

Wykład 3

Zerowa i pierwsza zasada termodynamiki:

- Termodynamiczne funkcje stanu.
- Parametry extensywne i intensywne.
- Pojęcie równowagi termodynamicznej.
- Tranzytywność stanu równowagi i pojęcie temperatury empirycznej (0-wa Zasada Term.)
- Zasada Zachowania Energii (I-sza Zasada Termodynamiki).
- I-sza Zasada Termodynamiki dla procesów quasistatycznych (odwracalnych).

Podstawowe pojęcia i założenia:

1. Będziemy rozważać układy makroskopowe:

systemy cząstek posiadających $\sim 10^{23}$ atomów

2. Reszta świata: otoczenie



układ

Układ (podukład): zbiór spinów (momentów magnetycznych)
otoczenie (drugi podukład): sieć krystaliczna (włącznie z węzłami, np. atomami) na której te spiny są rozmieszczone.

3. Stan układu : określony ilościowo przez podanie wartości liczbowych makroskopowych parametrów stanu :

$$\{ x_1 (= T), x_2 (= p), x_3 (= V), x_4 (= H), \dots, x_n (= n_\alpha) \}$$

3 a. Parametry stanu : $\{ x_1, x_2, \dots, x_n \}$ są to te wielkości, które uznajemy za istotne dla określenia stanu układu (dla różnych celów mogą to być różne zbiory parametrów).

uwaga:

- do określenia mikro-stanu układu

potrzebowalibyśmy $6N \sim 10^{23}$ pędów i położeń
(funkcji czasu) dla N klasycznych cząstek
punktowych

- w przypadku kwantowym mikro-stan układu

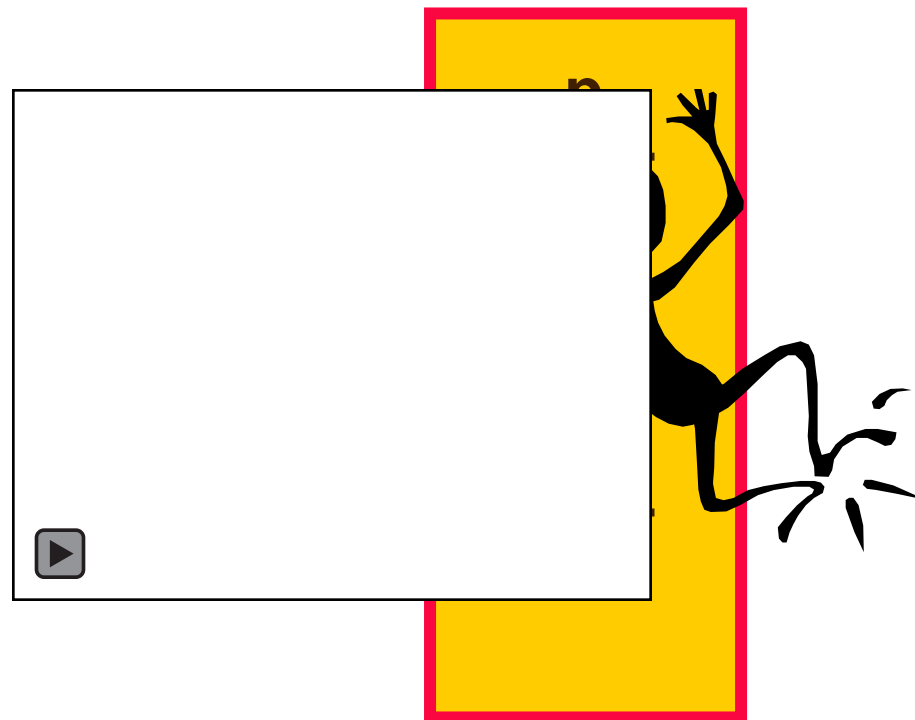
wymagałby podania ok. $sN \sim 10^{23}$ liczb
kwantowych jeśli opis pojedynczej cząstki
wymagałby s liczb kwantowych.

- z drugiej strony opis układu makroskopowego
jest niesłychanie prosty. Wymaga podania jedynie
kilku ($\sim 10^1$) makroskopowych parametrów
stanu np. m, V, T, p, ϵ , μ , namagnesowania M ,
stałej dielektrycznej ϵ , itp.

Istnieje zatem gigantyczna redukcja ilości
zmiennych przy przejściu od opisu
mikro- do opisu makro. ($\sim 10^{23} \rightarrow \sim 10^1$)

Dlaczego?

Informacji o parametrach makroskopowych dostarcza niesłychanie wolny (w porównaniu z atomową skalą czasu) pomiar makroskopowy.



**Skala czasowa pomiarów makro: $\sim 10^{-7} - 10^0$ s,
a np. czasy wibracji atomów sieci są rzędu 10^{-15} s**

— Obserwujemy wielkości uśrednione po czasie.

— Parametry makroskopowe stanu powstają w wyniku uśredniania odpowiednich praw bądź wielkości mikroskopowych. $U = \langle H \rangle$

— Są one "niestychnie grube" w porównaniu z rozmiarami atomów. Np. pomiary optyczne nie rozróżniają detali rzędu długości fali użytego światła (~ 1000 odległości atomowych). Najmniejsza "dostrzegalna" objętość zawiera ok. 10^9 atomów.

— Otrzymane po takim statystycznym uśrednianiu makroskopowe wielkości charakteryzujące układ będziemy nazywali wewnętrznymi parametrami stanu, lub krótko parametrami stanu.

(mogą być funkcjami położenia i czasu)

3 b. Parametry zewnętrzne : są to te wielkości, które opisują (makroskopowe) własności otoczenia i które wpływają na stan układu, np. zewnętrzne siły działające na układ.

Często o zmianach stanu układu wnioskujemy przez to, co się dzieje w otoczeniu układu (będzie to ważne przy omawianiu I-szej i II zasady termodynamiki. Np. pracę mierzymy w otoczeniu).

4. **Termodynamiczne funkcje stanu** $F(x_1, x_2, \dots)$ (zmienne stanu, parametry stanu)



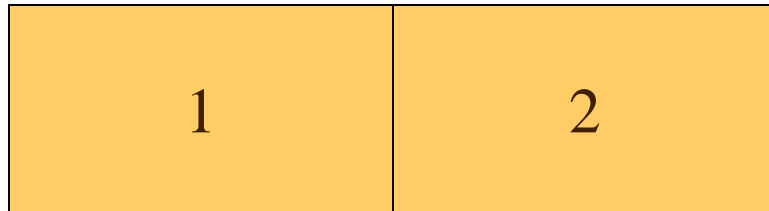
T. F-cja stanu zależy jedynie od stanu układu, natomiast nie zależy od sposobu otrzymania tego stanu (z definicji)

Energia wewnętrzna i entropia są przykładami f-cji stanu, ale praca zależy od drogi, więc na ogół nie jest termodynamiczną funkcją stanu.

$F(x_1, x_2, \dots)$ można transformować
(np. transformaty Legendre'a)
 $\rightarrow x_1 = x_1(F, x_2, \dots)$; (x_1, x_2, \dots, x_p) – jest
przestrzenią stanów

Parametry stanu dzielimy na **ekstensywne i intensywne**

Przypuśćmy, że wzięliśmy dwa identyczne układy (a więc zcharakteryzowane przez ten sam zespół wewnętrznych parametrów stanu) i rozważmy je teraz jako jeden układ

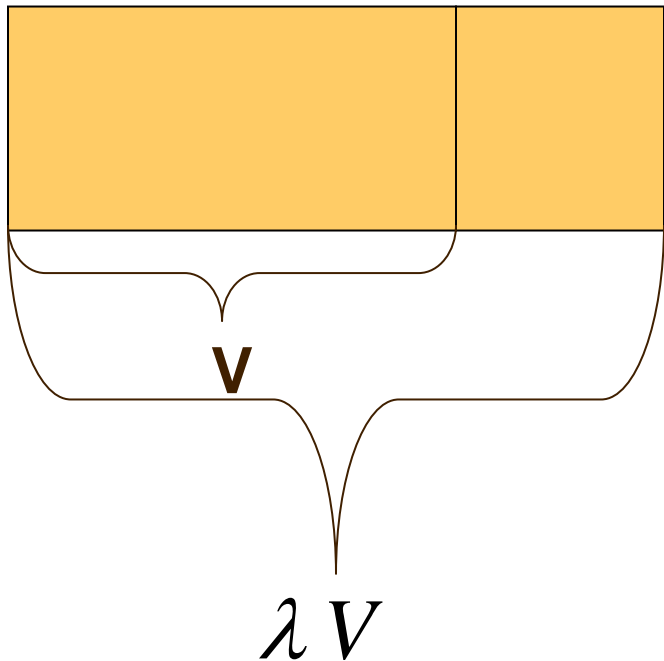


Oczywiście objętość, masa, ilość moli poszczególnych składników, a także entropia, energia wewnętrzna i inne f-cje termodynamiczne

z którymi się zetkniemy są sumą swoich wartości dla poszczególnych podukładów. Takie wielkości tzn. proporcjonalne do całkowitej liczby cząstek tworzących układ (do całkowitej masy układu) nazywamy parametrami ekstensywnymi.

Parametry intensywne to takie, które się nie zmieniają po połączeniu dwóch identycznych układów, np. ciśnienie, temperatura, gęstość, natężenie pola, skład chemiczny, etc.

→ wśród parametrów $(F, x_1, x_2, \dots, x_p)$:
niektóre są parametrami intensywnymi (I),
a niektóre ekstensywnymi (E)



$$\begin{array}{l} V \rightarrow \lambda V \\ N \rightarrow \lambda N \end{array} \quad \lambda \geq 1$$

Mamy dla nich następujące związki:

$$I(I_1, I_2, \dots, \lambda E_1, \lambda E_2, \dots) = I(I_1, I_2, \dots, E_1, E_2, \dots)$$

$$E(I_1, I_2, \dots, \lambda E_1, \lambda E_2, \dots) = \lambda E(I_1, I_2, \dots, E_1, E_2, \dots)$$

(są to relacje jednorodności Eulera dla f-cji jednorodnych 0-wego i 1-szego rzędu)

Własności parametrów układu

- Przez odniesienie wielkości ekstensywnych do jednostki masy (na jedną cząstkę) otrzymujemy wielkości intensywne (gęstości, wielkości parcjalne)
- Conajmniej jeden z parametrów układu musi być ekstensywny (musimy wiedzieć ile jest układu)
- Czy zawsze można zamienić wielkości intensywne na ekstensywne (tzn. proces odwrotny do p-tu 1.)? Odpowiedź: na ogół tak - niektóre jednak nie zmieniają się łatwo np. ciśnienie (p) i temperatura (T)
- $p'N'$: ma sens - całkowity pęd przekazany ściance
takiego sensu nie ma (choć przy klasycznej interpretacji temperatury jako miary średniej energii kinetycznej cząstek można wprowadzić całkowitą, średnią energię kinetyczną, będącą wielkością ekstensywną. TN : bezpośrednio

**Będziemy rozważać układy jednorodne
(tzn. wewnętrzne parametry stanu będą
identyczne we wszystkich punktach wnętrza).**

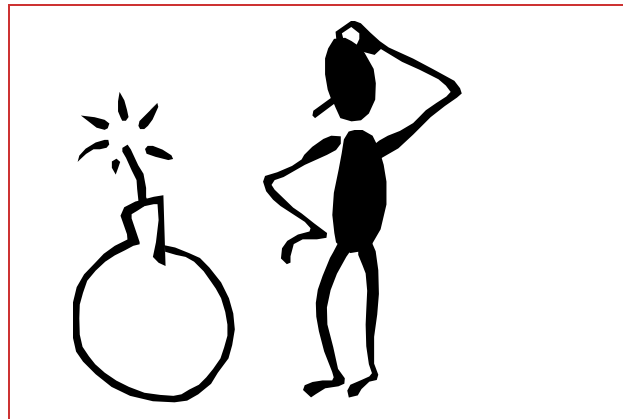
**Jednorodność może odnosić się tylko
do niektórych parametrów stanu.**

Np. możemy mieć układy:

- (a) jednorodne przestrzennie**
- (b) jednorodne termicznie**
- (c) jednorodne ciśnieniowo**

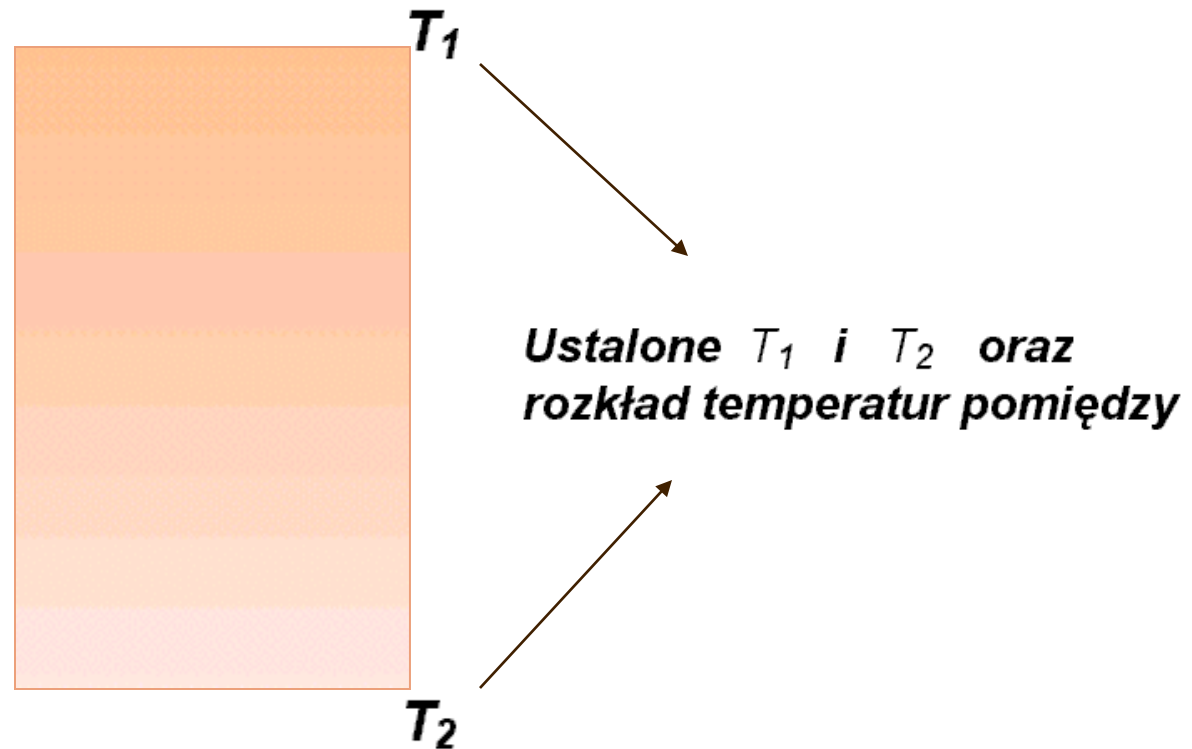
**Pojęcie równowagi
termodynamicznej:
Zerowa zasada
termodynamiki**

- Układ znajduje się w równowadze, jeśli nie występują w nim **żadne przepływy**, prądy (np. nie ma przepływu energii układ-otoczenie), a wszystkie wewnętrzne parametry stanu mają stałe, niezależne od czasu wartości, tak długo jak długo warunki zewnętrzne pozostają niezmiennione.



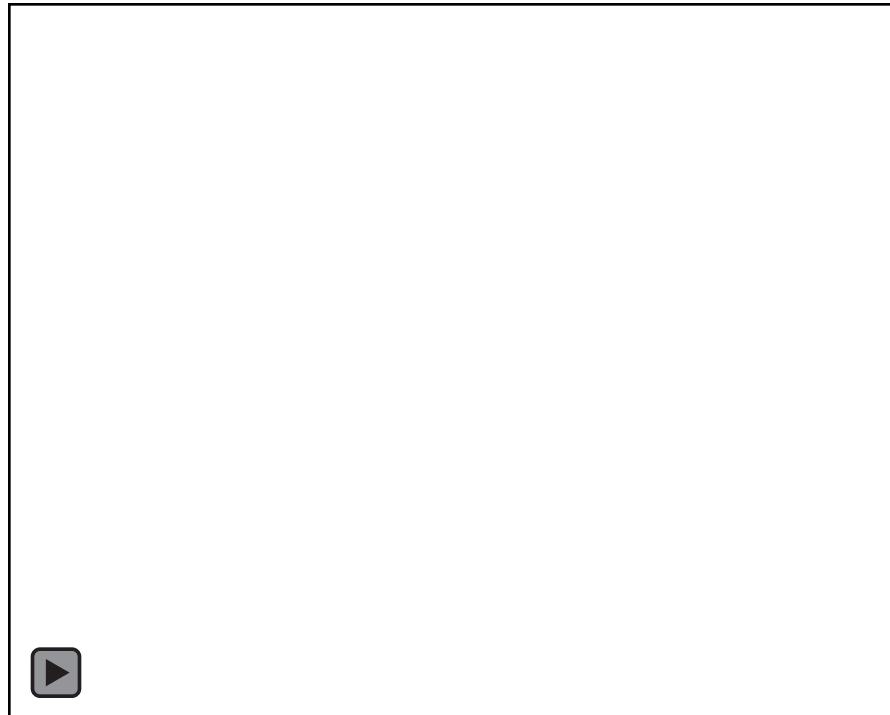
UWAGI:

---W *procesie stacjonarnym* parametry stanu również nie zmieniają się w czasie, ale może być np. przepływ energii układ - otoczenie



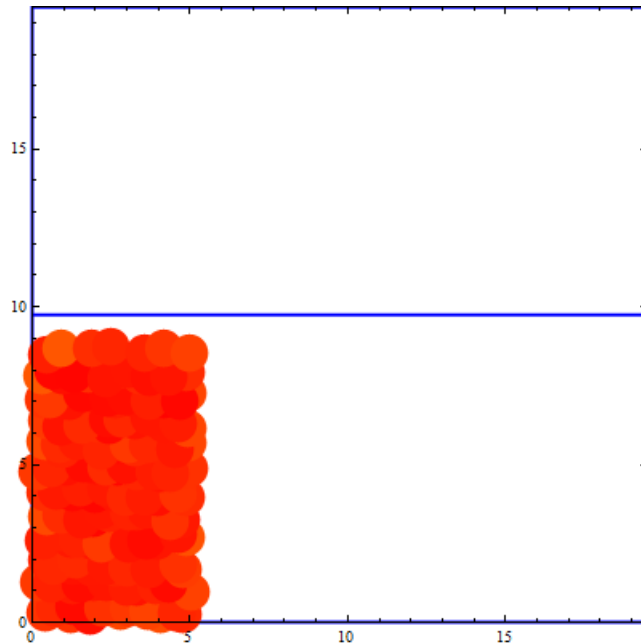
Wprowadzone pojęcie równowagi termodynamicznej jest pojęciem czysto makroskopowym. Niezmienne w czasie mają być tylko wartości średnie wielkości mikroskopowych.

- **Stan równowagi dopuszcza istnienie lokalnych, przypadkowych fluktuacji. Jednak odchylenia od wartości średnich muszą być niemierzalne w tych przedziałach czasu jakimi dysponujemy podczas obserwacji.**

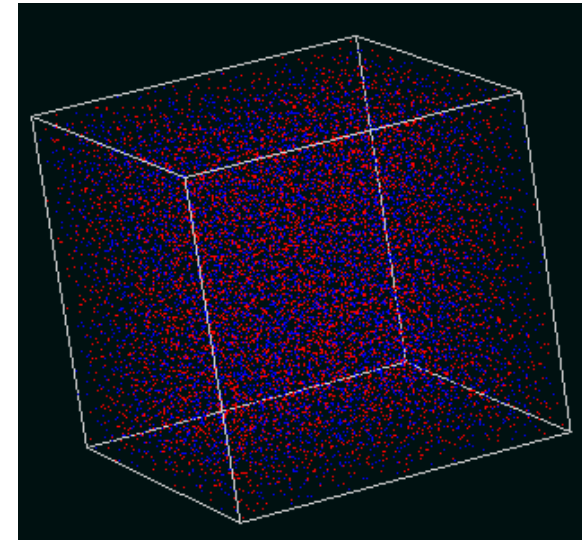


Przy ustalonych warunkach zewnętrznych każdy układ dochodzi, prędzej czy później, do odpowiadającego tym warunkom stanowi równowagi. Jednak czas relaksacji układu do tego stanu (pamięć wyjściowego stanu) może być różnorodny: od skali atomowych, lat a skończywszy na czasach astronomicznych.

- Żelazo o określonej zawartości węgla;
- szkła -> krystalizacja szkieł;
- równowaga materiałów radioaktywnych;



Atomy argonu dochodzą do równowagi



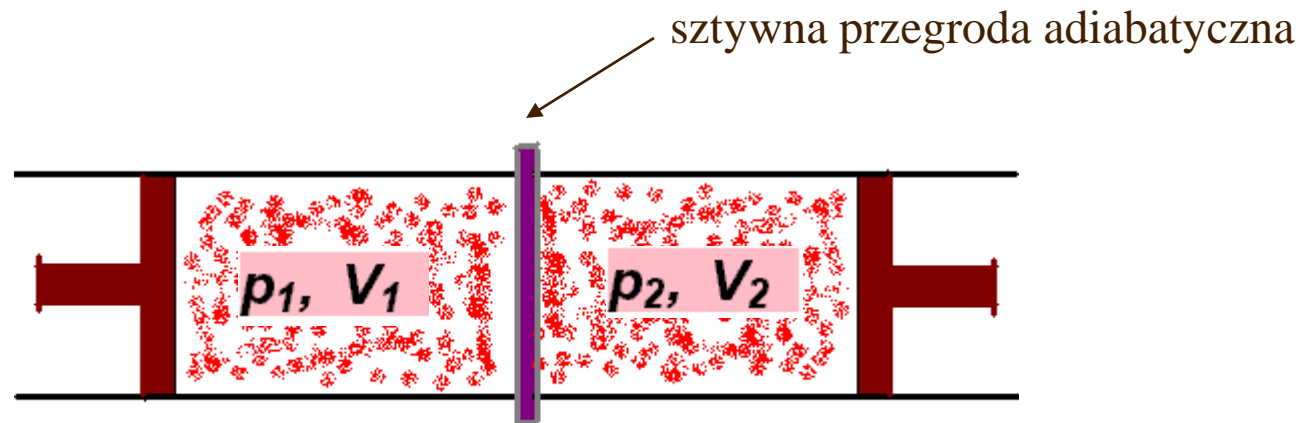
Dochodzenie do równowagi w układzie dwóch cieczy

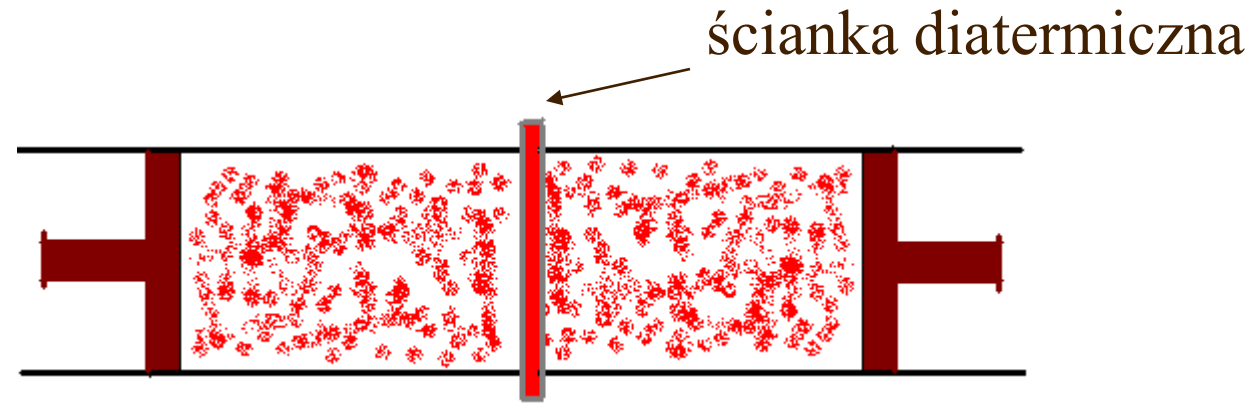
Konsekwencje stanów równowagi:

⇒ prostota opisu (jednorodność wewnętrznych parametrów stanu)

**⇒ potrzebujemy niewielką liczbę wewnętrznych parametrów stanu:
minimalna liczba n -parametrów konieczna do pełnego opisu stanu równowagi układu tworzy zespół niezależnych parametrów stanu**

Przykłady:





$$F(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0$$

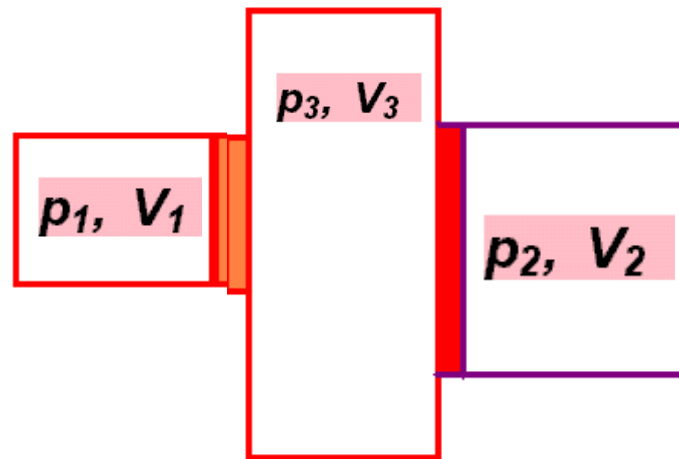
Bądź ogólnie:

$$F(a_1, a_2, \dots, a_p; b_1, b_2, \dots, b_q) = 0$$

Zerowa Zasada Termodynamiki:

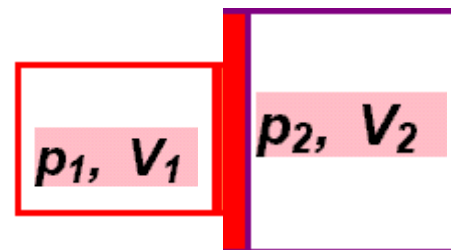
Postulat przechodniości (tranzytywności) stanów równowagi:

1 w r. z 3



2 w r. z 3

1 w r. z 2



Matematycznie oznacza to, że z dwóch równań:

$$\mathbf{F_1(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0 \quad \wedge \quad F_2(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0}$$

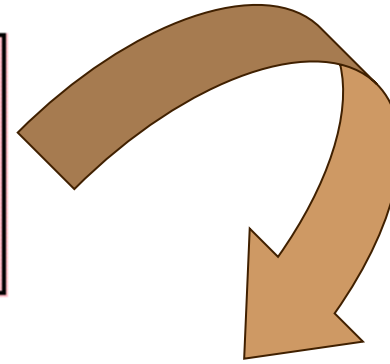
wynika trzecie

$$\mathbf{F_3(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0}$$

Tylko 2 z powyższych równań są niezależne (3-cie jest implikacją dwóch. Zmniejszają one liczbę niezależnych parametrów stanu o 2.

Ogólnie

$$\begin{aligned} & \mathbf{F}_1(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_p; \mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_r) = 0 \\ \wedge \\ & \mathbf{F}_2(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_q; \mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_r) = 0 \end{aligned}$$



$$\mathbf{F}_3(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_p; \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_q) = 0$$

KONSEKWENCJE:

$$\mathbf{t}_1(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_p) = \mathbf{t}_2(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_q) = \mathbf{t}_3(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_r)$$

**DLA KAŻDEGO UKŁADU W RÓWNOWADZE
TERMODYNAMICZNEJ ISTNIEJE FUNKCJA**

$$t_i(a_{1i}, a_{2i}, \dots, a_{pi}) = \tau \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

**Funkcję tą będziemy nazywać temperaturą (empiryczną)
i oznaczać przez**

τ

(lub T gdy mierzymy ją w skali bezwzględnej)

**Ponieważ τ może być niejednoznaczna ,
często piszemy ogólniej:**

$$\tau = \tau(a_1, a_2, \dots, a_p) \implies f(a_1, a_2, \dots, a_p, \tau) = 0$$

Tylko zmienne charakteryzujące
układ

Związek powyższy nazywa się równaniem stanu

Przykłady:

Równanie V - d - V

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT \quad v = \frac{V}{n} \text{ (objętość molowa)}$$

Równanie Wirialne (Kamerlingh – Onnes)

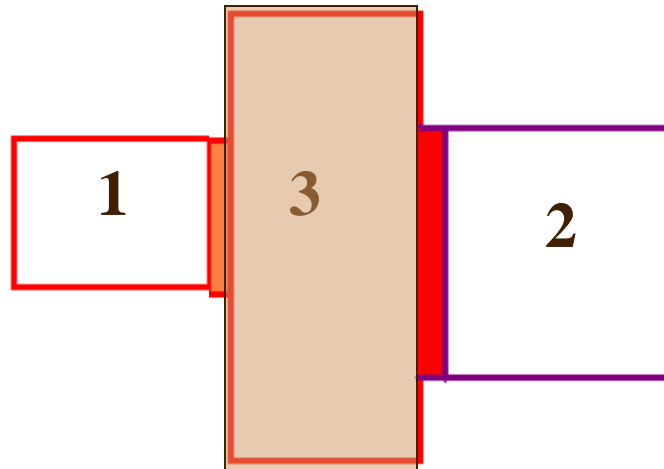
$$pv = RT \left\{ 1 + \frac{A_2}{v} + \frac{A_3}{v^2} + \dots \right\} \equiv RT \left\{ 1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + \dots \right\}$$

$A_2, A_3, \dots B_2, B_3, \dots$ zależą od temperatury (współczynniki wirialne)

Prawo Curie dla paramagnetyka

$$M = f(H/T) \simeq \frac{CH}{T} \quad (\text{niemetaliczne kryształy domieszkowane jonami paramagnetycznymi})$$

Klasyczny gaz doskonały i pojęcie termometru gazowego



Temperatura empiryczna

≡

Tranzytywność stanu
równowagi

Układ pomocniczy 3
można uważać za termometr
mierzący temperaturę
empiryczną

τ jest funkcją jednorodną zerowego rzędu

$$\tau(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n, y_1, \dots, y_m) = \tau(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_m)$$

Termometr wzorcowy: klasyczny gaz doskonały

Jest to substancja o równaniu stanu postaci:

$$pV = g(t)$$

Jeśli użyć skali temperatury termometru gazowego, wtedy

$$pV = nRT = Nk_B T$$

(II zasada pokaże, że T jest
jest temperaturą absolutną)

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ deg}^{-1} = 1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$1 \text{ mol} = 6.0225 \times 10^{23} \text{ cząstek}$$

$$k_B = 1.3803 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1} = 8.616 \times 10^{-5} \text{ eV deg}^{-1}$$

-- każdy gaz rzeczywisty zachowuje się jak gaz doskonały w granicy wysokich temperatur, czy niskich gęstości

Dla gazu doskonałego mamy w szczególności:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad U = U(T)$$

U(T) można wyznaczyć posługując się mechaniką statystyczną

Pierwsza Zasada Termodynamiki

(zasada zachowania energii)

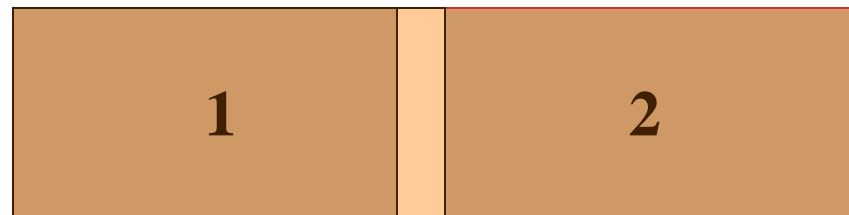
1. Układy makroskopowe mają ściśle określone energie podlegające zasadzie zachowania energii.

2. Energia układu termodynamicznego \Leftrightarrow energia wewnętrzna ; jest oznaczana przez U .
$$U = \langle H \rangle$$

3. U jest parametrem ekstensywnym.

UWAGI:

Mikroskopowo, dla cząstek oddziałujących
E nie jest ekstensywna



E_{12}

$$E_{\text{całkowita}} = E_1 + E_2 + E_{12}$$

$$E_{\text{całkowita}} = E_1 + E_2 + E_{12}$$

$$E_1 \sim N_1 \sim V_1$$

$$E_2 \sim N_2 \sim V_2$$

$$E_{12} \sim S \quad (S: \text{powierzchnia})$$

Dla **krótkozasięgowych** oddziaływań w granicy term.
mamy ekstensywność energii !

Jedynie różnice energii, a nie absolutna jej wartość, mają znaczenie fizyczne (zarówno w mikro- jak i w makroświecie).

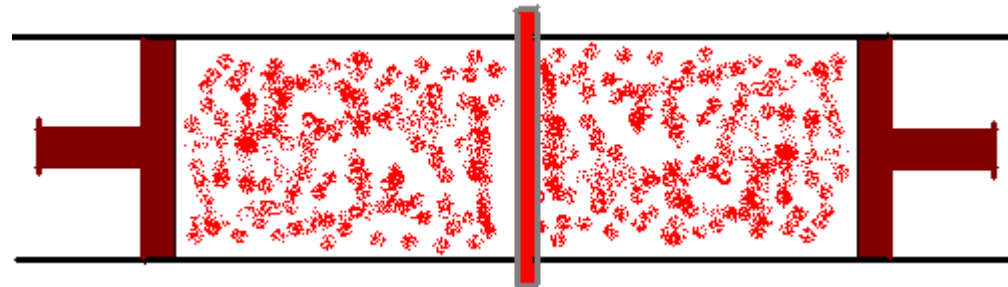
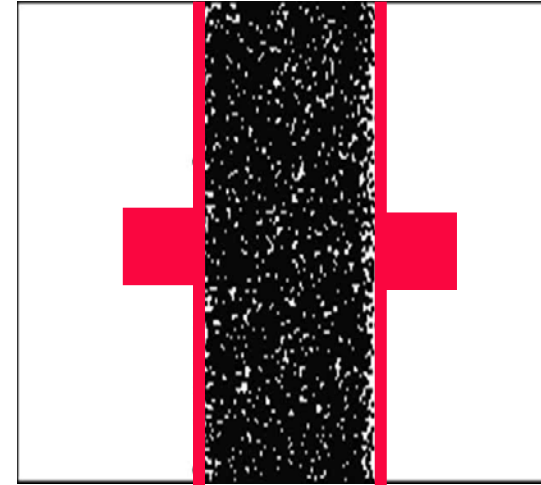
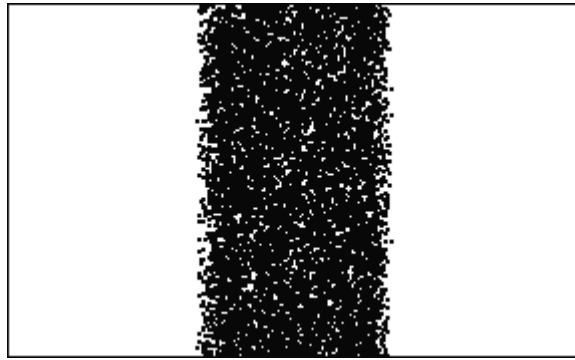
Zmiany energii wewnętrznej; pojęcie ciepła

(a) Różne ruchy spójne (koherentne uporządkowanie) obserwowalne na zewnątrz w formie pracy

- ruch tłoka
- zewnętrzne pole

Z określonym ruchem (przesunięciem) spójnym $'i'$ wiążemy pracę W_i

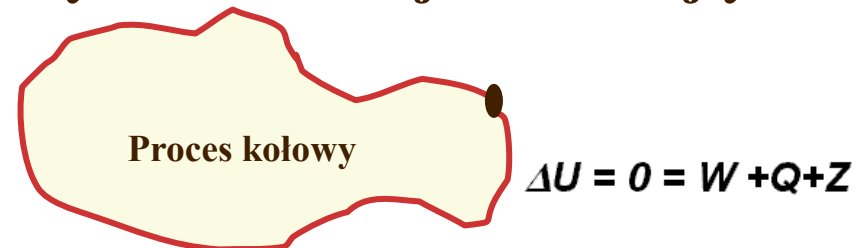
(b) ruchy niespóne (nieobserwowalne na zewnątrz mechanicznie). Tą formę przekazu energii oznaczamy przez Q i nazywamy przekazywaniem energii ciepłem.



I sza zasada termodynamiki

$$\Delta U = \underbrace{\sum_i W_i}_{\text{ruchy spójne}} + \underbrace{Q}_{\text{wymiana masy}} + \underbrace{Z}_{\text{ruchy niespójne}} \equiv W + Q + Z$$

U jako średnia energia cząstek układu jest funkcją stanu



$$\Delta U = \sum_i W_i + Q + Z \equiv W + Q + Z$$

Konwencja znaków:

dodatnie: to co układ zyskuje

ujemne: to co układ traci

↑
Identyfikacja kanałów
przekazu energii

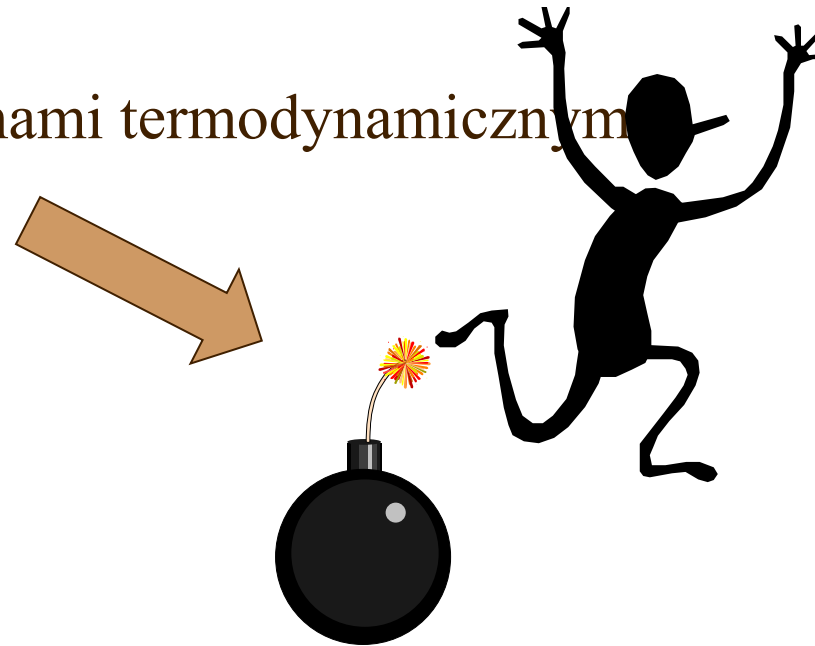
U jest funkcją jednorodną pierwszego rzędu

$$U(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n, y_1, \dots, y_n) = \lambda U(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n)$$

Charakterystyka procesów termodynamicznych

I-sza Zasada Termodynamiki (cz. II)

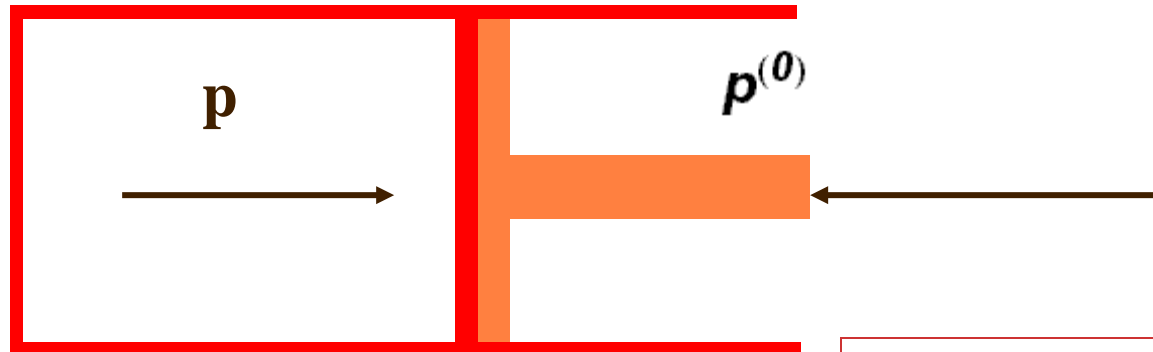
- Termodynamika ogranicza się do takich zmian, dla których początkowe i końcowe stany są stanami termodynamicznymi (niekoniecznie równowagowymi)
- pośrednie stany nie muszą być stanami termodynamicznymi



**Gdy proces biegnie nieskończenie wolno (w granicy),
stany pośrednie będą stanami termodynamicznymi**

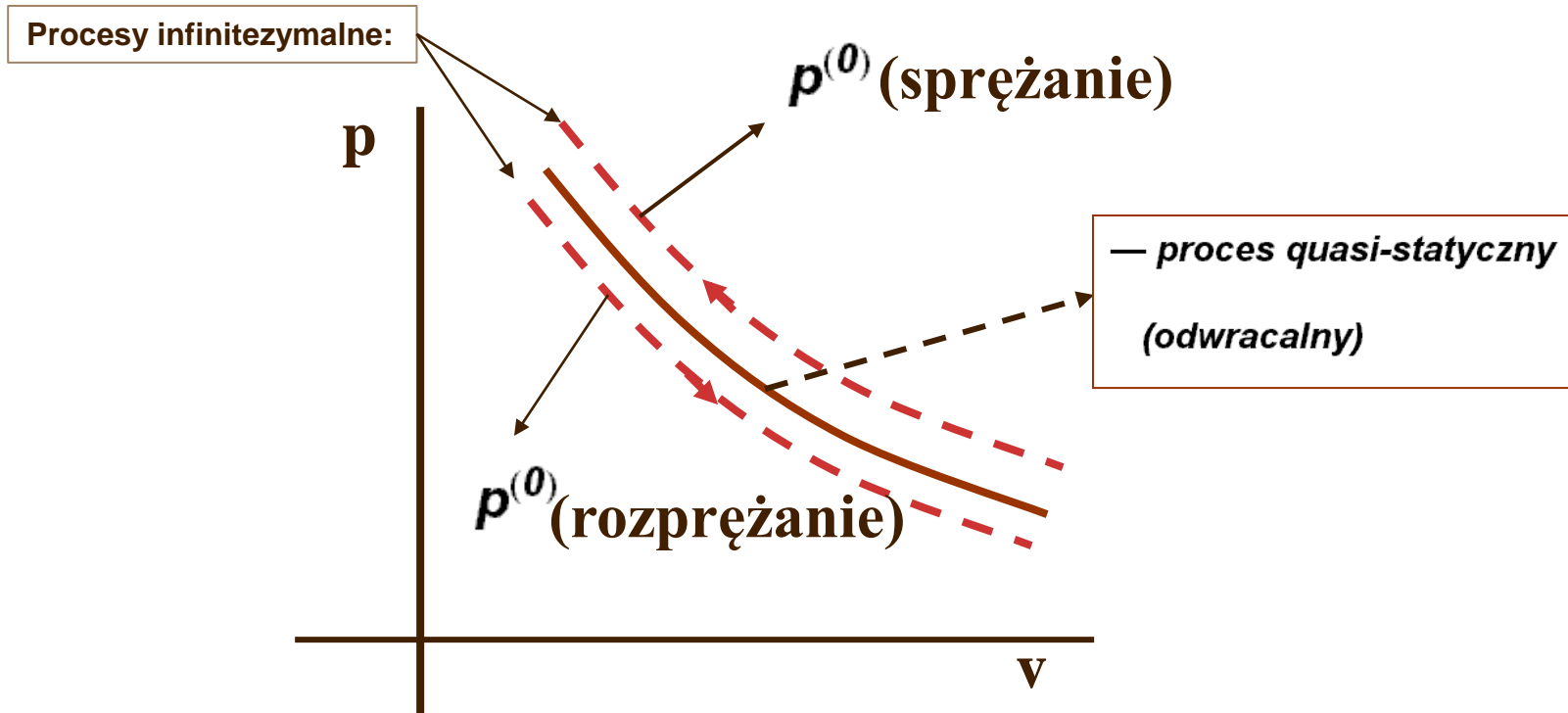
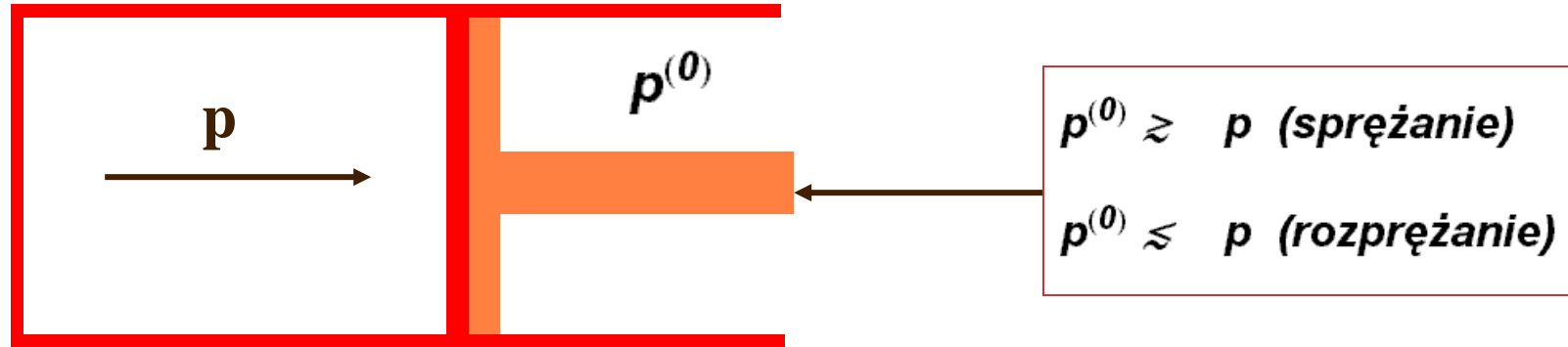
To prowadzi do dwóch wyidealizowanych procesów takich jak:

— procesy *infinitesimalne*



$p^{(0)} \gtrsim p$ (sprężanie)

$p^{(0)} \lesssim p$ (rozprężanie)



Uwaga:

W dalszym ciągu mówiąc o procesach quasistatycznych (nieskończenie powolnych) będziemy mieć na myśli procesy odwracalne (chyba, że zaznaczę explicite inaczej, jak np. przy omawianiu konsekwencji II zasady termodynamiki).

W praktyce, gdy prędkość procesu znika, proces nie musi być odwracalny. Np. procesy zachodzące w obecności tarcia powierzchniowego, oporu elektrycznego, histerezy, etc. będą nieodwracalne, mimo że układ przechodzi przez continuum stanów równowagi.

I-sze prawo termodynamiki dla procesów infinitesimalnych

$$dU = \sum_i DW_i + DQ + DZ$$

wyrażenia różniczkowe,
liniowe formy różniczkowe,
formy Pfaffa, nie są różniczkami
zupełnymi

różniczka zupełna

$$dU = \sum_i DW_i + DQ + DZ$$

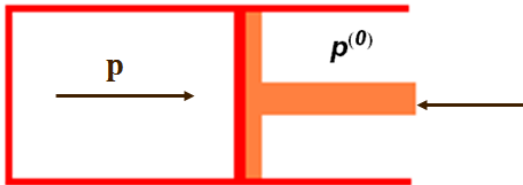
Identyfikacja prac elementarnych:

‘praca’ = ‘siła działająca na układ’ * ‘przesunięcie’

Przykłady

— praca objętościowa tłoczka:

$$DW = -p^{(0)} dV$$



(znak '-' bo gdy
 $dU > 0$: układ otrzymuje energię
 $dU < 0$: układ wykonuje pracę
(traci energię pracą))

$$dU = \sum_i DW_i + DQ + DZ$$

— praca wykonana przez pole elektryczne
(lub magnes trwałe):

$$\begin{aligned} DW &= \vec{H}^{(0)} \cdot d\vec{M} \\ &= \vec{E}^{(0)} \cdot d\vec{D} \quad (\text{wektor indukcji dla dielektryka}) \\ &= \vec{E}^{(0)} \cdot d\vec{P} \quad (\text{wektor polaryzacji}) \end{aligned}$$

$$= \mu^{(0)} dL \quad (\text{rozciąganie gumy})$$

$$= \sigma^{(0)} dS \quad (\text{pompowanie balonu})$$

Ogólnie (dla procesów infinytezymalnych)

$$DW_i = X_i^{(0)} dx_i$$

(pierwotne zmienne niezależne $\{x_i\}$ są zmiennymi ekstensywnymi)

Forma Pfaffa

Siła i -tego typu działająca na układ przez otoczenie (pierwotne zmienne intensywne)

Odpowiednie 'przesunięcia' indukowane w układzie, związane z pracami 'i'

(pierwotne zmienne niezależne $\{N_j\}$ są zmiennymi ekstensywnymi)

$$DZ = \sum_j \mu_j^{(0)} dN_j$$

$(N_j : \text{liczba cząstek, lub moli } j\text{-tego składnika})$

$\mu_j^{(0)} : \text{potencjał chemiczny na cząstkę (lub mol) } j\text{-tego składnika w otoczeniu}$

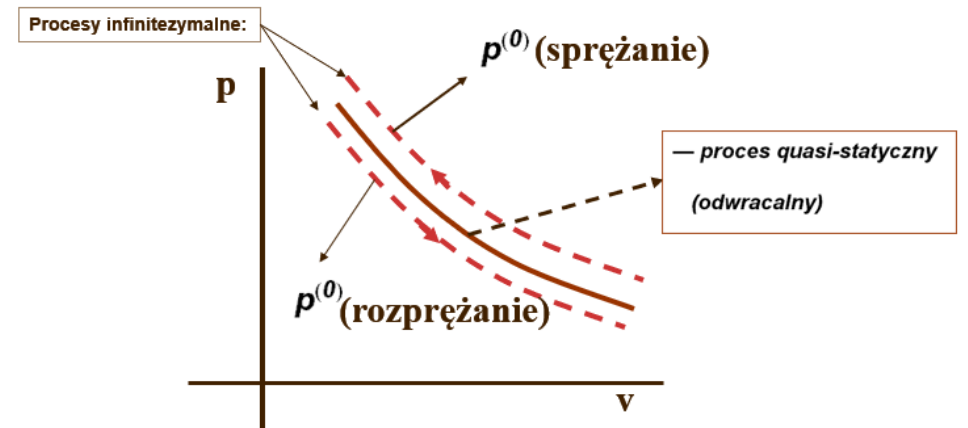
DQ ?: II zasada termodynamiki

Procesy quasistatyczne

Dla procesów quasistatycznych, system jest w równowadze z otoczeniem:

parametry otoczenia (zewnętrzne) =
parametry układu (wewnętrzne)

$$p^{(0)} = p, \quad H^{(0)} = H, \quad X_i^{(0)} = X_i, \quad \mu_j^{(0)} = \mu_j$$



Procesy quasistatyczne (odwracalne) są wygodne bowiem eliminują z opisu parametry otoczenia

U nie zależy od drogi w przestrzeni stanów, więc badając ogólne własności U wystarczy rozważać procesy quasistatyczne, odwracalne

Podsumowanie (dla procesów quasistatycznych)

$$dU = DQ - p dV + \sum X_i dx_i + \sum \mu_j dN_j$$

Pytanie: Ile mamy różniczek zupełnych w tym wyrażeniu na dU

$dU = -p dV + DQ$ wtedy z formą Pfaffa $-p dV = dU - DQ$

jest związana różniczka zupełna, dV , którą otrzymamy po podzieleniu stronami przez $(-p)$ tzn.

np.

$$dV = -\frac{1}{p} (dU - DQ)$$

jest różniczką zupełną

DODATKOWY MATERIAŁ

(przypomnienie z kursu
elementarnego + zadania do
wykładu)

Przykłady zastosowań 0- i I-szej Zasady Termodynamiki

Możliwość wprowadzania pojemności cieplnych:

$$\begin{cases} dU = -pdV + DQ \\ f(p, V, \tau) = 0 \end{cases}$$

0- i I-sza zasada dla ciała prostego

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\text{adiab}} = -p$$

$$\rightarrow C_V \stackrel{\text{df}}{=} \left(\frac{DQ}{\partial \tau}\right)_V$$

$$\rightarrow C_p \stackrel{\text{df}}{=} \left(\frac{DQ}{\partial \tau}\right)_p$$

$$\rightarrow U = U(V, \tau)$$

$$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V d\tau$$

$$\rightarrow (DQ)_V = (dU)_V$$

$$\rightarrow \left(\frac{DQ}{\partial \tau}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \stackrel{\text{df}}{=} C_V$$

$$\begin{cases} dU = -pdV + DQ \\ f(p, V, \tau) = 0 \end{cases}$$

0- i I-sza zasada dla ciała prostego

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\text{adiab}} = -p$$

$$\rightarrow C_V \stackrel{df}{=} \left(\frac{DQ}{d\tau}\right)_V$$

$$\rightarrow C_p \stackrel{df}{=} \left(\frac{DQ}{d\tau}\right)_p$$

$$\rightarrow U = U(V, \tau)$$

$$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V d\tau$$

$$\rightarrow (DQ)_V = (dU)_V$$

$$\rightarrow \left(\frac{DQ}{d\tau}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \stackrel{df}{=} C_V$$

$$\rightarrow DQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + p\right] dV$$

$$\rightarrow \left(\frac{DQ}{d\tau}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p$$

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p$$

Ogólnie pojemność cieplna:

$$C_x \stackrel{df}{=} \left(\frac{DQ}{\partial \tau} \right)_x$$

$$C_\tau \quad (= \infty)$$

$$C_{adiab} \quad (= 0)$$

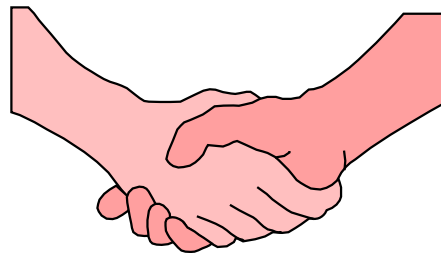
Mając U można definiować inne funkcje stanu

Entalpia:

$$H \stackrel{df}{=} U + pV$$

$$\begin{aligned}dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= DQ - pdV + pdV + Vdp \\ &= DQ + Vdp\end{aligned}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{adiab} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_p = C_p$$



Koniec

