ot}A + F$$

$$T = T_{ot}$$

Stan układu termodynamicznego

Najczęściej za układ termodynamiczny przyjmuje się czynnik termodynamiczny, czyli jakąś substancję. Stan jednostkowej ilości substancji prostej można jednoznacznie określić podając dowolne dwa niezależne intensywne parametry stanu, np.: ciśnienie i temperaturę, temperaturę i objętość właściwą, itd.

Modelowa substancja prosta to substancja jednorodna, izotropowa, o stałym składzie chemicznym, pozostająca w wewnętrznej równowadze termodynamicznej, na którą nie mają wpływu siły polowe (np.: siły pola grawitacyjnego, siły pola magnetycznego, itd.) oraz w której nie działają siły napięcia powierzchniowego.

Niezależne parametry stanu dla jednostkowej ilości (np. 1 kg) substancji prostej, na przykładzie gazu doskonałego

Parametry stanu są od siebie niezależne, jeżeli żadnego z nich nie można przedstawić jako funkcji określonej liczby pozostałych.

Niech będą dane trzy parametry termiczne: p , v , T . Czy są one od siebie niezależne?

Nie, bowiem zgodnie z termicznym równaniem stanu (ważnym dla gazów doskonałych i półdoskonałych) jest

$$pv = RT \quad (1)$$

gdzie R [J/(kg·K)] jest indywidualną stałą gazową. Stąd

$$p = \frac{RT}{v} \quad (2) \quad v = \frac{RT}{p} \quad (3)$$

$$T = \frac{pv}{R} \quad (4)$$

W przypadku 1 kg gazów doskonałych parametry niezależne są **dwa**, np.: p oraz v ; p oraz T ; v oraz T .

Czy w przypadku gazów doskonałych energia wewnętrzna właściwa, u , oraz temperatura, T , to niezależne parametry stanu?

Nie, ponieważ w tym przypadku

$$u = c_v T \quad (5)$$

Natomiast para parametrów: entropia właściwa, s , oraz temperatura, T , to niezależne parametry stanu. Bowiem s nie jest wyłącznie funkcją T , ale także innego parametru stanu, np. v .

$$s = s_0 + c_v \ln T + R \ln v \quad (6)$$

Także np. u oraz v są niezależnymi parametrami stanu.

Przemiana czynnika termodynamicznego

Zjawisko, podczas którego ulega zmianie wartość przynajmniej jednego parametru stanu czynnika termodynamicznego nazywamy przemianą czynnika termodynamicznego lub krótko przemianą termodynamiczną.

Typy przemian:

- 1) przemiana zamknięta; $m_d = m_w = 0$
- 2) przemiana otwarta; $m_d \neq 0$ i/lub $m_w \neq 0$
- 3) ekspansja; $dV > 0$
- 4) kompresja; $dV < 0$
- 5) rozprężanie; $dp < 0$

6) sprężanie; $dp > 0$

Rodzaje przemian:

- 1) przemiana izobaryczna; $p = \text{idem}$
- 2) przemiana izochoryczna; $V = \text{idem}$
- 3) przemiana izotermiczna; $T = \text{idem}$
- 4) przemiana adiateryczna; $Q = 0$
- 5) przemiana politropowa; $pV^z = \text{idem}$, gdzie $z \in [-\infty, +\infty]$
- 6) przemiana izentropowa; $S = \text{idem}$;
- 7) przemiana izentalpowa; $I = \text{idem}$;

Np. zamknięta ekspansja izobaryczna to przemiana, podczas której czynnik termodynamiczny ani nie jest doprowadzany do układu, ani nie jest wyprowadzany z układu, a objętość czynnika wzrasta bez zmiany jego ciśnienia.