

## Politropiczne<sup>1)</sup> ciepło właściwe oraz jego zastosowania.

Ciepło właściwe, które jest pojęciem ściśle określonym, gdy chodzi o ciała stałe i ciekłe — ma się rozumieć, z zastrzeżeniem, iż nie podlegają one zmianom tych faz, ani nie wykonywują pracy elektrycznej — traci zupełnie swój charakter pierwiastkowy, gdy przechodzimy do gazów. W tej dziedzinie tradycja ustaliła dwa pojęcia, a mianowicie ciepła właściwego przy stałej objętości  $c_v$  i ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu  $c_p$ , i w większości podręczników z nimi tylko mamy do czynienia.

Jeśli się jednak zastanowimy nad formalnym określeniem ciepła właściwego, jako

$$\frac{dq}{dT} = c \quad (1)$$

zauważymy, iż  $c_p$  i  $c_v$  nie wyczerpują wszystkich znaczeń, które może przybierać ciepło właściwe  $c$ , i rzeczywiście, gdy mamy do czynienia z procesem adjabatycznym, lub izotermicznym, lub wreszcie z jakimkolwiek z rzeczywistych procesów, gdzie np. gaz, który powinien rozprężać się lub zgęszczać adjabatycznie, zyskuje lub traci pewną ilość ciepła wskutek przewodnictwa ścian naczynia, ciepło właściwe nie będzie ani  $c_p$  ani  $c_v$  lecz dla każdego z poszczególnych wypadków będzie miało odrębną wartość. Zeuner<sup>2)</sup> pierwszy zbadał tę kwestję teoretycznie i dał wzór krzywej politropicznej, która w każdej chwili

<sup>1)</sup> Od greckiego przymiotnika πολύτροπος = wieloraki, wieloznaczny, wielozmienny, wielopostaciowy (Thucydides, Plutarch).

<sup>2)</sup> Zeuner, Technische Thermodynamik, Leipzig 1887. T. I. Str. 142.

pozwała odtworzyć wartość ciepła właściwego, odpowiadającego wszelkim zmianom, którym podlega gaz.

Wobec tego, iż teoria krzywych politropicznych odgrywa bardzo ważną rolę w technice i wykłada się zwykle na początku kursu technicznej termodynamiki, gdy obycie z zasadami teorii ciepła bywa jeszcze dość słabe, powinno się kłaść szczególniejszy nacisk na możliwie łatwe i zrozumiałe wyprowadzenie równania tych krzywych. Drugi, nie mniej poważny wzgląd natury już czysto metodologicznej każe również szukać najbardziej prostego rozwiązania kwestji. Pod względem metodologicznym nauka powinna dążyć do rozgraniczenia pojęć formalnych, t. j. takich, które mogą być wyprowadzone za pomocą analizy matematycznej z najpierwszych zasad i określeń, od pojęć, wymagających zgłębienia treści danej dziedziny i opartych na doświadczeniu, lub hipotezie. Pojęcia formalne, ma się rozumieć, wiedzy naszej nie pogłębiają, a pozwalają nam tylko wyciągnąć najdalej idące wnioski z zasadniczych przesłanek; wprowadzenie zaś dla ich wywodu przesłanek, które nam daje doświadczenie lub hipoteza, jest nie tylko zbyteczne, lecz może się stać nawet źródłem błędnego poglądu na istotę rzeczy.

W swoim wywodzie równania politropy popełnia właśnie Zeuner ten błąd metodologiczny, a mianowicie opiera rozumowanie na niezależności energii wewnętrznej od objętości,  $\frac{du}{dv} = 0$ , t. j. na przesłance, która wypływa z doświadczenia, lub kinetycznych poglądów na budowę gazu. Co jest jednak dziwniejsze, to że w klasycznych i skądinąd niezrównanych wykładach termodynamiki — Plancka<sup>1)</sup>, lub Helmholtza<sup>2)</sup>, wywód równania adjabaty oparty jest na tej samej przesłance  $\frac{du}{dv} = 0$ .

Otóż, w niniejszej pracy chcę dowieść przedewszystkiem, iż równanie politropy opiera się li tylko na pierwszej zasadzie termodynamiki i zasadniczym równaniu idealnych gazów, następnie zaś przejść bezpośrednio od równania politropy do równania adjabaty i ujawnić w ten sposób, iż twierdzenie o niezależności energii od objętości gazu jest formalną konsekwencją równania zasadniczego,  $pv = \frac{R}{m} T$  i jest już poniekąd skrycie w nim zawarte.

<sup>1)</sup> Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 1905. §§ 70, 85.

<sup>2)</sup> Helmholtz, Vorlesungen über theoretische Physik. 1903. VI. §§ 47. 48.

### Równanie politropy.

Z pierwszej zasady termodynamiki, zastosowanej w ogólnej formie do gazów

$$q = u_2 - u_1 + \int_1^2 p dv \quad (2)$$

wniósujemy, iż ilość ciepła  $q$ , pochłonięta przez układ podczas jego przejścia ze stanu 1 do 2, zależy nie tylko od granic, jak zmiana energii wewnętrznej  $u_2 - u_1$ , lecz także od równania, łączącego ciśnienie  $p$  z objętością  $v$ , inaczej od kształtu krzywej, według której odbywa się zmiana;  $q$ ,  $u$  i  $v$  oznaczają tu ciepło, energję i objętość jednego grama, są więc wielkościami właściwymi.

Wynika stąd, iż  $dq$  nie jest, ogólnie biorąc, różniczką zupełną, a może się nią stać tylko w razie, gdy dana nam jest krzywa, po której powinna być wzięta całka  $\int_1^2 p dv$ . Oznaczając  $dq$  przy tych warunkach przez  $d\bar{q}$ , otrzymamy

$$q = \int_1^2 d\bar{q} = q_2 - q_1 \quad (3)$$

Z drugiej zaś strony, na zasadzie tego wzoru, całka równania (1)  $dq = cdT$ , które jest formalnym określeniem ciepła właściwego, przybierze kształt

$$q = \int_1^2 cdT = \int_1^2 d\bar{q} = q_2 - q_1 \quad (4)$$

gdzie temperatura  $T$  może być zawsze wyrażona jako funkcja  $p$  i  $v$ .

Spółrzędne istnienie tego równania (4) z równaniem (2) pierwszej zasady termodynamiki warunkuje funkcjonalną zależność pomiędzy wielkościami  $p$ ,  $v$  i  $c$ .

$$f(p, v, c) = \text{Const.} \quad (5)$$

Znając postać funkcji (5) można w każdej chwili wykreślić dla danego znaczenia  $c$  odpowiednią krzywą  $(p, v)$ , lub odwrotnie, dla każdej krzywej  $(p, v)$  znaleźć wartość  $c$ .

W czterech poszczególnych wypadkach ogólna termodynamika daje nam odpowiednie wartości funkcji  $(p, v)$  i ciepła właściwego  $c$ , a mianowicie:

	<i>Izoterma</i>	<i>Adjabata</i>	<i>Izobara</i>	<i>Izochora</i>
$f(p, v)$	$pv = \text{Const.}$	$pv^\gamma = \text{Const.}$	$p = \text{Const.}$	$v = \text{Const.}$
$e$	$\pm\infty$	0	$c_p$	$c_v$

Widoczne jest z tych wzorów, iż ciepło właściwe może przybierać wszelkie wartości od  $-\infty$  do  $+\infty$  i, że oprócz czterech wyżej wymienionych krzywych istnieje ich nieskończona liczba. Krzywe te noszą miano politrop i każdej z nich odpowiada poszczególna wartość ciepła właściwego.

Dla wyznaczenia kształtu funkcji (5), czyli równania politropy, wychodzimy ze wzoru (1)

$$d\bar{q} = cdT \quad (1)$$

i wyrażamy w nim na zasadzie równania zasadniczego gazów idealnych

$$pv = \frac{R}{m}T \quad (6)$$

$dT$  jako funkcję  $p$  i  $v$

$$dT = \frac{m}{R}(pdv + vdp) \quad (7)$$

$$d\bar{q} = \frac{m}{R}(cpdv + cvdp) \quad (8)$$

Z drugiej zaś strony można uważać  $d\bar{q}$  po określonej krzywej za różniczkę zupełną i również wyrazić jako funkcję  $p$  i  $v$ .

$$d\bar{q} = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial v}\right)_p dv \quad (9)$$

W równaniu tym wprowadzamy  $T$  jako zmienną niezależną

$$d\bar{q} = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \quad (10)$$

i podstawiając odpowiednie wartości pochodnych

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_v = c_v \quad \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_p = c_p \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{mv}{R} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{mp}{R}$$

[z równania (6)]

otrzymujemy

$$d\bar{q} = \frac{m}{R}(c_v v dp + c_p p dv) \quad (11)$$

Porównanie wzorów (8) i (11)

$$\begin{aligned}
 c_p dv + c_v dp &= c_v dp + c_p dv \\
 p dv (c - c_p) + v dp (c - c_v) &= 0 \\
 \frac{c - c_p}{c - c_v} p dv + v dp &= 0 \quad (12)
 \end{aligned}$$

a następnie całkowanie równania (12) daje nam następujący wzór politropy

$$p v^{\frac{c - c_p}{c - c_v}} = Const, \quad (13)$$

w którym zmienne  $p$ ,  $v$  i  $c$  są związane równaniem, zawierającym dwie stałe  $c_p$  i  $c_v$ . Jest to oczywiście poszukiwana postać funkcji (5)  $f(p, v, c) = Const$ .

Równanie to może być napisane w bardziej prostej formie

$$p v^n = Const. \quad (14)$$

gdzie wartość ciepła właściwego  $c$  określa wartość wykładnika  $n$ , czyli kształt politropicznej krzywej w wykresie  $p v$

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v}. \quad (15)$$

lub odwrotnie, wartość wykładnika  $n$ , czyli kształt krzywej określa wartość ciepła właściwego

$$c = \frac{\gamma - n}{1 - n} c_v \quad (16)$$

gdzie, jak zwykle,  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ .

Przez każdy punkt płaszczyzny  $p v$  można więc przeprowadzić nieskończoną liczbę krzywych politropicznych, odpowiadających równaniu (14), a analiza równań (15) i (16) daje nam główne typy tych krzywych w zależności od wartości ciepła właściwego  $c$ .

	$c$	$n$	kształt krzywej
1.	$c = \pm \infty$	$n = 1$	$p v = Const.$
2.	$c < 0$	$\gamma > n > 1$	hiperbola
3.	$c = 0$	$n = \gamma$	$p v^\gamma = Const.$
4.	$c < c_v$	$n > \gamma$	hiperbola
5.	$c = c_v$	$n = \pm \infty$	$v = Const.$
6.	$c_v < c < \frac{c_v + c_p}{2}$	$-n > 1$	parabola, wklęsła ku osi $p$

- |     |                                 |          |                              |
|-----|---------------------------------|----------|------------------------------|
| 7.  | $c = \frac{c_v + c_p}{2}$       | $n = -1$ | $\frac{p}{v} = Const.$       |
| 8.  | $\frac{c_v + c_p}{2} < c < c_p$ | $-n < 1$ | parabola, wklęsła ku osi $v$ |
| 9.  | $c = c_p$                       | $n = 0$  | $p = Const.$                 |
| 10. | $c > c_p$                       | $n < 1$  | hiperbola                    |

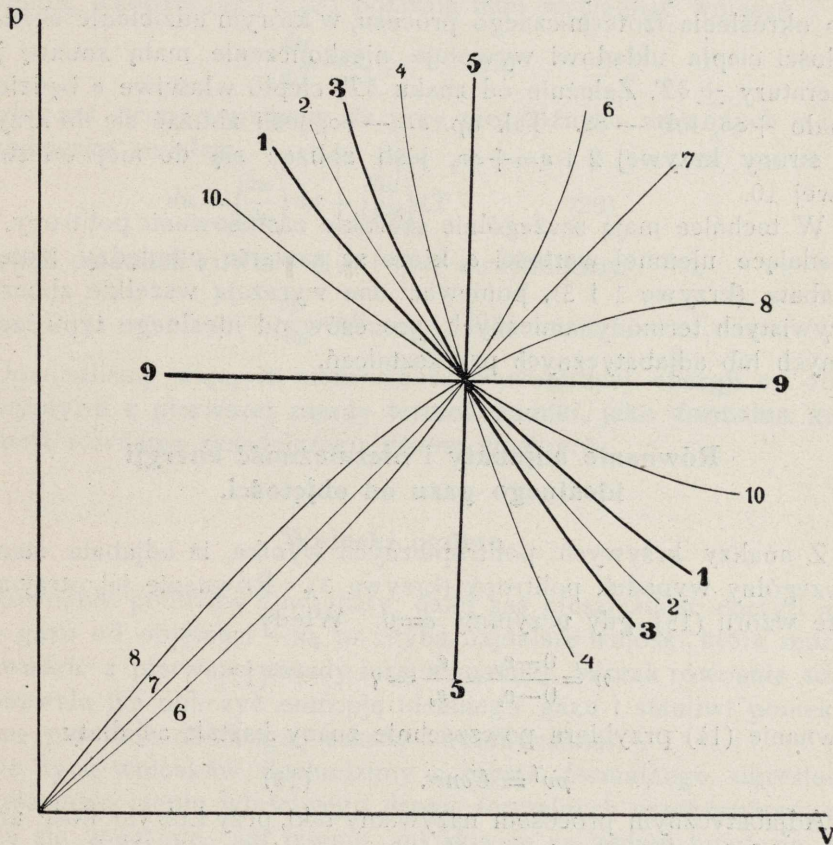


Fig. 1.

Krzywe 5 i 9 (fig. 1) dzielą całe pole na 4 kwadranty. Kwadranty 1-szy i 3-ci są wypełnione parabolami, co odpowiada ujemnej wartości wykładnika  $n$ . Linia prosta 7 stanowi granicę pomiędzy parabolami, zwróconymi wklęsłymi stronami ku osi  $p$  i ku osi  $v$ ; rozchodzą się więc one po obie jej strony wachlarzowo. Oczywiście wszystkie parabole przechodzą przez początek spólrzędnych, ponieważ  $p$  i  $v$  jednocześnie

przybierają wartość  $=0$ . Kwadranty 2-gi i 4-ty, w których wykładnik  $n$  jest dodatni, zapełniają znów hiperbole.

Pomiędzy krzywymi 1 i 3, t. j. izotermą i adjabatą ciepło właściwe  $c$  posiada ujemne wartości, np. na krzywej 2, w pozostałej zaś części wykresu dodatnie.

Gdy  $c=\infty$ , jest ono jednocześnie dodatnie i ujemne; to samo dotyczy  $n$  (krzywe 1 i 5).

Dla izotermy (krzywa 1) jest to fizycznie zupełnie zrozumiałe z samego określenia izotermicznego procesu, w którym udzielenie skończonej ilości ciepła układowi wywołuje nieskończenie małą zmianę jego temperatury  $\pm \delta T$ . Zależnie od znaku  $\delta T$ , ciepło właściwe  $c$  będzie się równało  $+\infty$ , lub  $-\infty$ . Tak np.  $c=-\infty$ , jeśli zbliżać się do krzywej 1 od strony krzywej 2 i  $c=+\infty$ , jeśli zbliżać się do niej od strony krzywej 10.

W technice mają szczególnie szerokie zastosowanie politropy, odpowiadające ujemnej wartości  $c$ , które są zawarte pomiędzy izotermą i adjabatą (krzywe 1 i 3), ponieważ one wyrażają wszelkie zboczenia rzeczywistych termodynamicznych procesów od idealnego typu izotermicznych lub adjabatycznych przekształceń.

### Równanie adjabaty i niezależność energii idealnego gazu od objętości.

Z analizy krzywych politropicznych wynika, iż adjabata stanowi poszczególny wypadek politropy (krzywa 3). Równanie jej otrzymujemy ze wzoru (15), gdy uczynimy  $c=0$ . Wtedy

$$n = \frac{0 - c_p}{0 - c_v} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad (17)$$

a równanie (14) przybiera powszechnie znany kształt adjabaty

$$pv^\gamma = \text{Const.} \quad (18)$$

Adjabatycznym procesem nazywamy taki, przy którym ilość udzielonego układowi ciepła równa się zeru  $q=0$  i  $dq=0$ . Wobec tego, że w tym przekształceniu temperatura wciąż zmienia swą wartość, t. j.  $dT \neq 0$ , wnioskujemy z danego określenia, iż ciepło właściwe układu przy adjabatycznym procesie musi również równać się zeru

$$dq = cdT \quad 0 = cdT \quad dT \neq 0 \quad c = 0$$

Wyrażając w równaniu (18)  $p$  jako funkcję  $v$  i  $T$ , będziemy mogli je porównać z wyrazem pierwszej zasady termodynamiki, zastosowanej do warunków adjabatycznego procesu t. j. do  $q=0$ . W tym ce-

lu różniczkujemy po odpowiednim przekształceniu powyżej wymienione równania (18) i (2)

$$(c_p - c_v)Tdv + c_v v dT = 0 \quad (18')$$

$$\frac{R}{m} Tdv + v du = 0 \quad (2')$$

Wobec tego, iż  $c_p - c_v = \frac{R}{m}$ , co jest czysto formalnym wywodem, porównanie wzorów (18') i (2') pozwala nam wyciągnąć wniosek

$$\frac{du}{dT} = c_v; \quad (19)$$

z drugiej zaś strony wyrażamy  $du$  przy niezależnych zmiennych  $v$  i  $T$ , jako różniczkę zupełną

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) dT \quad (20)$$

i z dwóch ostatnich równań (19) i (20) otrzymujemy

$$\frac{\partial u}{\partial v} = 0 \quad (21)$$

Dowiedliśmy więc, iż niezależność wewnętrznej energii od objętości wypływa z pierwszej zasady termodynamiki, jako formalna konsekwencja równania zasadniczego gazów idealnych.

### Wnioski ogólne.

Równanie politropy i adjabaty, dalej zaś niezależność energii idealnego gazu od objętości — są to chyba najdalsze wnioski, które można wyprowadzić z pierwszej zasady termodynamiki. Wszak równanie adjabaty pozwala już obliczyć entropję idealnego gazu i stanowi poniekąd formalne przejście do drugiej zasady termodynamiki.

Do tych wniosków dochodzimy z czysto formalnego określenia politropicznego ciepła właściwego drogą formalnych przekształceń; nie opierają się więc one, ani jawnie, ani skrycie na żadnej hipotezie, ani na żadnej doświadczalnej przesłance. Sądzę, iż to właśnie stanowi pod względem metodologicznym ich główną zaletę, gdyż zostały one zdobyte z możliwie małym nakładem pojęć, również jak formalnych operacji — najkrótszą drogą ściśle logicznego rozumowania.

W technicznej termodynamice uważam przytoczony tu schemat wykładu pod wielu względami za prostszy i jaśniejszy od większości ogólnie używanych schematów. Przy minimum wysiłku umysłowego



daje on studującemu maximum potrzebnej mu wiedzy. Sądzę również, że i w teoretycznej termodynamice ten sposób wykładu ułatwi zgłębienie pierwszej zasady, prócz tego zaś przyczyni się bezwarunkowo do wyrobienia krytycznego poglądu na metody badań naukowych.

Można dalej wykazać, iż każdy układ termodynamiczny, o ile może wykonywać pracę (mechaniczną, elektryczną lub inną), nie posiada stałej wartości ciepła właściwego. W razie pracy elektrycznej w wyrazie pierwszej zasady termodynamiki zamiast  $\int_1^2 p dv$  występuje całka

$\int_1^2 Ede$ , gdzie  $E$  oznacza napięcie elektryczne, a  $e$  ilość elektryczności.

Jeśli zastosujemy tak przeistoczone równanie (2)

$$q = u_2 - u_1 + \int_1^2 Ede \quad (22)$$

do ogniwa galwanicznego lub termoelektrycznego lub wreszcie akumulatora, przekonamy się odrazu, iż ciepło właściwe ogniwa będzie inne przy otwartym ( $\int_1^2 Ede = 0$ ), a inne przy zamkniętym obwodzie. Stąd

łatwo dać pojęcie o zmienności elektrycznego napięcia w zależności od zmian temperatury bez pomocy drugiej zasady termodynamiki<sup>1)</sup>.

*Bohdan Szyszkowski*

*Docent Uniwersytetu Kijowskiego.*

<sup>1)</sup> Jakkolwiek upoważnieni przez autora, nie odważyliśmy się dokonać spolszczenia w tytule (np. „wieloraki“ zamiast „politropiczny“) i bardzo będziemy wdzięczni Szan. Czytelnikom za uwagi w tym względzie. Użyty termin polski należałoby zastosować i do krzywej (krzywa „wieloraka“?). Zważmy, że nazwa krzywej „politropa“ doskonale odpowiada utartym terminom „izoterma“, „adjabata“. *Red.*