

22. Ciepło i pierwsza zasada termodynamiki

22-1. Ciepło jako forma energii

Gdy połączy się dwa układy o różnych temperaturach, wtedy wspólna temperatura końcowa, jaką one osiągną, przypada w zakresie temperatur pośrednich, pomiędzy ich temperaturami początkowymi. Taki wniosek wynika z naszych codziennych obserwacji. Od dawna człowiek usiłował głębiej zrozumieć to zjawisko. Aż do początku dziewiętnastego stulecia wyjaśniano je postulując istnienie pewnej substancji materialnej, tzw. *cieplika*, znajdującego się we wszystkich ciałach. Wierzano, że ciało o wyższej temperaturze zawiera więcej ciepła niż ciało o temperaturze niższej. Gdy dwa ciała zostają zetknięte, ciało bogatsze w ciepło traci tyle ciepła na rzecz drugiego, że temperatury obu ciał wyrównują się. Teoria ciepła była w stanie w zadowalający sposób wyjaśnić wiele procesów, takich jak przewodnictwo cieplne czy wymiana ciepła między substancjami w kalorymetrze. Koncepcja ciepła jako *substancji*, której całkowita ilość pozostaje stała, ostatecznie nie mogła się jednak oprzeć próbie doświadczenia. Niemniej jednak jeszcze teraz często opisujemy zmiany temperatury jako przechodzenie „czegoś” z jednego ciała o temperaturze wyższej, do drugiego o temperaturze niższej, a to „coś” nazywamy ciepłem. Pożyteczną, lecz nie nadającą się do zastosowań rachunkowych, definicją ciepła jest definicja następująca: *ciepło jest to coś, co przenosi się między układem i jego otoczeniem w wyniku istnienia jedynie różnicy temperatur*.

Ostatecznie stało się rzeczą ogólnie zrozumiałą, że ciepło jest formą* energii, a nie substancją. Pierwszy przekonujący dowód tego, że ciepło nie może być substancją podał Amerykanin Benjamin Thompson (1753—1814), znany później jako hrabia Rumford. W pracy przedstawionej Towarzystwu Królewskiemu** w 1798 roku pisał on:

„...Jestem przekonany, że zwyczaj zachowywania otwartych oczu na wszystko, co dzieje się wokół nas, częściej prowadził przez przypadek lub w wyniku swobodnego działania wyobraźni... do owocnych wątpliwości, rozsądnych planów i udoskonaleń niż wszystkie najbardziej wytężone rozmyślenia filozofów, prowadzone w czasie specjalnie przeznaczonym na pracę badawczą. Właśnie przypadek naprowadził mnie na pomysł przeprowadzenia eksperymentów, z których mam zdać sprawozdanie”.

* Obecnie podkreśla się, że ciepło jest tylko różnym od pracy sposobem przekazywania energii (przyp. tłum.).

** Amerykanin Rumford uczestniczył w tworzeniu Instytutu Królewskiego w Londynie. Z drugiej strony, Instytut Smithsona w Waszyngtonie mógł powstać dzięki zapisowi 100 000 £ z majątku Anglika, Jamesa Smithsona (1765—1829).

Rumford dokonał swego odkrycia dozorując wiercenie luf armatnich dla rządu bawarskiego. Aby zapobiec przegrzewaniu, lufy wypełniano wodą, którą ciągle trzeba było dolewać, ponieważ zamieniała się ona w parę. Wiercono wtedy, że podtrzymywanie procesu wrzenia wody wymaga dostarczania ciepła. Ciągłe wytwarzanie ciepła wyjaśniano zakładając, że przy rozdrabnianiu substancji (co zachodzi podczas wiercenia) jej pojemność na utrzymywanie ciepła staje się coraz mniejsza i że uwalniany dzięki temu ciepłok powoduje wrzenie wody. W specjalnych doświadczeniach Rumford zaobserwował jednak, że woda gotowała się nadal, nawet wówczas, gdy wiertło było już tak tępe, że nie ścinało ani nie rozdrabniało materiału.

Po doświadczalnym wykluczeniu wszystkich interpretacji możliwych na gruncie teorii ciepła napisał on:

„...rozważając to zagadnienie nie wolno nam zapominać o tej najbardziej godnej uwagi okoliczności, że źródło ciepła wytwarzanego w tym doświadczeniu w wyniku tarcia, w sposób oczywisty wydaje się być niewyczerpalne... wydaje mi się rzeczą niezmiernie trudną, jeżeli nie wręcz niemożliwą, stworzenie innej koncepcji czegoś, co może być wzbudzane i przenoszone w taki sposób, w jaki w tych doświadczeniach było wzbudzane i przenoszone ciepło, niż koncepcja, że jest to RUCH”.

Mamy tu załączek koncepcji, że za powstawanie ciepła odpowiedzialna jest praca mechaniczna wkładana w proces wiercenia. Pogląd ten został jednak dokładnie sprecyzowany dopiero znacznie później, przez innych badaczy. Obecnie uważa się, że procesy te, tzn. znikanie energii mechanicznej i tworzenie się ciepła, nie są oddzielnymi zjawiskami, lecz że jest to proces przekształcania się jednej postaci energii w inną, z zachowaniem całkowitej energii układu.

Chociaż koncepcja energii i zasada zachowania energii obecnie wydają się zupełnie oczywiste, to jednak aż do roku 1850 była to idea nowatorska. Nie dostrzegli jej nawet tacy ludzie, jak Galileusz i Newton. W następnym okresie rozwoju fizyki idea ta doprowadziła do nowych odkryć. Jej wczesna historia jest z wielu względów warta uwagi. Zasadę zachowania energii odkryło niezależnie od siebie, mniej więcej w tym samym czasie, kilku badaczy, mianowicie: Julius Mayer (1814—1878) w Niemczech, James Joule (1818—1889) w Anglii, Hermann von Helmholtz (1821—1894) w Niemczech i L. A. Colding (1815—1888) w Danii*.

Pierwszym, który wykazał doświadczalnie, że przy zamianie pewnej ilości energii mechanicznej na ciepło zawsze wydzieliła się ta sama ilość ciepła, był Joule. W ten sposób została definitywnie ustalona równoważność ciepła i pracy mechanicznej jako dwóch różnych form energii.

Natomiast Helmholtz pierwszy jasno wyraził twierdzenie, że nie tylko ciepło i energia mechaniczna, ale także wszystkie formy energii są równoważne i że nie może zniknąć żadna ilość jednej postaci energii bez równoczesnego pojawienia się takiej samej ilości energii w jakiejś innej postaci.

* Z pośmiertnej publikacji *Rozważań* (w 1872 r., w 40 lat po śmierci) francuskiego inżyniera Sadi Carnota (1796—1832) wynika, że doszedł on do zasady zachowania energii jeszcze wcześniej niż inni. Wiele do myślenia powinno dać Czytelnikowi zdanie sobie sprawy z faktu, że wszyscy spośród pięciu ludzi, którzy pierwsi zrozumieli zasadę zachowania energii, byli młodzi i nie związani zawodowo z fizyką w czasie dokonywania tego odkrycia: Mayer (lekarz, lat 28), Helmholtz (fizjolog, lat 32), Colding (inżynier, lat 27) i Joule (przemysłowiec, odziedziczył browar swego ojca, lat 25) oraz Carnot (inżynier, lat 34). Dla porównania podajemy wiek Rumforda, który był człowiekiem starszym, lat 45.

22-2. Ilość ciepła i ciepło właściwe

Jednostkę ciepła Q przywykliśmy definiować* ilościowo przez określenie zmian powstałych w ciele podczas określonych procesów. Mówimy więc, że jeżeli podczas ogrzewania temperatura jednego kilograma wody podnosi się z $14,5^{\circ}\text{C}$ do $15,5^{\circ}\text{C}$, to do układu została dostarczona jedna *kilokaloria* (kcal) ciepła. Jako jednostki ciepła używa się także *kalorii* ($= 10^{-3}$ kcal). (Przy okazji chcemy dodać, że „kaloria” używana jako miara wartości kalorycznej pożywienia odpowiada naszej kilokalorii.)

Temperatury odniesienia (bliskie temperatury pokojowej) należało ustalić dlatego, że ilość ciepła potrzebna do spowodowania jednostopniowego przyrostu temperatury zmienia się nieco ze zmianą wybranego zakresu temperatur. W większości praktycznych zastosowań możemy jednak te zmiany pominąć. Związki między jednostkami ciepła są następujące:

$$1,000 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}.$$

Substancje różnią się od siebie pod względem ilości ciepła niezbędnego do wywołania danego wzrostu temperatury danej masy. Stosunek ilości energii ΔQ dostarczonej do ciała w postaci ciepła, do odpowiadającego tej energii przyrostu temperatury ΔT , jest nazywany *pojemnością cieplną* C ciała, tzn.

$$C = \text{pojemność cieplna} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Słowo „pojemność” może być mylące, ponieważ sugeruje ono, że chodzi o „ilość ciepła, które może znajdować się w ciele”. Takie rozumienie tego pojęcia jest jednak ze względów zasadniczych pozbawione sensu. Pojęcie to oznacza po prostu ilość energii jaką należy dostarczyć do ciała w postaci ciepła, aby podwyższyć jego temperaturę o jeden stopień.

Pojemność cieplna przypadająca na jednostkę masy ciała, nazywana *ciepłem właściwym*, stanowi cechę charakterystyczną substancji, z której zbudowane jest to ciało:

$$c = \frac{\text{pojemność cieplna}}{\text{masa}} = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}. \quad (22-1)$$

Poprawnie mówimy o pojemności cieplnej miedzianej monety — z jednej strony, ale o ciepłe właściwym miedzi — z drugiej strony.

Ani pojemność cieplna ciała, ani ciepło właściwe materiału nie są stałe, lecz zależą od temperatury (od położenia przedziału temperatur). Poprzednie równania dają wyłącznie średnie wartości tych wielkości w wybranym przedziale temperatur ΔT . Po przejściu do granicy, dla $\Delta T \rightarrow 0$, możemy mówić o ciepłe właściwym w konkretnej temperaturze T . Ciepło, jakie należy dostarczyć ciału o masie m i ciepłe właściwym c , ażeby podnieść jego temperaturę od T_i do T_f , przy założeniu że $\Delta T \ll T_f - T_i$, jest równe

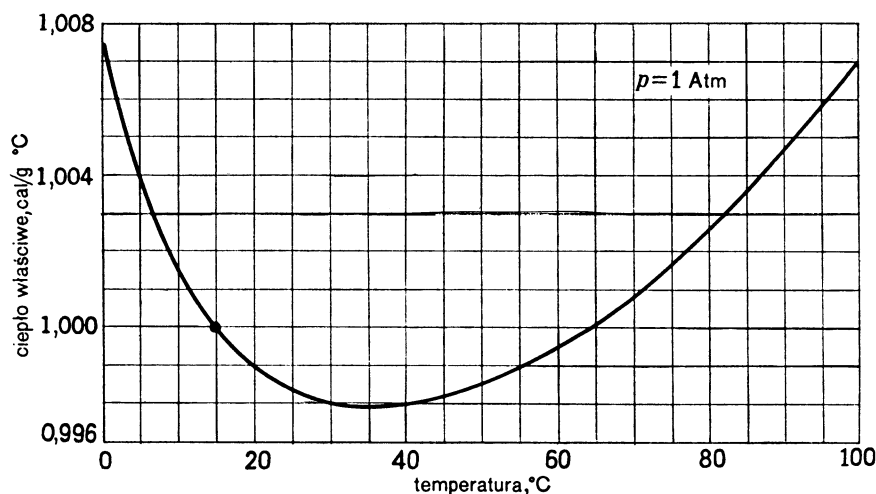
$$Q = \sum \Delta Q = \sum_{T_i}^{T_f} mc \Delta T. \quad (22-2)$$

Po przejściu do różniczkowych przyrostów temperatury otrzymujemy

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c dT, \quad (22-3)$$

* W paragrafie 22-5 zobaczymy, jak definiuje się kalorię obecnie.

gdzie c jest funkcją temperatury. Dla zwykłych temperatur i dla zwykłych przyrostów temperatury, ciepło właściwe można uważać za wielkość stałą. Rysunek 22-1 przedstawia zmianę ciepła właściwego wody w funkcji temperatury. Aby móc zrobić taki wykres musimy, w celu uzyskiwania ciepła, posłużyć się elektryczną spiralą grzejącą; pozwoli to nam dokładnie określić ilość dostarczonego ciepła. Z wykresu widzimy, że ciepło właściwe wody zmienia się o mniej niż 1% w porównaniu z wartością $1,000 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, w temperaturze 15°C .



Rys. 22-1. Zmiany ciepła właściwego wody z temperaturą, przy ciśnieniu 1,00 atm. Kółko znajdujące się przy 15°C przypomina definicję kalorii

Równanie (22-1) nie definiuje ciepła właściwego jednoznacznie; musimy jeszcze ściśle określić warunki, w jakich ciepło ΔQ jest dostarczane do próbki. Takim warunkiem jest zapewnienie tego, by próbka pozostawała podczas dostarczania ciepła pod normalnym (stałym) ciśnieniem atmosferycznym. Jest to warunek podstawowy, ale oprócz niego istnieje jeszcze wiele innych możliwych warunków, przy których otrzymujemy na ogół różne wartości c . Określając ściśle te warunki otrzymujemy jednoznaczne wartości c , takie jak ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu c_p , ciepło właściwe w stałej objętości c_v itp.

Tablica 22-1

Wartości c_p dla niektórych ciał stałych

(w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem $p = 1,0 \text{ atm}$)

Substancja	Ciepło właściwe $\text{cal/g} \cdot \text{K}$	Ciepło właściwe $\text{J/g} \cdot \text{K}$	Masa molowa g/mol	Ciepło molowe $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$	Ciepło molowe $\text{J/mol} \cdot \text{K}$
glin	0,215	0,900	27,0	5,82	24,4
węgiel	0,121	0,507	12,0	1,46	6,11
miedź	0,0923	0,386	63,5	5,85	24,5
ołów	0,0305	0,128	207	6,32	26,5
srebro	0,0564	0,236	108	6,09	25,5
wolfram	0,0321	0,134	184	5,92	24,8

W tabelicy 22-1 (w drugiej kolumnie) podano ciepła właściwe przy stałym ciśnieniu dla niektórych pierwiastków stałych; ciepłem właściwym gazów zajmiemy się później. Warto zauważyć, że ciepło właściwe wody, równe $1,000 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, jest duże w porównaniu z ciepłem właściwym większości substancji.

Przykład 1. Bryłka miedzi o masie 75 g po wyjęciu z pieca hutniczego zostaje wrzucona do szklanej zlewki o masie 300 g, zawierającej 200 g wody. Temperatura wody wzrasta z 12°C do 27°C . Jaka jest temperatura pieca?

Mamy tu przykład dwóch układów o różnych temperaturach początkowych, osiągających po zetknięciu stan równowagi termicznej. Nie dostarczono do układu żadnej energii mechanicznej, zachodzi więc wyłącznie wymiana ciepła. Stąd

ciepło utracone przez miedź = ciepło otrzymane przez zlewkę i wodę,

$$m_m c_m (T_m - T_r) = (m_s c_s + m_w c_w) \cdot (T_r - T_w).$$

Wskaźnik m oznacza miedź, s — szkło oraz w — wodę. Temperatura początkowa miedzi wynosi T_m , wody w zlewce T_w , a T_r jest końcową temperaturą w stanie równowagi. Podstawiając wartości liczbowe, $c_m = 0,093 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, $c_s = 0,12 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ oraz $c_w = 1,0 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, otrzymujemy

$$(75 \text{ g} \cdot 0,093 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(T_m - 27^\circ\text{C}) =$$

$$= (300 \text{ g} \cdot 0,12 \text{ cal/g} \cdot \text{K} + 200 \text{ g} \cdot 1,0 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(27^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C}),$$

skąd, po rozwiązaniu ze względu na T_m ,

$$T_m = 530^\circ\text{C}.$$

Jakie przybliżenia, zarówno doświadczalne jak i teoretyczne, zastosowaliśmy milcząco, żeby uzyskać tę odpowiedź?

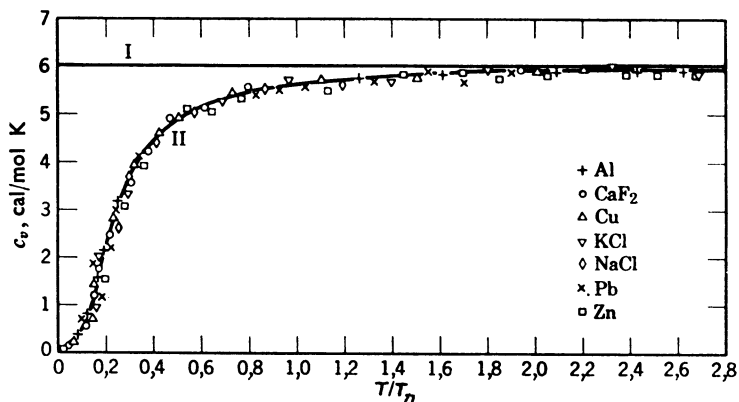
22-3. Ciepła molowe ciał stałych

Na podstawie drugiej kolumny tabelicy 22-1 można wyciągnąć wniosek, że ciepła właściwe ciał stałych zmieniają się znacznie przy przechodzeniu od jednej substancji do drugiej. Zupełnie inna będzie sytuacja, gdy porównamy takie próbki substancji, które zawierają jednakowe liczby atomów, zamiast próbek o tej samej masie. Można to uzyskać, wyrażając ciepło właściwe (nazywane wówczas ciepłem właściwym molowym albo krótko *ciepłem molowym*) w $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$ zamiast w $\text{cal/g} \cdot \text{K}$. W 1819 roku Dulong i Petit wykazali, że ciepła molowe wszystkich substancji, z nielicznymi wyjątkami (patrz węgiel w tabelicy 22-1), mają wartości bliskie $6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$. Ciepła molowe, zestawione w piątej i szóstej kolumnie tabelicy 22-1, obliczamy mnożąc ciepło właściwe (druga i trzecia kolumna) przez masę molową (czwarta kolumna). Widzimy, że w przeliczeniu na *jedną cząsteczkę*, ilość ciepła potrzebna do podgrzania ciała stałego o jeden stopień jest, w przybliżeniu, taka sama dla prawie wszystkich materiałów. Ta uderzająca prawidłowość ma wielkie znaczenie dla cząsteczkowej teorii materii.

W rzeczywistości ciepło właściwe zmienia się z temperaturą, dążąc do zera dla $T \rightarrow 0 \text{ K}$, a do wartości podanej przez Dulonga i Petita dla $T \rightarrow \infty$. Ponieważ wydaje się, że dla określenia ciepła potrzebnego do ogrzania ciała ważniejsza jest liczba cząsteczek niż rodzaj cząsteczek, więc powinniśmy oczekiwać, że ciepło molowe różnych substancji powinno w podobny sposób zależeć od temperatury. Wykres 22-2 dowodzi, że istotnie ciepła molowe różnych substancji leżą na tej samej krzywej, jeśli dokonamy pewnej prostej, związanej z doświadczeniem, korekcji skali temperatury. Na osi poziomej wykresu (rys. 22-2) odkładamy bezwymiarowy iloraz T/T_D , gdzie T jest temperaturą w skali Kelvina, a T_D — charakterystyczną temperaturą, nazywaną *temperaturą Debye'a*, która ma określoną, stałą wartość dla każdego materiału. Dla ołowiu

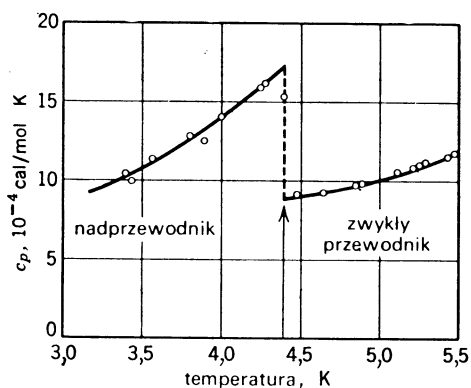
* *Mol* (gramocząsteczka) jakiejś substancji jest to taka ilość tej substancji, która zawiera określoną liczbę elementarnych „cegiełek”, a mianowicie $6,02252 \cdot 10^{23}$, zwaną *liczbą Avogadra*. Liczba ta wynika z definicji jednego mola atomów węgla (ściślej izotopu ^{12}C), która mówi, że gramocząsteczka węgla ma masę równą dokładnie 12 g. *Masa molowa* μ substancji jest to wielkość określająca masę przypadającą na 1 mol tej substancji. Tak więc masa molowa zwykłego tlenu wynosi 32 g/mol. Chociaż mol określa ilość substancji, nie możemy zastąpić go masą w gramach, dopóki nie wiemy, z jakich „cegiełek” składa się substancja; mogą to być atomy, cząsteczki chemiczne, jony, elektrony oraz inne cząstki lub określone grupy cząstek.

doświadczalna wartość T_D wynosi 88 K, a dla węgla $T_D = 1860$ K. Na podstawie tych danych Czytelnik może sprawdzić, że wartości ilorazu $T/T_D = 0,600$ odpowiada dla ołowiu wartość $T = 53$ K, a dla węgla $T = 1120$ K. Z drugiej strony, temperatura pokojowa (≈ 300 K) odpowiada wartości $T/T_D = 3,4$ dla ołowiu oraz $T/T_D = 0,16$ dla węgla. Widzimy więc z rys. 22-2, że dawniej, gdy osiągalne były tylko pokojowe temperatury, mogło się wydawać, że ołów spełnia regułę Dulonga-Petita, natomiast węgiel jest wyjątkiem od tej reguły.



Rys. 22-2. Wartości molowe ciepła właściwego (c_v) dla kilku wybranych substancji. Linia I reprezentuje regułę Dulonga-Petita, krzywa II — teorię Debye'a

Linia prosta I na rys. 22-2 odpowiada wartości podanej przez Dulonga i Petita w 1819 roku; jest ona zgodna z doświadczeniem w wysokich temperaturach, natomiast zawodzi w niskich temperaturach. Jest to związane z założeniem, że wszystkie atomy ciała stałego drgają niezależnie od siebie, jak oscylatory harmoniczne. Krzywą II zawdzięczamy Debye'owi (1912). Charakterystyczną temperaturę T_D w teorii Debye'a, bezpośrednio związaną z częstością drgań charakterystyczną dla materiału, można wyznaczyć niezależnie z doświadczeń dotyczących ciepła właściwego. Następnie, analizując sprzężone drgania atomów przy użyciu zasad kwantowych, otrzymuje się wzór na ciepło molowe, który to wzór wyrażony przez bezwymiarową wielkość T/T_D jest taki sam dla wszystkich substancji. Wspaniała zgodność tego wzoru (krzywa II) z doświadczeniem jest triumfem fizyki kwantowej*.



Rys. 22-3. Ciepło właściwe tantalum w pobliżu temperatury jego przejścia w stan nadprzewodnictwa

* Wyniki przedstawione na rys. 22-2 są wartościami c_v , natomiast w tablicy 22-1 mamy podane wartości c_p . Pierwsze są łatwiejsze do teoretycznego wyliczenia, ponieważ nie trzeba brać pod uwagę rozszerzalności cieplnej, natomiast drugie (dla ciał stałych) są znacznie łatwiejsze do zmierzenia. Są one powiązane prostym wzorem termodynamicznym

$$c_p = c_v + (T\beta^2/\kappa\rho),$$

w którym β jest współczynnikiem rozszerzalności objętościowej, $\kappa = (-\Delta V/V\Delta p)$ jest (izotermicznym) współczynnikiem ściśliwości, a ρ — gęstością. W temperaturze pokojowej różnica pomiędzy c_p i c_v dla typowych ciał stałych wynosi około 5%.

Substancje, których dotyczy rys. 22-2, są substancjami „normalnymi”, w tym sensie, że nie topią się one, nie wrzą, nie zmieniają swej struktury krystalicznej itp., we wspomnianym zakresie temperatur. Pomiary ciepła właściwego, opisujące pochłanianie energii przez ciało stałe w całym zakresie temperatur, są czułym testem pozwalającym wykrywać wszelkie cząsteczkowe, atomowe i elektronowe zmiany tego rodzaju. Rysunek 22-3, na przykład, przedstawia wykres ciepła właściwego tantalu w pobliżu 4,39 K. Poniżej tej temperatury przejściowej tantal traci swój opór elektryczny, stając się nadprzewodnikiem. Powyżej tej temperatury ma on opór typowy dla zwykłego metalu.

22-4. Przewodnictwo cieplne

Przenoszenie energii wywołane różnicą temperatur między sąsiednimi częściami ciała jest nazywane *przewodnictwem cieplnym*. Rozważmy płaski kawałek jakiegoś materiału o powierzchni A i grubości Δx , którego powierzchnie są utrzymywane w różnych temperaturach. Mierzmy ilość ciepła ΔQ przepływającą prostopadle do powierzchni w czasie Δt . Doświadczenie wykazuje, że ΔQ jest proporcjonalne do Δt oraz do A i że dla ustalonej różnicy temperatur ΔT , ΔQ jest proporcjonalne do $\Delta T/\Delta x$ przy określonym Δt i A i przy założeniu, że zarówno ΔT , jak i Δx są małe. Mamy więc

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \sim A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (\text{w przybliżeniu}). \quad (22-4a)$$

Dla granicznej, infinitezymalnej grubości dx , na której występuje różnica temperatur dT , otrzymujemy podstawowe prawo przewodnictwa cieplnego, określające strumień ciepła H ,

$$H = -kA \frac{dT}{dx}. \quad (22-4b)$$

Tablica 22-2

Przewodności cieplne

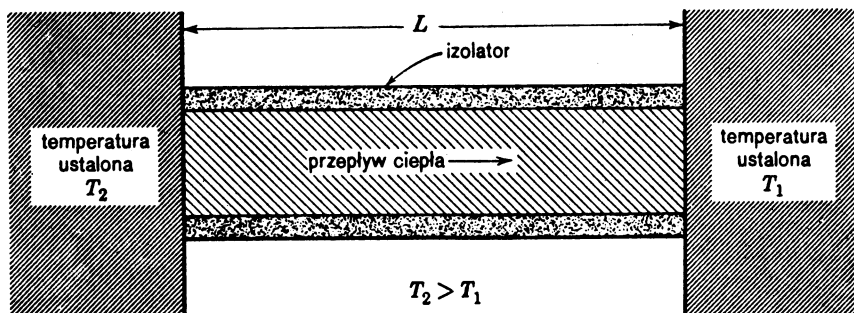
(Gazy w temperaturze 0°C, inne ciała — w temperaturze pokojowej)

	kcal/s · m · K	J/s · m · K
metale		
aluminium	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$20 \cdot 10^1$
mosiądz	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^1$
miedź	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$39 \cdot 10^1$
ołów	$8,3 \cdot 10^{-3}$	35
srebro	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$41 \cdot 10^1$
stal	$1,1 \cdot 10^{-2}$	46
gazy		
powietrze	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
wodór	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
tlen	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
inne		
azbest	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-2}$
beton	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-1}$
korek	$4 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-2}$
szkło	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-1}$
lód	$4 \cdot 10^{-4}$	$17 \cdot 10^{-1}$
drewno	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-2}$

H (mierzone np. w cal/s; patrz równ. (22-4a)) jest tu prędkością przenoszenia ciepła przez powierzchnię A , dT/dx nazywamy *gradientem temperatury*, a k jest współczynnikiem proporcjonalności, nazywanym *przewodnością cieplną*. Kierunek przepływu ciepła wybieramy w kierunku wzrostu x ; ponieważ ciepło przepływa w kierunku malejącej temperatury T , wprowadzamy do równania (22-4b) znak minus (tzn. żądamy, by H było dodatnie, gdy dT/dx jest ujemne).

Substancja o dużej przewodności cieplnej k jest dobrym przewodnikiem ciepła; substancja o małej przewodności cieplnej k jest złym przewodnikiem ciepła, czyli dobrym izolatorem cieplnym. Wartość k zależy od temperatury, rosnąc nieznacznie ze wzrostem temperatury. W praktyce można jednak przyjmować, że k jest stałe w obszarze całej substancji, jeżeli różnice temperatur między jej częściami nie są zbyt wielkie. W tablicy 22-2 zestawiliśmy wartości k dla różnych substancji; widzimy, że metale są lepszymi przewodnikami ciepła niż niemetale, i że gazy są złymi przewodnikami ciepła.

Zastosujmy równanie (22-4b) do pręta o długości L i o stałym przekroju poprzecznym A , w którym ustalił się stan stacjonarny (rys. 22-4). W stanie stacjonarnym temperatura każdego punktu jest stała w czasie. W związku z tym H jest takie samo dla wszystkich przekrojów poprzecznych. (Dlaczego?) Ale $H = -kA dT/dx$, więc dla stałych k i A gradient temperatury dT/dx jest taki sam dla wszystkich przekrojów poprzecznych.



Rys. 22-4. Przewodzenie ciepła przez izolowany termicznie, przewodzący pręt

Dlatego T liniowo maleje wzdłuż pręta, z czego wynika, że $-dT/dx = (T_2 - T_1)/L$. A więc, szybkość przenoszenia energii w postaci ciepła wynosi

$$H = kA \frac{T_2 - T_1}{L}. \quad (22-5)$$

Zjawisko przewodnictwa cieplnego również dowodzi, że pojęcia ciepła i temperatury są czymś wyraźnie różnym. Różne pręty, na których końcach występują takie same różnice temperatur, mogą w tym samym czasie przewodzić zupełnie różne ilości ciepła.

Przykład 2. Rozważmy dwuwarstwową płytkę, utworzoną z dwóch różnych materiałów mających różne grubości L_1 i L_2 , i różne przewodności cieplne k_1 i k_2 . Obliczamy szybkość przepływu ciepła przez tę płytkę (rys. 22-5) w stanie stacjonarnym, gdy temperatury zewnętrznych powierzchni wynoszą T_2 i T_1 .

Niech T_x będzie temperaturą na powierzchni łączącej materiały. Wówczas

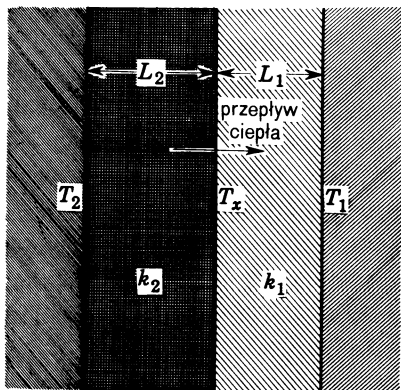
$$H_2 = \frac{k_2 A (T_2 - T_x)}{L_2}$$

oraz

$$H_1 = \frac{k_1 A (T_x - T_1)}{L_1}.$$

W stanie stacjonarnym $H_2 = H_1 = H$,

$$\frac{k_2 A (T_2 - T_x)}{L_2} = \frac{k_1 A (T_x - T_1)}{L_1}.$$



Rys. 22-5. Przykład 2. Przewodzenie ciepła przez dwie warstwy wykonane z materiałów o różnych współczynnikach przewodnictwa cieplnego

Niech H będzie szybkością przenoszenia ciepła (taką samą dla wszystkich przekrojów). Wtedy, znajdując T_x i podstawiając otrzymaną wartość do każdego z tych równań, otrzymujemy

$$H = \frac{A(T_2 - T_1)}{(L_1/k_1) + (L_2/k_2)}.$$

Uogólnienie tego wzoru na przypadek dowolnej liczby stykających się warstw jest oczywiste:

$$H = \frac{A(T_2 - T_1)}{\sum (L_i/k_i)}.$$

22-5. Mechaniczny równoważnik ciepła

Widzieliśmy już (§ 7-2), że jako jednostkę pracy wybrano 1 dżul, a jako jednostkę ciepła (§ 22-2) 1 kalorię. Pracę i ciepło traktowano jako oddzielne pojęcia aż do czasu, gdy Rumford w roku 1798 zasugerował (§ 22-1), że może istnieć związek między ciepłem a pracą mechaniczną. Istnienie takiego związku zostało ostatecznie ustalone w połowie dziewiętnastego wieku i przedstawione w postaci zasady zachowania energii. Zasada ta stwierdza, że ciepło i praca są to różne formy energii i że istnieje między nimi zależność, którą można przedstawić w postaci *mechanicznego równoważnika ciepła*. Jaka ilość pracy jest równoważna 1 kalorii ciepła eksperymentalnie stwierdził po raz pierwszy w roku 1850 Joule.

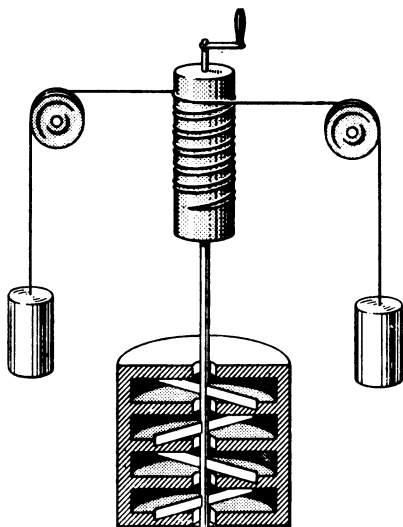
Joule posłużył się aparaturą, w której opadające ciężarki wprawiały w ruch obrotowy zespół łopatek umieszczony w zbiorniku z wodą (rys. 22-6). Podczas jednego cyklu ciężarki wykonywały określoną ilość pracy, przy czym temperatura wody o masie m wzrastała o dającą się zmierzyć wielkość ΔT . Taki sam przyrost temperatury *można było* uzyskać dostarczając do układu energię w postaci ciepła, w ilości równej

$$Q = mc\Delta T.$$

Dzięki temu, mierząc W , obserwując ΔT i wyliczając Q można stwierdzić, że

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}.$$

Znaczy to, że przy całkowitej zamianie pracy mechanicznej na ciepło z 4,186 J pracy otrzymujemy ilość energii równą 1 kalorii, inaczej mówiąc taką ilość, która podnosi temperaturę 1 g wody z 14,5°C do 15,5°C*.



Rys. 22-6. Przyrząd Joule'a służący do pomiaru mechanicznego równoważnika ciepła. Opadające ciężarki obracają łopatki, które mieszają wodę w zbiorniku, co powoduje wzrost jej temperatury

Jednostką energii w obecnie stosowanym układzie SI jest 1 dżul ($= 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$). Natomiast kaloria jest jednostką ostatnio rzadziej używaną w praktyce laboratoryjnej. Jednakże, jest to jednostka do niedawna powszechnie stosowana w literaturze naukowej i w celu umożliwienia dalszego jej stosowania wprowadzono nową jednostkę, *kalorię termochemiczną*** , zdefiniowaną jako 1 cal (termochemiczna) = 4,1868 J (dokładnie). Nowa kaloria praktycznie biorąc niewiele różni się od dawnej.

Joule wykonał również wiele innych eksperymentów (mieszanie rtęci, przepychanie wody przez wąskie rury, wzajemne pocieranie pierścieni żelaznych zanurzonych w rtęci, itp.). Wyciągnięte przez niego wnioski są godne uwagi ze względu na (1) wykazaną zrzeczność i pomysłowość, (2) dokładność ostatecznych rezultatów, które różnią się zaledwie o około 1% od obecnie otrzymywanych wartości, (3) wpływ, jaki wywarły one na przekonanie wszystkich uczonych o słuszności koncepcji, że ciepło podobnie jak praca jest formą energii.

* Henry Rowland w 1879 roku wykonał bardzo dokładne pomiary mechanicznego równoważnika ciepła. Praca ta do dziś pozostaje wzorem starannego przeprowadzania doświadczeń. Jego rezultaty różnią się od obecnie przyjmowanych wartości tylko o 1/2000. Rowland ukończył Rensselaer Polytechnic Institute w roku 1870, a w roku 1876 został pierwszym profesorem fizyki na nowo otwartym wówczas uniwersytecie Johna Hopkinsa, gdzie przeprowadził to doświadczenie. Patrz: Samuel Rezneck, *The Education of an American Scientist*, Henry A. Rowland, *American Journal of Physics*, February 1960, oraz John D. Miller, *Rowland's Physics*, *Physics Today*, July 1976.

** W polskiej literaturze obowiązuje tylko układ SI, a więc w tym przypadku tylko jednostka dżul (przyp. tłum.).

22-6. Ciepło i praca

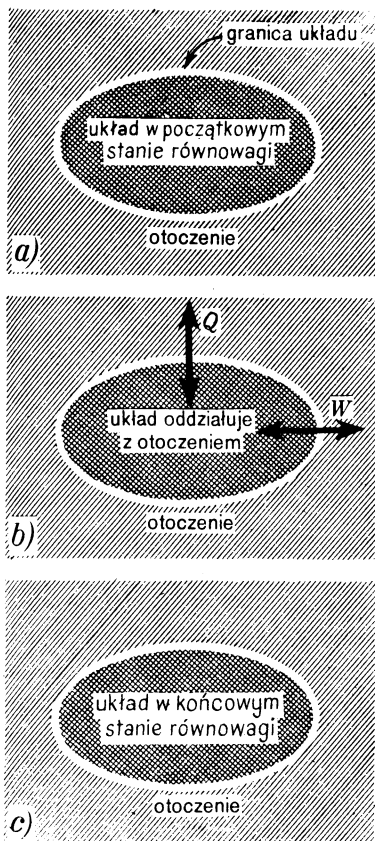
Widzieliśmy, że *ciepło jest energią, która przepływa z jednego ciała do drugiego w wyniku istnienia różnicy temperatur między nimi*. Pogląd, że ciepło jest czymś zawartym w ciele, co zakładała teoria ciepłika, jest sprzeczny z wieloma faktami doświadczalnymi. Tylko wtedy, gdy energia przepływa wskutek istnienia różnicy temperatur, nazywamy ją energią cieplną. Gdyby ciepło było substancją lub określonym rodzajem energii, który zachowuje swą tożsamość w zawierającym go układzie, nie można by go w nieskończonych ilościach usuwać z nie zmieniającego się układu. Już dawno temu Rumford wykazał jednak, że jest to możliwe. Istotnie, przy ciągłym wykonywaniu pracy mechanicznej w aparacie Joule'a możemy pobierać nieskończoną ilość ciepła z wody, łącząc ją, na przykład, z zimniejszym układem, bez zmiany jej stanu.

Z tych samych powodów również praca nie jest czymś, co znajduje się w określonej ilości w układzie. Możemy włożyć nieskończoną ilość pracy w układ, co znów ilustruje aparatura Joule'a. Ponieważ energia cieplna jest przekazywana w wyniku istnienia różnicy temperatur, możemy odróżniać ciepło od pracy, określając *pracę jako energię, która jest przekazywana z jednego układu do drugiego w taki sposób, że nie wymaga to bezpośredniego istnienia różnicy temperatur*. Taka definicja jest zgodna z naszym poprzednim sposobem posługiwania się tym terminem. Tak więc, w wyrażeniu $dW = F dx$ siła F może być pochodzenia elektrycznego, magnetycznego, grawitacyjnego lub jeszcze innego. Termin *praca* obejmuje wszystkie te sposoby przekazywania energii, lecz w szczególności wyklucza przenoszenie energii związane z istnieniem różnicy temperatur.

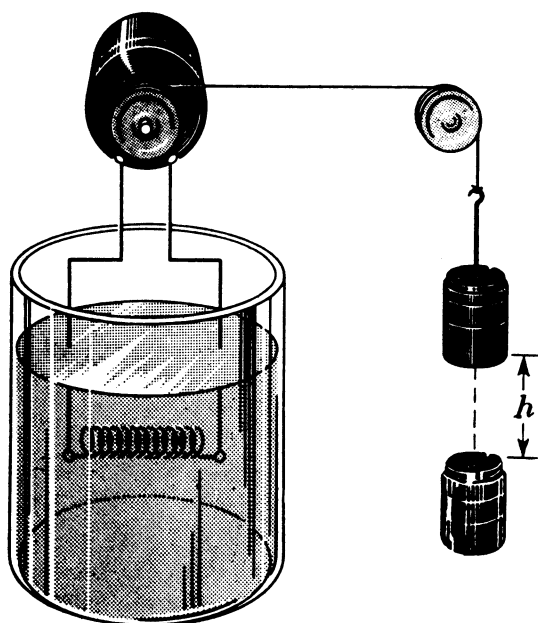
Zajmijmy się następnym prostym przykładem, mianowicie pocieraniem o siebie dwóch powierzchni. Nie istnieje granica ilości ciepła, które można otrzymywać z tego układu, ani ilości pracy, którą można do tego układu dostarczać, tak że nie mają żadnego określonego sensu takie zdania, jak „ciepło w układzie” czy „praca w układzie”. Wielkości Q i W nie charakteryzują stanu równowagi układu, wiążą się natomiast z *procesami termodynamicznymi*, które przeprowadzają układ z jednego stanu równowagi w inny, w wyniku oddziaływania z otoczeniem. Tylko w czasie takich procesów możemy nadać jakiś sens ciepłu i pracy; możemy wówczas identyfikować Q z ciepłem przenoszonym do lub z układu oraz W z pracą wykonywaną na układzie lub przez układ. Badanie takich procesów i zmian energii wywoływanych wykonywaniem pracy i przepływem ciepła jest głównym zadaniem *termodynamiki*.

Na rysunku 22-7 przedstawiony jest ogólny proces termodynamiczny. Musimy najpierw dokładnie określić, co jest układem, a co otoczeniem. W celu wyróżnienia układu otoczyliśmy go powierzchnią zamkniętą. Na rysunku (a) układ znajduje się w *stanie początkowym*, w równowadze z zewnętrznym otoczeniem. Na rysunku (b) układ oddziałuje ze swoim otoczeniem przez jakieś określone *procesy termodynamiczne*. Podczas tych procesów energia w postaci ciepła oraz (lub tylko) pracy może wchodzić lub wychodzić z układu. Strzałki przedstawiające przepływ Q lub W muszą przebiegać powierzchnią otaczającą układ. Na rysunku (c) mamy układ, który osiągnął *stan końcowy* i jest znów w równowadze z zewnętrznym otoczeniem.

Rysunek 22-8 przedstawia spadający ciężarek obracający wirnik generatora prądu, który z kolei przesyła prąd elektryczny przez opornik zanurzony w zbiorniku z wodą. Przyjmijmy, że układem jest generator (wraz z dołączonym do niego obwodem elek-



Rys. 22-7. (a) Układ w stanie początkowym w równowadze ze swym otoczeniem. (b) Proces termodynamiczny, podczas którego układ może wymieniać ciepło Q i pracę W ze swym otoczeniem. (c) Końcowy stan równowagi osiągnięty w wyniku procesu



Rys. 22-8. Ciepło a praca. Opadający ciężarek napędza generator elektryczny; generator powoduje przepływ prądu przez opornik ogrzewający wodę, w której jest zanurzony

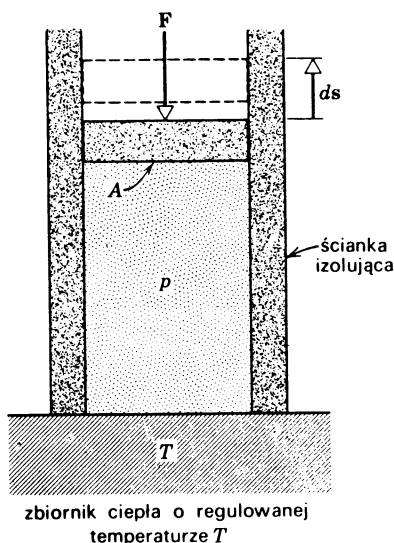
trycznym), woda i zbiornik. Wówczas otoczeniem jest ciężarek i Ziemia, która przyciąga ten ciężarek. Proces sprowadza się do opadania ciężarka na drodze h w ziemskim polu grawitacyjnym. Podczas tego procesu otoczenie (za pośrednictwem liny) wykonuje pracę W nad układem. Nie ma żadnej różnicy temperatur między układem i jego otoczeniem, w związku z czym $Q = 0$ dla tego procesu.

Nasz wybór układu w procesach termodynamicznych jest zupełnie dowolny. Wybierzmy teraz jako układ na rys. 22-8 wodę i zbiornik, w którym się ona znajduje. Otoczeniem jest, jak poprzednio, ciężarek i Ziemia, ale ponadto generator wraz z obwodem. Przy takim wyborze układu istnieje teraz różnica temperatur pomiędzy otoczeniem (opornik) i układem (woda); ciepło Q będzie więc dopływać do układu z otoczenia. Na układ nie działają z zewnątrz żadne siły wywołujące przemieszczenia, więc w procesie tym $W = 0$. Przykład ten dowodzi, że jeśli chcemy stwierdzić, czy przyczyną zmiany stanu układu jest przepływ ciepła, czy wykonana praca, czy wreszcie oba czynniki, musimy najpierw jasno ustalić, co jest układem, a co otoczeniem. Przepływ ciepła między układem i otoczeniem zachodzi tylko wtedy, gdy istnieje różnica temperatur po obu stronach powierzchni granicznej; gdy nie ma różnicy temperatur, przepływ energii związany jest z pracą.

Obliczmy teraz Q i W dla określonego procesu termodynamicznego. Rozważmy gaz znajdujący się w cylindrycznym zbiorniku, zamkniętym ruchomym tłokiem. Niech układem będzie gaz. Pozostaje on początkowo w równowadze z otoczeniem (którym jest zbiornik ciepła i tłok — przedstawione na rys. 22-9); ciśnienie gazu oznaczamy p_i , a objętość V_i . Ścianki zbiornika możemy uważać za ograniczenie układu. Ciepło może przepływać do układu lub z układu na zewnątrz przez dno cylindra, a praca może być wykonywana na układzie lub przez układ, odpowiednio na drodze sprężania lub rozprężania gazu za pomocą tłoka. Rozważmy proces, w którym układ oddziałuje ze swoim otoczeniem i ostatecznie osiąga stan równowagi scharakteryzowany ciśnieniem p_f i objętością V_f .

Na rysunku 22-9 przedstawiliśmy rozprężający się gaz, wykonujący pracę przeciw sile nacisku tłoka. Praca wykonana przez gaz przy nieskończenie małym przemieszczeniu tłoka na drodze ds wynosi

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = pA ds = p dV,$$

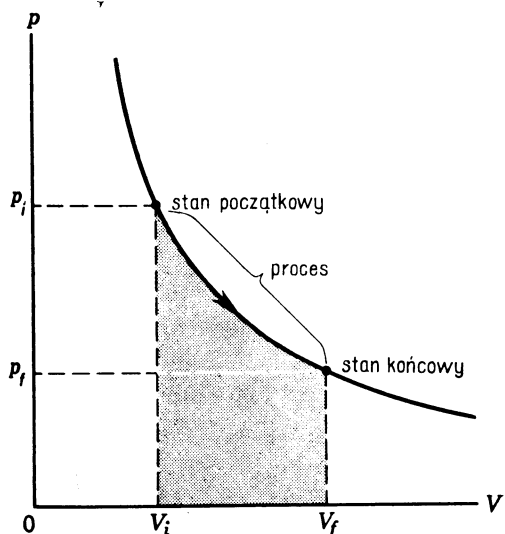


Rys. 22-9. Gaz rozprężający się pod ciśnieniem p wykonuje pracę przeciwko sile nacisku tłoka. Ciepło może wchodzić do układu (lub opuszczać układ) ze zbiornika, na którym spoczywa cylinder

gdzie dV jest różniczkową zmianą objętości gazu. Podczas przemieszczenia ciśnienie, ogólnie biorąc, nie będzie stałe. Żeby otrzymać całkowitą pracę wykonaną przez gaz przy dużym przemieszczeniu, musimy wiedzieć, jak p zmienia się z przemieszczeniem. Obliczamy wówczas całkę

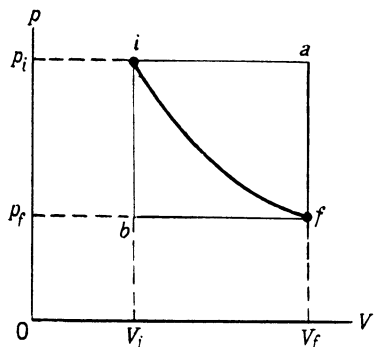
$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

po całym zakresie zmian objętości. Całkę tę można obliczyć graficznie, mierząc pole powierzchni pod krzywą wykreśloną na płaszczyźnie pV , co dla szczególnego przypadku ilustruje rys. 22-10.



Rys. 22-10. Praca wykonana przez gaz jest równa polu powierzchni zawartej pod krzywą pV

Istnieje wiele różnych dróg, na których układ może być przeprowadzany ze stanu początkowego i w stan końcowy f . Można na przykład (rys. 22-11) utrzymywać stałe ciśnienie od i do a , a następnie stałą objętość od a do f . Wówczas praca wykonana przez rozprężający się gaz jest równa polu powierzchni pod linią ia . Inną drogą może być droga ibf ; w tym przypadku praca wykonana przez gaz jest równa polu pod linią bf . Krzywa ciągła prowadząca od i do f jest jeszcze inną możliwą drogą, na której gaz wykonuje pracę różną od prac z poprzednich dwóch przypadków. Widzimy więc, że *praca wykonana*



Rys. 22-11. Praca wykonana przez układ zależy nie tylko od stanu początkowego i oraz od stanu końcowego f , ale także od łączącej je drogi

przez układ zależy nie tylko od jego stanu początkowego i końcowego, lecz także od stanów pośrednich, tj. od drogi procesu.

Jeżeli będziemy liczyć przepływ ciepła w czasie procesu, otrzymamy podobny wynik. Stan i jest scharakteryzowany temperaturą T_i , a stan f — temperaturą T_f . Ciepło, powiedzmy, dopływające do układu, zależy od tego, w jaki sposób ogrzewamy układ. Możemy na przykład ogrzewać go przy stałym ciśnieniu p_i , aż osiągnie temperaturę T_f , a następnie zmieniać ciśnienie w stałej temperaturze aż do końcowej wartości p_f . Możemy też najpierw obniżyć ciśnienie do wartości p_f , a następnie podgrzać gaz przy tym ciśnieniu do temperatury T_f . Możemy też dokonać tego przejścia na wielu innych drogach. Każda droga daje inny wynik na ciepło dopływające do układu. A więc *ilość ciepła tracona lub otrzymywana przez układ zależy nie tylko od początkowego i końcowego stanu układu, lecz także od stanów pośrednich, tj. od drogi procesu.* Jest to fakt doświadczalny. Jak pisał J. C. Slater:

„...Byłoby przyjemnie móc powiedzieć, że w danym stanie układ ma tyle, a tyle to energii cieplnej. Biorąc za punkt wyjścia temperaturę zera absolutnego, w której można by powiedzieć, że energia cieplna jest równa zero, moglibyśmy podgrzać ciało do stanu, który nas interesuje, obliczyć $\int dQ$ (od zera absolutnego do tego stanu) i nazwać to energią cieplną. Niestety jednak, uparcie pozostaje faktem, że przy różnych sposobach podgrzewania otrzymalibyśmy różne wyniki... Nic się nie da z tym zrobić”.

Zarówno ciepło, jak i praca „zależą od obranej drogi”; żadne z nich nie jest niezależne od drogi i żadne z nich oddzielnie nie może samo podlegać zasadzie zachowania.

22-7. Pierwsza zasada termodynamiki

Możemy teraz powiązać w jedną całość wszystkie poruszone sprawy. Niech układ przechodzi na określonej drodze z początkowego stanu równowagi i do końcowego stanu równowagi f , przy czym ciepło pochłaniane przez układ wynosi Q , a praca wykonana przez układ, W . Obliczymy teraz $Q - W$. Znowu przeprowadzamy układ z tego samego stanu i do tego samego stanu f , lecz tym razem robimy to inaczej, na innej drodze. Powtarzamy to wielokrotnie, za każdym razem wybierając inną drogę. Przekonujemy się, że wielkość $Q - W$ jest we wszystkich przypadkach *taka sama*. Znaczy to, że chociaż Q i W z osobna zależą od drogi przejścia, różnica $Q - W$ wcale nie zależy od tego, w jaki sposób przeprowadzamy układ ze stanu i do stanu f , a wyłącznie od tego, jaki jest stan początkowy i końcowy układu (stany równowagi).

Czytelnik przypomina sobie z mechaniki, że podczas ruchu ciała w polu grawitacyjnym (bez tarcia) z punktu początkowego i do punktu końcowego f , wykonana praca zależy wyłącznie od położenia tych punktów, nie zależy natomiast od drogi, po której ciało się porusza. Na podstawie tego wywnioskowaliśmy, że istnieje pewna funkcja współrzędnych przestrzennych ciała, której wartość końcowa minus jej wartość początkowa jest równa pracy wykonanej przy przesuwaniu ciała. Funkcję tę nazwaliśmy energią potencjalną. W zagadnieniach termodynamicznych stwierdzamy, że gdy układ jest przeprowadzany ze swojego stanu początkowego i do stanu końcowego f , wówczas wielkość $Q - W$ zależy *wyłącznie* od współrzędnych początkowych i końcowych, a nie zależy od drogi, po której dokonuje się przejście między tymi skrajnymi punktami. Mówimy więc, że istnieje pewna funkcja współrzędnych termodynamicznych, której wartość końcowa minus jej wartość

początkowa równa jest zmianie $Q - W$ w tym procesie. Funkcję tę nazywamy *energiją wewnętrzną układu*.

Obecnie Q jest energiją dostarczoną do układu w wyniku przepływu ciepła, a W — energiją uwolnioną z układu przez wykonanie pracy, tak że $Q - W$ jest, z definicji, *zmianą energii wewnętrznej układu*. Energię wewnętrzną będziemy oznaczać literą U . Energia wewnętrzna U_f układu w stanie f minus energia wewnętrzna U_i układu w stanie i , jest więc po prostu zmianą energii wewnętrznej układu; wielkość ta *ma określoną wartość, niezależną od sposobu przejścia układu ze stanu i do stanu f* . Mamy więc

$$U_f - U_i = \Delta U$$

oraz

$$\Delta U = Q - W. \quad (22-6)$$

Podobnie jak w przypadku energii potencjalnej, znaczenie mają tu wyłącznie zmiany energii wewnętrznej. Jeżeli przyjmiemy w sposób dowolny, że w jakimś standardowym stanie odniesienia energia ta ma jakąś wybraną wartość, wówczas jej wartości w każdym innym stanie będą ściśle określone. Równanie (22-6) znane jest pod nazwą *pierwszej zasady termodynamiki*. Przy stosowaniu równania (22-6) musimy pamiętać, że Q uważamy za dodatnie, gdy ciepło jest *dostarczane układowi*, oraz że praca W jest dodatnia, gdy *wykonuje ją układ*.

Gdy układ nasz podlega tylko infinytezymalnej zmianie stanu, wtedy pochłania infinytezymalną ilość ciepła dQ i wykonuje infinytezymalną pracę dW , tak że zmiana energii wewnętrznej jest również infinytezymalna. W tym przypadku pierwszą zasadę piszemy w postaci różniczkowej*

$$dU = dQ - dW. \quad (22-7)$$

Pierwszą zasadę termodynamiki możemy wyrazić słowami: *Każdy układ termodynamiczny w stanie równowagi jest scharakteryzowany ustaloną wartością pewnej funkcji stanu nazywanej energiją wewnętrzną U , której zmiana dU w różniczkowym procesie dana jest równaniem (22-7)*. Przypominamy, że istotna treść zerowej zasady termodynamiki (s. 524) zawiera się w lapidarnym stwierdzeniu: *istnieje użyteczna wielkość termodynamiczna, zwana „temperaturą”*. Istotą pierwszej zasady jest to, że: *istnieje użyteczna wielkość termodynamiczna nazywana „energiją wewnętrzną”; zasada ta daje również [patrz równanie (22-6)] przepis na ilościowe pomiary zmian energii wewnętrznej*.

Pierwsza zasada termodynamiki stosuje się do wszelkich procesów przebiegających pomiędzy dwoma dowolnymi stanami równowagi. Zauważmy tu, że sam proces może przebiegać poprzez kolejne stany równowagi, ale niekoniecznie. Możemy na przykład stosować pierwszą zasadę do eksplozji petardy we wnętrzu izolowanej cieplnie osłony stalowej. Informacje, jakie daje pierwsza zasada, są ze względu na jej ogólność dalekie od wyczerpujących, są one jednak ściśle i poprawne. Istnieją bardzo ogólne pytania, na które nie daje ona odpowiedzi. Na przykład, chociaż mówi ona, że energia jest zachowana w każdym procesie, nie odpowiada na pytanie, czy określony proces może rzeczywiście zachodzić. Informacji tej dostarcza nam całkiem inne ogólne stwierdzenie, nazywane drugą zasadą termodynamiki; wiele istotnych zagadnień termodynamiki zależy od tej drugiej zasady (rozdział 25).

* W i Q nie są w rzeczywistości funkcjami stanu układu, tzn. nie zależą od wartości parametrów stanu. Dlatego też dW i dQ nie są, ściśle biorąc, różniczkami w takim znaczeniu terminu, jak w matematyce. Tu oznaczają one tylko bardzo małe wielkości. W niektórych książkach oznacza się je symbolami δQ i δW dla podkreślenia tej nieściśłości. Natomiast dU jest istotnie różniczką, ponieważ U jest istotnie funkcją parametrów stanu.

22-8. Niektóre zastosowania pierwszej zasady termodynamiki

Widzieliśmy, że gdy gaz się rozpręża, praca, jaką wykonuje on nad otoczeniem, jest równa

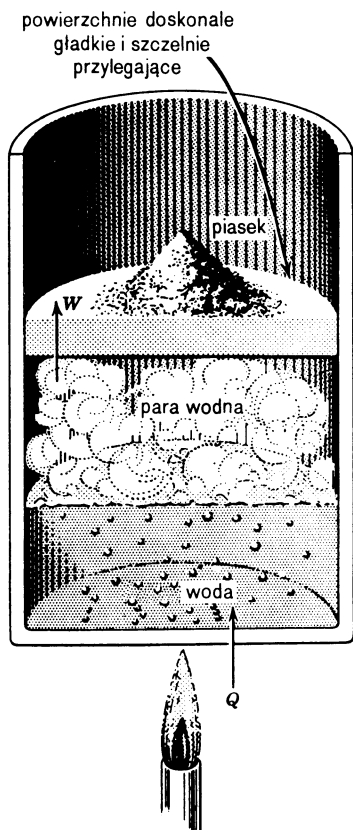
$$W = \int p dV,$$

gdzie p jest ciśnieniem gazu, a dV różniczkową zmianą jego objętości. Rozważmy szczególny przypadek, gdy ciśnienie jest stałe, a objętość zmienia się o skończoną wielkość, powiedzmy od V_i do V_f . Wtedy

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) \quad (p = \text{const}).$$

Proces zachodzący pod stałym ciśnieniem jest nazywany *procesem izobarycznym* (*przebiegiem izobarycznym*). Na przykład, w kotle parowym woda jest ogrzewana aż do punktu wrzenia, w którym zmienia się całkowicie w parę; następnie para jest przegrzewana. Procesy te zachodzą pod stałym ciśnieniem.

Na rysunku 22-12 przedstawiliśmy proces izobaryczny. Układ stanowi woda (H_2O) i cylindryczny zbiornik. Hermetyczny tłok, poruszający się bez tarcia, jest obciążony piaskiem w celu zapewnienia pożądanego ciśnienia i automatycznego utrzymywania go. Ciepło można dostarczać do układu z otoczenia za pomocą palnika Bunsena. Jeżeli pro-



Rys. 22-12. Wrzenie wody pod stałym ciśnieniem (izobaryczne). Ciśnienie jest utrzymywane na stałym poziomie dzięki ciężarowi piasku i tłoka

ces zachodzi dostatecznie długo, woda wrze i część jej zamienia się w parę; zakładamy, że tak właśnie jest. Układ może się rozprężać bardzo wolno (quasi-statycznie), ale ciśnienie wywierane na tłok jest automatycznie ciągle takie samo, ponieważ musi ono być równe stałemu ciśnieniu, jakie wywiera tłok na układ. Jeżeli zamocujemy tłok tak, by nie mógł się poruszać, lub dodamy bądź zdejmujemy trochę piasku podczas procesu ogrzewania, proces przestanie być izobaryczny.

Rozważmy proces wrzenia. Wiemy, że przy określonych wartościach ciśnienia i temperatury substancja będzie zmieniać swoją fazę (stan skupienia) z ciekłej w gazową. Na przykład, woda przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym wrze (zamienia się w parę) w temperaturze 100°C . Aby nastąpiła zmiana fazy układu, musi być dostarczane bądź odbierane od niego ciepło, niezależnie od ciepła niezbędnego do doprowadzenia układu do wymaganej temperatury. Rozważmy zachodzącą w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu zmianę fazy ciekłej masy m substancji w fazę gazową. Niech V_c będzie objętością cieczy, a V_p objętością pary. Praca wykonana przez tę substancję w procesie powiększania objętości od V_c do V_p , przy stałym ciśnieniu, wynosi

$$W = p(V_p - V_c).$$

Jeżeli L jest ciepłem parowania, tzn. ciepłem potrzebnym do zmiany jednostki masy substancji z ciekłej na gazową, przy stałym ciśnieniu i temperaturze, to ciepło pochłonięte przez masę m podczas zmiany stanu wynosi

$$Q = mL.$$

Z pierwszej zasady termodynamiki mamy

$$\Delta U = Q - W,$$

tak że w procesie tym

$$\Delta U = mL - p(V_p - V_c).$$

Przykład 3. 1,00 g wody o objętości $1,00 \text{ cm}^3$ zmienia się w procesie wrzenia pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym w 1671 cm^3 pary wodnej. Ciepło parowania wody przy ciśnieniu 1 atm wynosi 539 cal/g. Ponieważ $m = 1,00 \text{ g}$, więc

$$Q = mL = 539 \text{ cal}.$$

Wielkość ta, przedstawiająca ciepło dostarczone układowi z otoczenia, jest dodatnia.

$$W = p(V_p - V_c) = (1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2)(1671 - 1) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 169,5 \text{ J}.$$

Ta wielkość, reprezentująca pracę wykonaną przez układ nad otoczeniem, też jest dodatnia.

Ponieważ jedna kaloria jest równa 4,186 J, więc $W = 41 \text{ cal}$. Stąd

$$\Delta U = U_p - U_c = mL - p(V_p - V_c) = (539 - 41) \text{ cal} = 498 \text{ cal}.$$

Otrzymana wielkość jest dodatnia; energia wewnętrzna układu *rośnie* w czasie tego procesu. Z 539 cal niezbędnych do wyparowania 1 g wody (przy 100°C i 1 atm), 41 cal idzie więc na pracę zewnętrzną wykonaną przez układ przy rozprężeniu, a 498 cal na zwiększenie energii wewnętrznej układu. Energia ta przedstawia pracę wykonaną wewnątrz układu, związaną z przewycięciem silnego przyciągania wzajemnego cząsteczek H_2O w stanie ciekłym.

Czy można przewidzieć, w jaki sposób 80 cal, które są niezbędne do stopienia 1 g lodu (przy 0°C i 1 atm), dzieli się na pracę zewnętrzną i energię wewnętrzną?

Proces, który przebiega w ten sposób, że żadne ciepło nie dopływa ani nie odpływa z układu, jest nazywany *procesem adiabatycznym*. Procesy takie można realizować doświadczalnie metodą oddzielania układu od otoczenia materiałami, które są dobrymi izolatorami cieplnymi, albo przez przeprowadzenie procesu bardzo szybko. Ponieważ

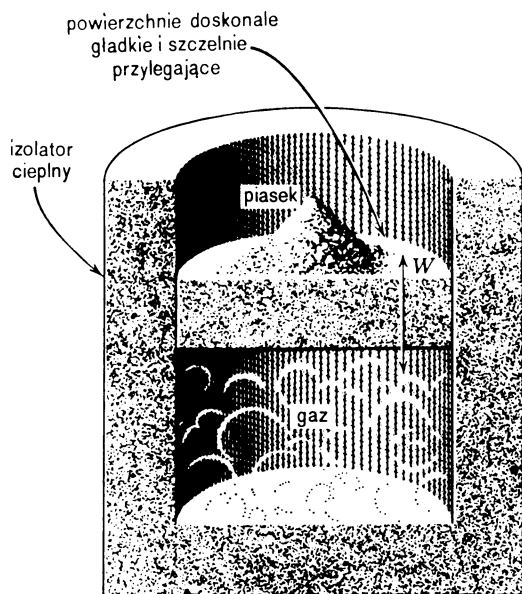
przepływ ciepła jest dosyć powolny, więc każdy proces można uczynić praktycznie adiabatycznym, przeprowadzając go dostatecznie szybko.

W procesie adiabatycznym Q jest równe zero, więc z pierwszej zasady termodynamiki otrzymujemy

$$\Delta U = U_f - U_i = -W.$$

Dlatego też energia wewnętrzna układu wzrasta w procesie adiabatycznym dokładnie o tyle, ile pracy włożono w *układ*. Gdy praca w procesie adiabatycznym jest wykonywana *przez układ*, energia wewnętrzna układu maleje dokładnie o wielkość pracy wykonanej przez ten układ. Przyrost energii wewnętrznej powoduje zwykle wzrost temperatury układu i odwrotnie, zmniejszenie się energii wewnętrznej układu powoduje obniżenie jego temperatury. Wzrost temperatury powietrza przy jego adiabatycznym sprężaniu jest zjawiskiem dobrze znanym z obserwacji ogrzewania się pompki rowerowej.

Na rysunku 22-13 przedstawiliśmy prosty proces adiabatyczny. Układem jest gaz zamknięty w cylindrze wykonanym z materiału będącego dobrym izolatorem cieplnym. Ciepło nie może dopływać do układu z otoczenia ani odpływać z układu; cylinder jest zamknięty hermetycznym, gładkim tłokiem, obciążonym piaskiem. Jedynym możliwym oddziaływaniem pomiędzy układem i jego otoczeniem jest wykonywanie pracy. Z procesem tego typu będziemy mieli do czynienia wtedy, gdy dodamy bądź usuniemy trochę piasku z tłoka, w wyniku czego gaz zostanie sprężony bądź też się rozpręży, poruszając tłok.



Rys. 22-13. W procesie adiabatycznym nie ma przepływu ciepła do układu ani z układu na zewnątrz. Ścianki są tu przegrodami izolującymi termicznie, więc przy dodawaniu lub odejmowaniu piasku objętość gazu zmienia się adiabatycznie

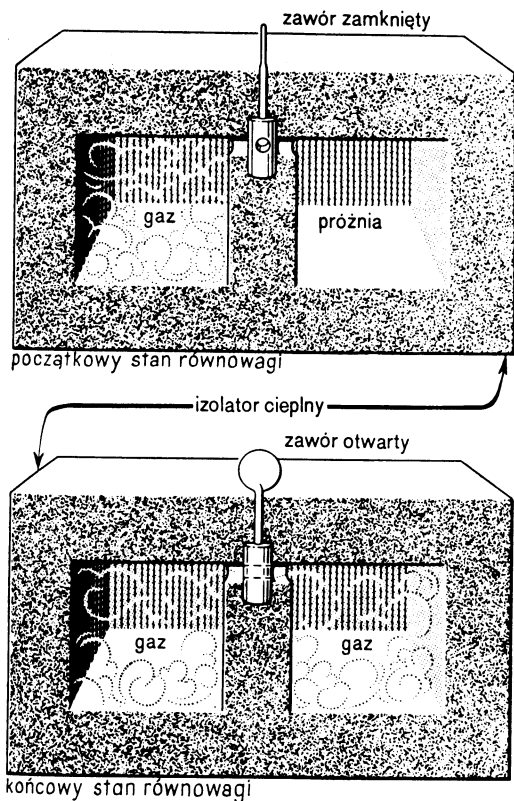
Wśród wielu technicznych przykładów procesów adiabatycznych można wymienić rozprężanie pary w kotle maszyny parowej, rozprężanie gazów w silnikach ze spalaniem wewnętrznym oraz sprężanie powietrza w silniku Diesla lub w sprężarce powietrznej. Procesy te zachodzą na tyle szybko, że w krótkim czasie ich trwania tylko bardzo małe ilości ciepła zdążą opuścić układ lub wejść do układu przez ścianki. Zgęszczenia i rozrze-

dzienia gazu przenoszącego falę dźwiękową są także adiabatyczne. (Przykład 6, rozdział 23.)

Najważniejszym jednak powodem, który skłania nas do zajmowania się procesami adiabatycznymi, jest to, że w idealnym silniku zachodzą procesy ściśle adiabatyczne. Ten idealny silnik określa teoretyczne granice działania i możliwości silników rzeczywistych. Zajmiemy się tym dokładniej w rozdziale 25.

Procesem szczególnie interesującym ze względów teoretycznych jest proces *rozprężania swobodnego*. Jest to proces adiabatyczny, w którym nie jest wykonywana żadna praca nad układem, ani układ nie wykonuje pracy. Sytuację taką można osiągnąć łącząc zaworem zaopatrzonym w kurek dwie komory, z których jedna zawiera gaz, a w drugiej panuje próżnia, przy czym cały układ jest zamknięty w osłonie z izolatora cieplnego (rys. 22-14). Po nagłym otwarciu kurka gaz wpada do próżni rozprężając się swobodnie. Dzięki izolacji cieplnej proces jest adiabatyczny, a dzięki temu, że ścianki komór są sztywne, nie zostaje wykonana żadna praca przez układ ani nad układem. We wzorze wyrażającym pierwszą zasadę mamy więc $Q = 0$ oraz $W = 0$, tak że w procesie tym $U_i = U_f$. Energia wewnętrzna w stanie początkowym jest więc w procesie rozprężania swobodnego równa energii wewnętrznej w stanie końcowym.

Rozprężanie swobodne tym różni się od przykładów, które podawaliśmy poprzednio, że nie można go przeprowadzić bardzo wolno (quasi-statycznie). Po otwarciu kurka nie mamy żadnej kontroli nad przebiegiem procesu. W stanach pośrednich ciśnienie, objętość i temperatura nie mają jednoznacznie określonych wartości charakteryzujących układ jako



Rys. 22-14. Rozprężanie swobodne. Nie ma tu zmiany energii wewnętrznej U , ponieważ nie ma przepływu ciepła Q , ani nie jest wykonywana praca W

całość, inaczej mówiąc, układ przechodzi przez stany nierównoważone, tak że nie możemy wykreślić krzywej przebiegu procesu na płaszczyźnie p, V . Możemy natomiast na takim wykresie umieścić punkty opisujące stan początkowy i końcowy, ponieważ są one dobrze określonymi stanami równowagi. Rozprężanie swobodne jest dobrym przykładem procesu nieodwracalnego (patrz paragraf 25-2).

Pytania

1. Podać przykłady umożliwiające wyraźne odróżnienie temperatury i ciepła.
2. (a) Wykazać, że przewodnictwo cieplne, a także całą kalorymetrię, można wyjaśnić na gruncie teorii ciepła. (b) Wymienić jakieś zjawiska, których nie można zrozumieć na gruncie teorii ciepła.
3. Podaj przykład procesu, w którym ciepło nie jest dostarczane do układu ani z niego pobierane, a w którym temperatura układu zmienia się.
4. Czy ciepło może być uważane za postać magazynowanej energii, czyli energii potencjalnej? Czy taka interpretacja byłaby sprzeczna z koncepcją ciepła jako energii w procesie przenoszenia spowodowanym różnicą temperatur?
5. Zastosować równanie (22-1) do wrzącej wody.
6. Na szczycie wysokiej góry trudno „ugotować” jajka, ponieważ temperatura wrzenia wody jest w tych warunkach stosunkowo niska. Jaki jest prosty, praktyczny sposób ominięcia tej trudności?
7. Czy jajko trzyminutowe można zagotować trochę szybciej w wodzie gwałtownie wrzącej niż w wodzie gotującej się spokojnie?
8. Czy można doprowadzić ciepło do substancji, bez powodowania wzrostu temperatury substancji? Jeżeli tak, to czy jest to sprzeczne z koncepcją ciepła jako energii w procesie przenoszenia wywołanym różnicą temperatur?
9. Dlaczego trzeba dostarczać energię cieplną dla stopienia lodu — przecież temperatura nie zmienia się?
10. (a) Czy można podgrzać lód do temperatury wyższej niż 0°C bez stopienia go? Wyjaśnij to. (b) Czy można ochłodzić wodę do temperatury niższej niż 0°C bez jej zamrożenia? Wyjaśnij to. (Patrz: David Turnbull, *The Undercooling of Liquids*, *Scientific American*, Januarius 1965.)
11. Czy sypanie piasku na oblodzoną drogę pomaga w prowadzeniu samochodu? Czy odpowiedź zależy od temperatury? Wyjaśnij to.
12. Wyjaśnić fakt, że obecność wielkich zbiorników wody, takich jak morze czy ocean, łagodzi rozpiętości temperatur w klimatach okolicznych lądów.
13. Z teorii wynika, że cieplny współczynnik rozszerzalności liniowej α (patrz paragraf 21-8) jest proporcjonalny do ciepła molowego C_v w stałej objętości. Wykazać, że powinno się tego oczekiwać. (*Wskazówka*: ciepło molowe C_v jest miarą szybkości zmian energii drgań z temperaturą.)
14. Gdy ktoś mówi, że zwykły wentylator elektryczny nie tylko nie chłodzi powietrza, ale je trochę podgrzewa, co można mu odpowiedzieć?
15. Zarówno przewodnictwo cieplne, jak i rozchodzenie się fali związane są z przenoszeniem energii. Czy istnieje jakaś zasadnicza różnica między tymi zjawiskami?
16. Czy wartości bezwzględne zmian temperatury ciała zimnego i ciepłego są równe, gdy ciało ciepłe ogrzewa ciało zimne? Podać przykłady. Czy można więc powiedzieć, że temperatura przechodzi z jednego ciała do drugiego?
17. Jaki związek zachodzi pomiędzy tym, że ciało wydaje się zimne lub gorące, a jego pojemnością cieplną? przewodnictwem cieplnym?
18. Kłosek drewniany i kłosek metalowy mają *taką samą* temperaturę. Gdy kłosek wydaje się zimny, metalowy wydaje się zimniejszy niż drewniany; gdy kłosek wydaje się gorący, metalowy wydaje się gorętszy niż drewniany. Wyjaśnić to. W jakiej temperaturze kłosek będą wydawały się jednakowo zimne lub gorące?
19. Wyjaśnij dlaczego palce przyklejają się do metalowej tacki na lód wyjętej właśnie z lodówki.
20. Zimą temperatura wewnętrznej powierzchni ściany jest znacznie niższa niż temperatura w pokoju, a zewnętrznej powierzchni ściany wyższa niż temperatura na zewnątrz domu. Wyjaśnić to.

21. Mechanizm fizjologiczny, który utrzymuje stałą temperaturę wewnątrz ludzkiego ciała działa sprawnie tylko w ograniczonym zakresie temperatur zewnętrznych. Wyjaśnij dzięki czemu zakres ten może być poszerzony na obu krańcach przez używanie ubrań. (Patrz: James B. Kelley, Heat, Cold and Clothing, *Scientific American*, February 1956.)

22. Jakie wymagania dotyczące przewodnictwa cieplnego, ciepła właściwego i współczynnika rozszerzalności postawiłbyś materiałowi, z którego mają być zrobione naczynia do gotowania?

23. Załóż, że ciepło może być przekazywane zarówno w procesach konwekcji i promieniowania jak i przez przewodnictwo. Wyjaśnij dlaczego naczynie termosu ma podwójne ścianki, próżnię między nimi i jest posrebrzane.

24. Gdy pojazd znajduje się daleko w swobodnej przestrzeni wydaje się, że układ ogrzewania kabiny pojazdu raketowego zaczyna się psuć. Podaj jedyne możliwe wyjaśnienie.

25. W jakim sensie przepływ ciepła w stanie stacjonarnym jest podobny do przepływu nieściśliwego płynu?

26. Czy mechaniczny równoważnik ciepła K jest wielkością fizyczną, czy też wyłącznie współczynnikiem przeliczeniowym, służącym do przeliczania jednostek cieplnych na mechaniczne i odwrotnie?

27. Obroń to zdanie: „W doświadczeniu Joule’a dotyczącym mechanicznego równoważnika ciepła, opisanym w paragrafie 22-5, wcale nie wydzielą się ciepło”.

28. Czy temperatura układu odosobnionego (brak jakichkolwiek oddziaływań z otoczeniem) nie zmienia się?

29. Czy ciepło jest tym samym co energia wewnętrzna? Jeśli nie, podaj przykład w którym energia wewnętrzna zmienia się przy braku przepływu ciepła przez granice układu.

30. Czy można stwierdzić, na jakiej drodze ciało uzyskało energię wewnętrzną: przepływu ciepła czy wykonania pracy?

31. Czy temperatura układu jest zawsze jednoznacznie określona, gdy znane są jego ciśnienie i objętość?

32. Czy gaz wykonuje jakąś pracę, gdy rozpręża się adiabatycznie? Jeśli tak, to co jest źródłem energii potrzebnej do wykonania tej pracy?

33. Pewna ilość gazu pod ciśnieniem p_0 i o temperaturze T_0 zajmuje początkowo objętość V_0 . Gaz rozpręża się do objętości V : (a) w stałej temperaturze, (b) pod stałym ciśnieniem. W którym przypadku gaz wykonuje większą pracę?

34. Omówić zjawisko zamarzania wody z punktu widzenia pierwszej zasady termodynamiki. Pamiętaj o tym, że lód zajmuje większą objętość niż woda o równej mu masie.

35. Termos, w którym znajduje się kawa, został energicznie potrząśnięty. Traktujemy kawę jako układ. (a) Czy jego temperatura wzrosła? (b) Czy zostało do niego dostarczone ciepło? (c) Czy została nad nim wykonana praca? (d) Czy zmieniła się jego energia wewnętrzna?

36. Przekonał się, że „zachowanie energii” jest powszechnym prawem przyrody. Z drugiej strony, władze administracyjne apelują o „zachowanie energii” (jedź wolniej, itp.). Wyjaśnij obydwa całkiem odmiennie znaczenia tych słów.

Zadania

Paragraf 22-2

1. Przypuśćmy, że stwierdzono następującą zależność ciepła właściwego substancji od temperatury

$$c = A + BT^2,$$

gdzie A i B są stałymi, a T temperaturą w skali Celsjusza. Porównać średnie ciepło właściwe tej substancji w zakresie temperatur od $T = 0^\circ\text{C}$ do $T = T_0$ z jej ciepłem właściwym w środkowym punkcie przedziału $T_0/2$.

Odp.: Średnie ciepło właściwe przewyższa ciepło właściwe w środku skali o $BT_0^2/12$.

2. Do substancji znajdującej się w izolowanym cieplnie pojemniku dostarczana jest (za pomocą spirali grzejnej) ze stałą szybkością energia. Jednocześnie dokonywany jest pomiar temperatury jako funkcji czasu. (a) Pokazać, w jaki sposób z uzyskanych informacji można wywnioskować, jaka jest zależność pojemności cieplnej ciała od temperatury. (b) Przypuśćmy, że w pewnym przedziale temperatur temperatura T jest proporcjonalna do t^3 , gdzie t jest czasem. Jak zależy pojemność cieplna od T w tym przedziale?

3. Obliczyć ciepło właściwe metalu na podstawie następujących danych: naczynie wykonane z tego metalu waży 3,6 kg i zawiera ponadto 14 kg wody. Do wody wrzucono kawałek tego metalu o wadze 1,8 kg i temperaturze początkowej 180°C . Woda i naczynie miały początkowo temperaturę 16°C , a końcowa temperatura całego układu wynosi 18°C .

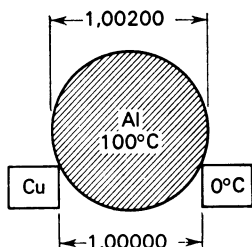
Odp.: $0,099 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$.

4. Do szklanki z 200 gramami wody wrzucono dwie 50-gramowe kostki lodu. Jaka jest temperatura końcowa napoju, jeśli woda miała początkowo temperaturę 25°C , a lód pochodził prosto z lodówki, w której jest temperatura -15°C ? Ciepło właściwe lodu w tym obszarze temperatur wynosi w przybliżeniu $0,50 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, a ciepło topnienia lodu około 80 cal/g .

5. Termometr o masie $0,0550 \text{ kg}$ i cieple właściwym $0,200 \text{ cal/kg} \cdot \text{K}$ wskazuje temperaturę $15,0^{\circ}\text{C}$. Termometr ten całkowicie zanurzono w $0,300 \text{ kg}$ wody, w wyniku czego osiągnął on taką samą temperaturę końcową jak woda. Jaka była temperatura wody przed zanurzeniem w niej termometru, jeżeli termometr, który jest dokładnie wyskalowany, wskazuje $44,4^{\circ}\text{C}$? Pominąć inne straty ciepła.

Odp.: $45,5^{\circ}\text{C}$.

6. Pierścień miedziany ma w temperaturze 0°C średnicę dokładnie $1,00000 \text{ cm}$, natomiast aluminiowa kula w temperaturze 100°C średnicę $1,00200 \text{ cm}$. Kula została umieszczona na pierścieniu (rys. 22-15)



Rys. 22-15. Zadanie 6

i układowi pozwolono osiągnąć równowagę termiczną, przy czym nie było strat ciepła na rzecz otoczenia. Dokładnie w momencie gdy równowaga została osiągnięta, kula przeleciała przez pierścień. Jaki jest stosunek masy kuli do masy pierścienia?

Paragraf 22-3

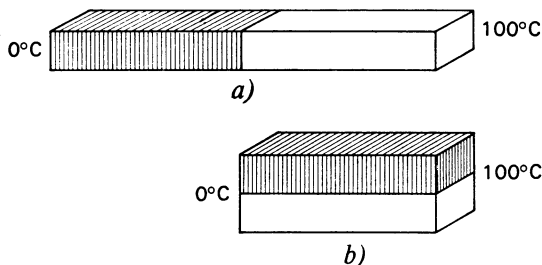
7. Wykaż, że liczba atomowych jednostek masy przypadająca na gram substancji jest równa liczbie cząstek w molu (liczba Avogadra).

Paragraf 22-4

8. Przyjąć, że pręt z rys. 22-4 ma wymiary $L = 25 \text{ cm}$ i $A = 1,0 \text{ cm}^2$ i że jest on wykonany z miedzi. Zakładając, że $T_2 = 125^{\circ}\text{C}$, a $T_1 = 0^{\circ}\text{C}$, i że ustalił się stan stacjonarny, znaleźć (a) gradient temperatury, (b) szybkość przepływu ciepła i (c) temperaturę w punkcie pręta odległym o 10 cm od jego gorącego końca.

9. Cylindryczny pręt miedziany o długości $1,2 \text{ m}$ i przekroju poprzecznym $4,8 \text{ cm}^2$ jest izolowany termicznie, dla uniknięcia ucieczki ciepła przez powierzchnię. Trzymanie jednego końca pręta w mieszaninie wody z lodem, a drugiego we wrzącej wodzie z parą zapewnia utrzymywanie różnicy temperatur obydwu końców równej 100°C . (a) Znajdź szybkość przepływu ciepła wzdłuż pręta. (b) Znajdź szybkość, z jaką topi się lód przy jednym końcu.

Odp.: (a) $3,7 \text{ cal/s}$. (b) $0,046 \text{ g/s}$.



Rys. 22-16. Zadanie 11

10. (a) Oblicz szybkość, z jaką ciepło ciała ucieka poprzez ubranie narciarza, przyjmując następujące dane. Pole powierzchni ciała wynosi $1,8 \text{ m}^2$, a ubranie ma grubość $1,0 \text{ cm}$; temperatura powierzchni skóry wynosi 33°C , podczas gdy zewnętrzna powierzchnia ubrania ma temperaturę -5°C ; przewodność cieplna ubrania jest równa $0,04 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. (b) Jak zmieni się odpowiedź, jeśli przyjmiemy, że ubranie narciarza, po upadku, nasyściło się wodą?

11. Dwa identyczne prostokątne pręty metalowe są zespolone końcami, jak to widać na rys. 22-16a. Załóżmy, że w czasie 2 min. przepływa przez pręty 10 cal ciepła. Ile czasu trzeba, by 10 cal przepłynęło przez pręty zespolone tak jak to pokazano na rys. 22-16b?

Odp.: 0,5 min.

12. Wykazać, że w każdym kawałku złożonej płytki gradient temperatury jest odwrotnie proporcjonalny do współczynnika przewodnictwa cieplnego.

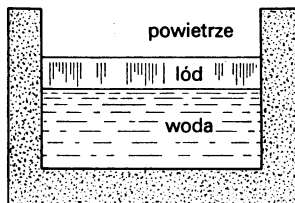
13. Przyjmijmy, że współczynnik przewodnictwa cieplnego jest dla miedzi dwa razy większy niż dla aluminium i cztery razy większy niż dla mosiądzu. Trzy pręty metalowe wykonane z miedzi, aluminium i mosiądzu mają długości 15 cm i średnice $2,5 \text{ cm}$ każdy. Pręty te, ułożone wzdłuż jednej prostej, stykają się ze sobą, przy czym w środku znajduje się pręt aluminiowy. Swobodne końce prętów miedzianego i mosiężnego są utrzymywane w temperaturach równych odpowiednio 100°C i 0°C . Znaleźć temperatury złącza miedzi z aluminium i złącza aluminium z mosiądzem w stanie równowagi.

Odp.: Cu — Al, 86°C ; Al — Mosiądz, 57°C .

14. (a) Jaka jest szybkość, w W/m^2 , strat ciepła przez szybę okienną o grubości $3,0 \text{ mm}$, jeśli zewnętrzna temperatura wynosi -29°C , a wewnętrzna 22°C ? (b) Jaka będzie odpowiednia szybkość strat ciepła, jeśli zainstaluje się sztormowe okno o tej samej grubości szkła, ale z warstwą powietrza o grubości $7,5 \text{ cm}$ między dwiema szybami?

15. Pojemnik z wodą był podczas mrozu wystawiony na dwór tak długo aż powstała skorupa lodowa o grubości $5,0 \text{ cm}$ (rys. 22-17). Powietrze nad lodem ma temperaturę -10°C . Oblicz szybkość tworzenia się warstwy lodu (w cm/h) na dolnej powierzchni skorupy lodowej. Przyjmij, że współczynnik przewodnictwa cieplnego, gęstość i ciepło topnienia lodu wynoszą, odpowiednio, $0,0040 \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot \text{K}$, $0,92 \text{ g/cm}^3$ i 80 cal/g . Załóż, że żadne ciepło nie dopływa do wody ani nie odpływa z niej przez ścianki pojemnika.

Odp.: $0,39 \text{ cm/h}$.



Rys. 22-17. Zadanie 15

16. Przyjmując, że k jest stałą, wykazać, że prędkość przepływu ciepła w substancji pomiędzy dwiema współśrodkowymi powierzchniami kulistymi w kierunku radialnym dana jest wzorem

$$H = \frac{(T_1 - T_2) 4\pi k r_1 r_2}{r_2 - r_1},$$

przy czym wewnętrzna powierzchnia ma promień r_1 i temperaturę T_1 , a powierzchnia zewnętrzna promień r_2 i temperaturę T_2 .

17. Energia uwalniana w procesach promieniotwórczych we wnętrzu Ziemi przenika w formie ciepła na zewnątrz poprzez oceany. Żeby móc wykonać przybliżone obliczenie przyjmij, że średni gradient temperatury w obszarze skorupy ziemskiej pod oceanem jest równy $0,07 \text{ K/m}$, a średni współczynnik przewodnictwa cieplnego $2 \cdot 10^{-4} \text{ kcal/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$. (a) Oblicz prędkość przepływu przez metr kwadratowy. (b) Przyjmując uzyskany wynik jako w przybliżeniu poprawny dla całej powierzchni Ziemi, oblicz, ile ciepła przepływa w ten sposób przez powierzchnię Ziemi każdego dnia.

Odp.: (a) $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{s}$. (b) $6,2 \cdot 10^{14} \text{ kcal/dzień}$.

18. Przyjmując, że k jest stałą, wykazać, że prędkość przepływu ciepła w substancji między dwiema współosiowymi powierzchniami cylindrycznymi, w kierunku radialnym dana jest wzorem

$$H = \frac{(T_1 - T_2) 2\pi L k}{\ln(r_2/r_1)},$$

przy czym wewnętrzna powierzchnia ma promień r_1 i temperaturę T_1 , powierzchnia zewnętrzna promień r_2 i temperaturę T_2 , a długość każdego z cylindrów wynosi L .

19. Moc znamionowa długiego wolframowego drutu grzejnego o średnicy $5,0 \cdot 10^{-4}$ m wynosi 3,0 kW/m. Drut ten jest osadzony wzdłuż osi ceramicznego cylindra o średnicy 0,12 m. Podczas działania grzejnika ze znamionową mocą temperatura drutu wynosi 1500°C ; na zewnątrz cylindra temperatura wynosi 20°C . Obliczyć współczynnik przewodnictwa cieplnego glinki ceramicznej; skorzystać z wyników zadania 18.

Odp.: $1,8 \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$.

Paragraf 22-5

20. W doświadczeniu Joule'a masa 6,00 kg spada z wysokości 50,0 m, wprawiając w ruch obrotowy turbinę łopatkową, która miesza wodę o masie 0,600 kg. Początkowo woda ma temperaturę $15,0^\circ\text{C}$. O ile wzrośnie jej temperatura?

21. Ciężarowiec zużywa w ciągu dnia energię 4000 kcal, zawartą w jego dziennej diecie, rozpraszając ją w postaci ciepła. Zakładając, że szybkość zużywania energii jest stała, porównać wydatek ciepła z energią zużywaną przez żarówkę o mocy 100 W.

Odp.: 1,9 raza więcej.

22. Podczas wiercenia otworu w bloku miedzianym o wadze 0,5 kG przez dwie minuty była dostarczana moc 0,40 KM. (a) Ile ciepła wytworzyło się w tym czasie? (b) O ile wzrosła temperatura miedzi, jeżeli tylko 75% wytworzonego ciepła poszło na jej ogrzanie? (c) Co się stało z pozostałymi 25% ciepła?

23. (a) Obliczyć największy możliwy przyrost temperatury wody spadającej w wodospadzie Niagara, którego wysokość wynosi 49,5 m. (b) Jakie czynniki mogą ograniczać ten przyrost?

Odp.: (a) 0,12 K.

24. Pocisk o masie 2,0 g, poruszający się z prędkością 200 m/s, wbija się w drewniany klocek wahadła balistycznego o masie 2,0 kg. Przyjmując, że cała pochłonięta energia idzie na ogrzanie pocisku, oblicz przyrost temperatury pocisku.

25. Blok lodu o temperaturze 0°C , którego masa wynosi początkowo 50,0 kg, ślizga się po poziomej powierzchni, z prędkością początkową 5,38 m/s, przebywając do chwili zatrzymania się drogę 28,3 m. Oblicz masę bloku stopioną na skutek tarcia pomiędzy blokiem i powierzchnią.

Odp.: 2,16 g.

26. Stwierdzono, że ciepło właściwe srebra, mierzone pod ciśnieniem atmosferycznym, w zakresie temperatur od 50 K do 100 K zmienia się z temperaturą zgodnie z równaniem empirycznym

$$c_p = 0,076T - 0,00026T^2 - 0,15,$$

gdzie c_p jest wyrażone w $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$, a T jest temperaturą w skali Kelvina. Obliczyć, jaka ilość ciepła jest potrzebna do ogrzania 216 g srebra od 50 K do 100 K.

27. Hrabia Rumford ważył metalowe przedmioty w niskiej, a następnie w wysokiej temperaturze, w celu sprawdzenia, czy rośnie w nich „zawartość ciepła”. Stwierdził on, że (dla złota) „ciepłik” nie waży więcej niż 10^{-6} wagi próbki. (a) Czy zgodnie z nowoczesnymi teoriami masa próbki mogłaby wzrastać dzięki ogrzewaniu? (b) Jeżeli tak, to o jaki rząd wielkości? (c) Czy patrząc wstecz możemy stwierdzić, że Rumford słusznie odrzucił na tej podstawie teorię ciepła?

Odp.: (a) Tak. (b) Około 10^{-14} kg. (c) Nie.

28. Przyjąć, że w zakresie temperatur od 0°C do 1000°C średnie ciepło właściwe miedzi wynosi $0,090 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$. O ile wzrośnie masa 1 kg miedzi, jeżeli zostanie ona ogrzana od temperatury 0°C do 1000°C ?

29. Do mierzenia ciepła właściwego cieczy używamy kalorymetru przepływowego. Do cieczy przepływającej ze znaną prędkością przez kalorymetr dostarczane jest z określoną prędkością ciepło. Pomiar powstającej w wyniku tego różnicy temperatur między miejscem, gdzie strumień cieczy wpływa (wlot), a miejscem, gdzie ciecz wypływa (wylot), umożliwia nam wówczas obliczenie ciepła właściwego cieczy.

Odp.: $2500 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$.

30. Pewnego ranka po obudzeniu się kucharz stwierdził, że jego kuchenka jest zepsuta. Zdecydował wówczas, że zagotuje wodę na kawę dla żony potrząsając termosem z wodą. Przyjmij, że użył on 1/2 litra wody z kranu o temperaturze 15°C , że za każdym potrząśnięciem woda opada o 30 cm i że wykonuje on 30 wstrząsów w każdej minucie. Jak długo musi on potrząsać termosem zanim zagotuje się woda, przy założeniu że straty ciepła można zaniedbać?

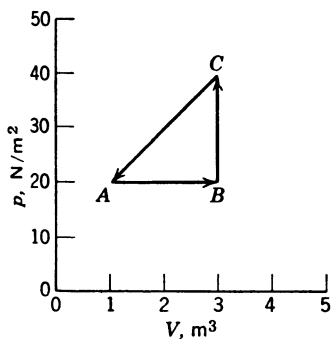
Paragraf 22-7

31. Obliczyć wartość mechanicznego równoważnika ciepła K , korzystając z następujących danych: do układu doprowadzono 2000 cal ciepła; w tym czasie układ wykonał pracę zewnętrzną 3350 J; przyrost energii wewnętrznej w tym procesie wyniósł 5030 J.

Odp.: 4,190 J/cal.

Paragraf 22-8

32. Układ termodynamiczny przeprowadzany jest ze stanu początkowego A do stanu końcowego B i z powrotem do A poprzez stan C , co ilustruje linia $A-B-C-A$ z rys. 22-18a, wykreślona na płaszczyźnie pV . (a) Uzupełnić tablicę na rys. 22-18b, wstawiając odpowiednio $+$ i $-$, jako znaki wielkości termodynamicznych związanych z każdym procesem. (b) Obliczyć wartość liczbową pracy wykonanej przez układ podczas zamkniętego obiegu $A-B-C-A$.



a)

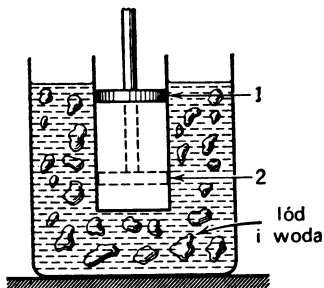
	Q	W	ΔU
$A \rightarrow B$			+
$B \rightarrow C$	+		
$C \rightarrow A$			

b)

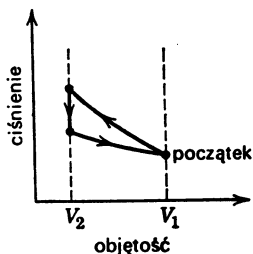
Rys. 22-18. Zadanie 32

33. Rysunek 22-19a przedstawia zamknięty ruchomym tłokiem cylinder, zawierający gaz. Cylinder jest zanurzony w mieszaninie wody z lodem. W pewnej chwili tłok został szybko przesunięty w dół z położenia (1) w położenie (2). W położeniu (2) tłok jest utrzymywany do czasu, gdy temperatura gazu znów osiągnie 0°C , a następnie zostaje powoli przesunięty z powrotem do położenia (1). Rysunek 22-19b jest wykresem procesu w płaszczyźnie pV . Jaka praca została wykonana nad układem, którym jest gaz, jeżeli podczas tego obiegu stopiło się 100 g lodu?

Odp.: 8000 cal.



a)



b)

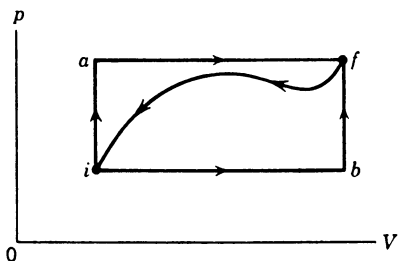
Rys. 22-19. Zadanie 33

34. Gdy układ przeprowadzono ze stanu i do stanu f na drodze iaf (rys. 22-20), stwierdzono, że $Q = 50$ cal oraz $W = 20$ cal. Natomiast na drodze ibf , $Q = 36$ cal. (a) Ile wynosi W na drodze ibf ? (b) Jak jest Q dla krzywoliniowej drogi powrotnej fi , jeżeli na tej drodze $W = -13$ cal? (c) Przyjąć, że $U_i = 10$ cal. Jak jest U_f ? (d) Jak jest Q dla procesu ib , jeżeli $U_b = 22$ cal? A jakie dla procesu bf ?

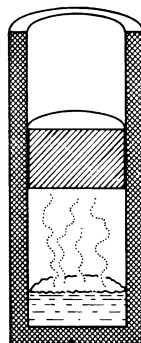
35. Na betonową podłogę upuszczono z wysokości 10 m żelazną kulę. Po pierwszym odbiciu kula osiąga wysokość 0,50 m. Zakładamy, że całą makroskopową energię mechaniczną, straconą podczas zderzenia z podłogą, przejmuje kula. Ciepło właściwe żelaza wynosi $0,12$ cal/g $\cdot$ K. Czy w czasie zderzenia

(a) zostało doprowadzone ciepło do kuli? (b) Została wykonana praca? (c) Zmieniła się jej energia wewnętrzna? Jeśli tak, to o ile? (d) O ile wzrosła temperatura kuli po pierwszym zderzeniu?

Od p.: (a) Nie. (b) Tak. (c) Tak, o $+93 \text{ J/kg}$. (d) $0,20^\circ\text{C}$.



Rys. 22-20. Zadanie 34



Rys. 22-21. Zadanie 36

36. Cylinder jest zamknięty dobrze dopasowanym metalowym tłokiem o masie $2,0 \text{ kg}$ i polu przekroju poprzecznego $2,0 \text{ cm}^2$ (rys. 22-21). Cylinder zawiera wodę i parę o temperaturze 100°C . Zauważono, że na skutek odpływu ciepła na zewnątrz cylindra przez jego ścianki, tłok powoli opada z prędkością $0,30 \text{ cm/s}$. Towarzyszy temu kondensacja pewnej ilości pary w komorze. Gęstość pary wewnątrz komory wynosi $6 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. (a) Oblicz prędkość kondensacji pary. (b) Jaka jest prędkość zmian energii wewnętrznej pary i wody wewnątrz komory? (c) Z jaką prędkością ciepło ucieka z komory?