

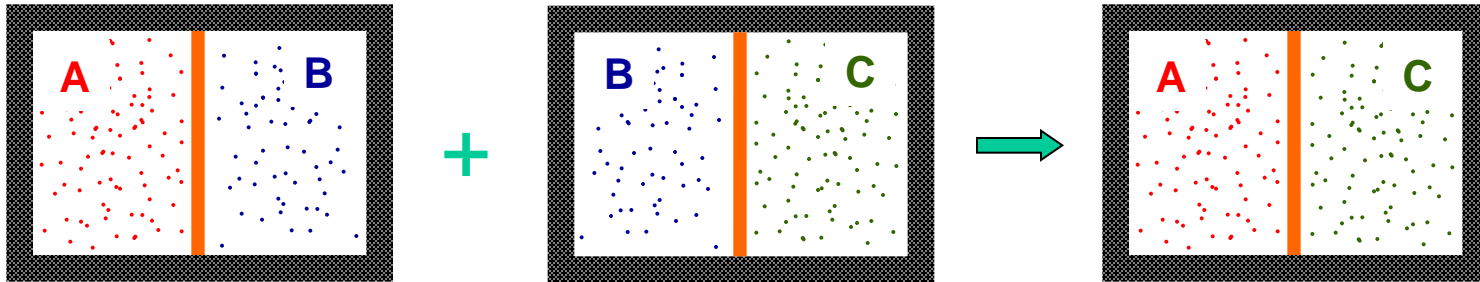
# TiFSR

## Temperatura empiryczna

19 marca 2026

# Zerowa Zasada Termodynamiki

Równowaga termiczna jest przechodnia



**Zerowa zasada termodynamiki** : jeśli układy A i B są w równowadze termicznej i układy B i C są w równowadze termicznej, to także układy A i C są w równowadze termicznej. Każdy z tych układów ma wtedy tę samą **temperaturę**.

# Termometr

Weźmy układ standardowy  $K^*$ , który można opisać przy pomocy jednej zmiennej możliwej do zmierzenia  $x_1$  oraz temperatury  $t$ .

Jeżeli możemy wyznaczyć  $x_1$  przez bezpośredni pomiar, to temperaturę wyliczamy z relacji  $t = F(x_1)$

Układ  $K^*$  nazywamy termometrem, a wielkość  $x_1$  to zmienna termometryczna.

Każda rosnąca (ogólniej: monotoniczna) funkcja  $g(t)$  daje inną równoważną temperaturę empiryczną, np.  $t^* = g(t) = g(F(x_1))$

W historii nauki stosowano więc wiele różnych skal temperatury

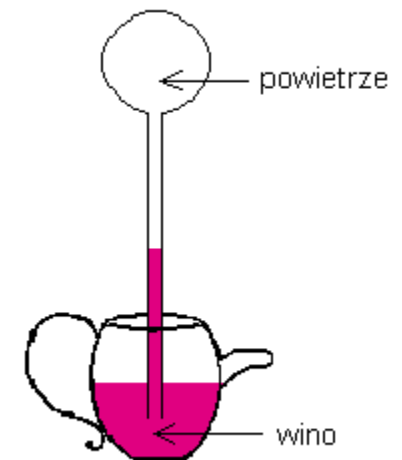
# Pomiary temperatury i jej skale

Do pomiaru temperatury można wykorzystać dowolny układ fizyczny, którego jakaś własność silnie zmienia się przy zmianie temperatury.

Własność tę nazywamy **parametrem termometrycznym**.

## Przykłady:

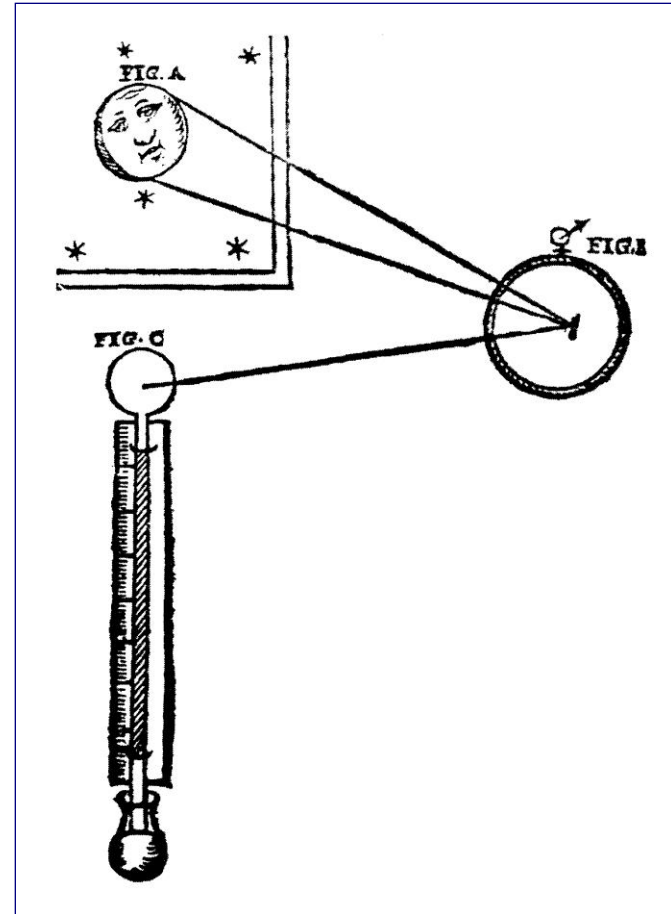
- jeden z najstarszych **termoskopów**, skonstruowanych przez Santoriego w 1612 r., opiera się na zjawisku rozszerzalności (zmiany objętości) powietrza;
- Robert Hook wprowadził w 1664 r. termometr w oparciu o rozszerzalność barwionego alkoholu;
- Daniel Gabriel Fahrenheit (na początku XVIII w.) jako pierwszy zastosował rtęć jako ciało termometryczne.



 termoskop „Galileusza”



Santorio Santori (1561 – 1636)



## Skale temperatury

Skalę temperatury tworzy się przyjmując pewne punkty stałe i przypisuje się im określone wartości temperatury.

- Fahrenheit (1715, pierwsza skala)  
punkty stałe: 0 °F – mieszanina wody, lodu i soli,  
100 °F – temperatura ciała człowieka (żony).
- **Fahrenheit** (1724, poprawiona skala, stosowana do dziś)  
punkty stałe: 0 °F – mieszanina wody, lodu i soli,  
32 °F – mieszanina wody i lodu.

Wówczas temperatura zdrowego człowieka  $\cong$  96 °F,  
a temperatura wrzącej wody = 212 °F

- **Celsjusz** (1742)  
punkty stałe: 100 °C – topniejący śnieg,  
0 °C – wrząca woda.

Później odwrócono skalę zamieniając te wartości  
(Linneusz, 1745)

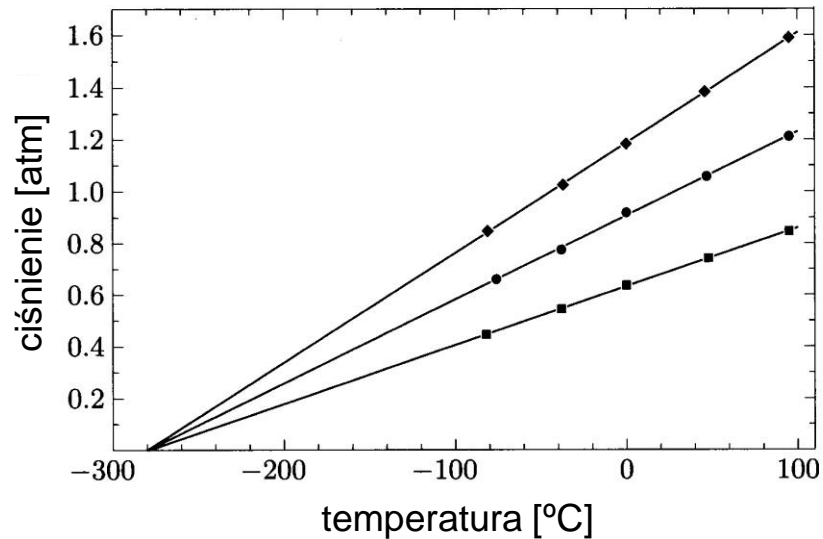
$$\begin{aligned} T [^{\circ}\text{C}] &= (T [^{\circ}\text{F}] - 32)/1.8 \\ &= 5/9 T [^{\circ}\text{F}] - 17.78 \end{aligned}$$

$$T [^{\circ}\text{F}] = 9/5 T [^{\circ}\text{C}] + 32$$

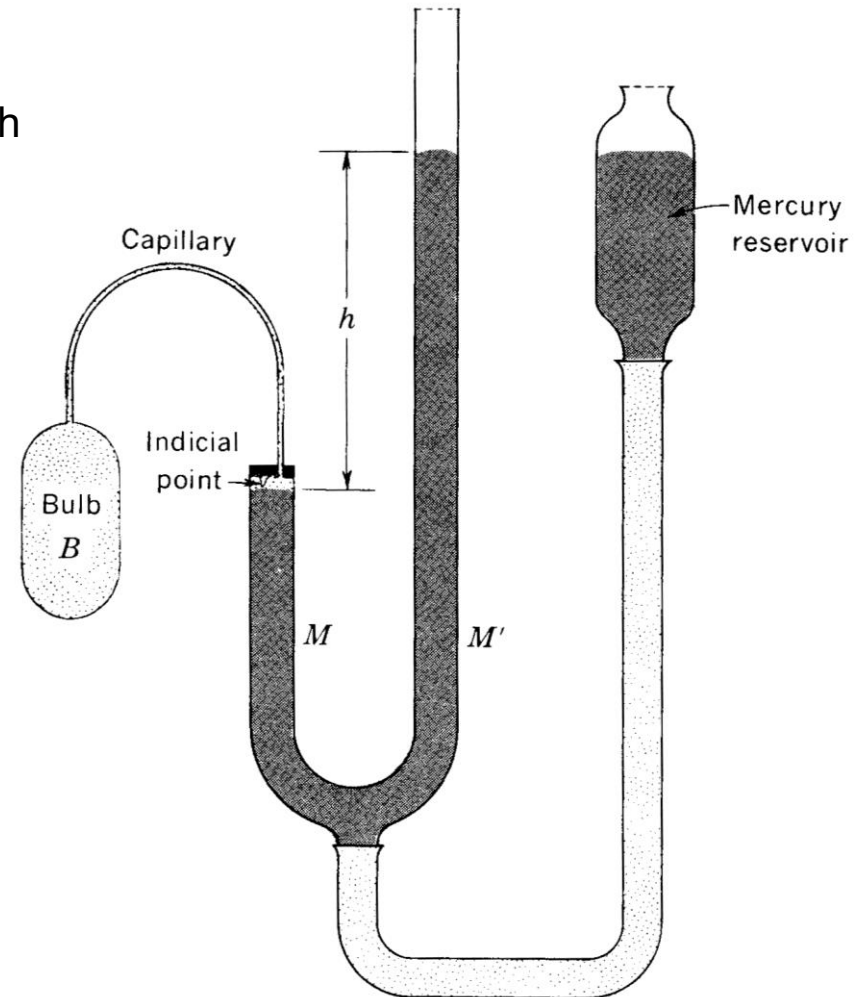
## Termometr gazowy

Współczesna wersja termoskopu „Galileusza” – bardzo ważna dla precyzyjnych pomiarów temperatury.

- ▶ Miarą temperatury jest ciśnienie gazu w kolbie (o stałej objętości).



Ciśnienie gazu zbiega do zera, gdy  $T \rightarrow -273\text{ °C}$



Schemat termometru gazowego o stałej objętości

## Współczesna definicja empirycznej temperatury bezwzględnej

- Temperatura jest proporcjonalna do parametru termometrycznego  $X$ :

$$T(X) = a X .$$

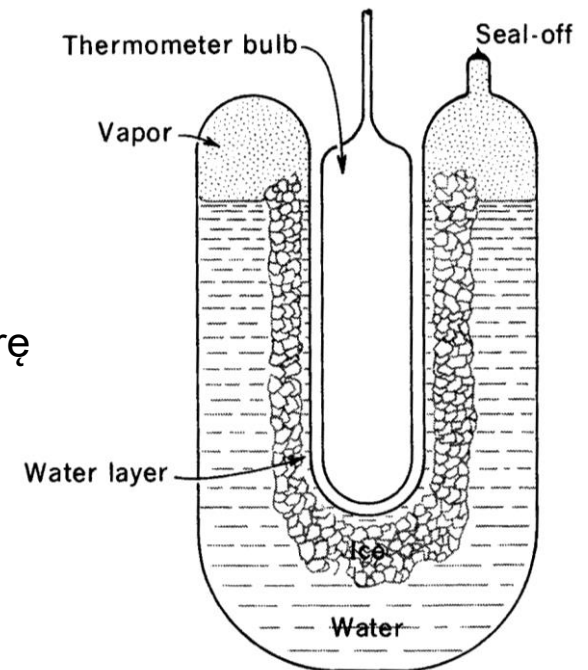
- Przyjmujemy  **jeden punkt stały: punkt potrójny wody**, dla którego

$$T(X_3) \equiv 273.16 \text{ K} .$$

- Wówczas:

$$T(X) = 273.16 \text{ K} \frac{X}{X_3} .$$

- Jednostką jest tu **kelwin**, na cześć lorda Kelvina (W. Thomson), który w 1848 r. wprowadził temperaturę bezwzględną.
- Przykłady parametrów termometrycznych:
  - ciśnienie gazu (przy stałej objętości),
  - opór elektryczny,
  - siła elektromotoryczna termopary,
  - natężenie promieniowania cieplnego.



realizacja punktu potrójnego wody (schematycznie)



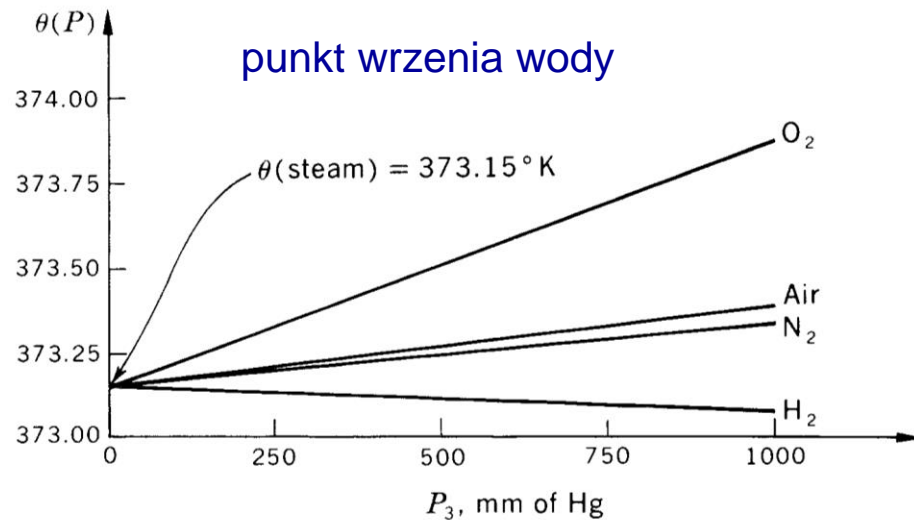
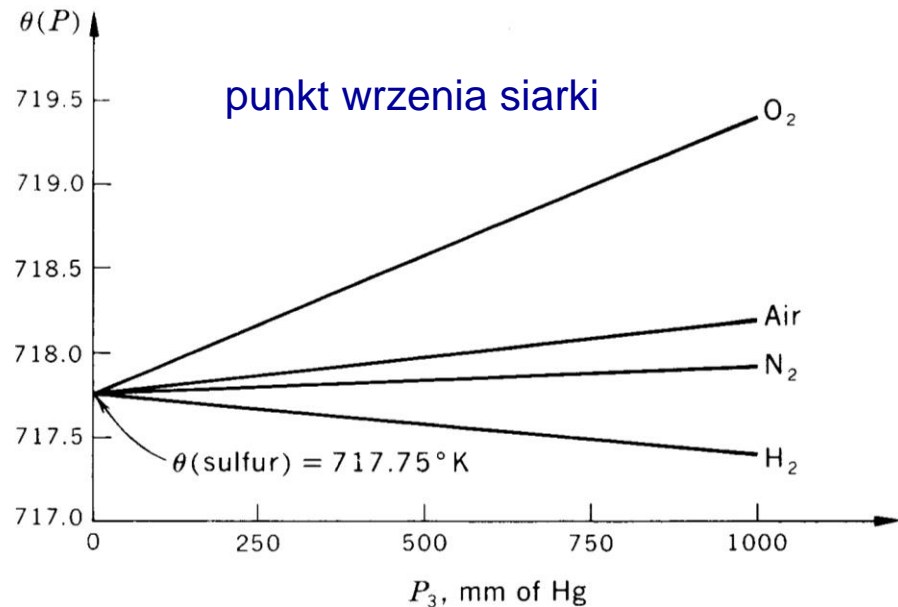
Tak zdefiniowane termometry pokazują różne wartości w stałych punktach !

Najmniej różnią się termometry gazowe, a zwłaszcza wtedy, gdy gaz roboczy ma małe ciśnienie.

Termometr gazowy posłużył jako punkt wyjścia (**standard**) do definicji skali **empirycznej temperatury bezwzględnej**.

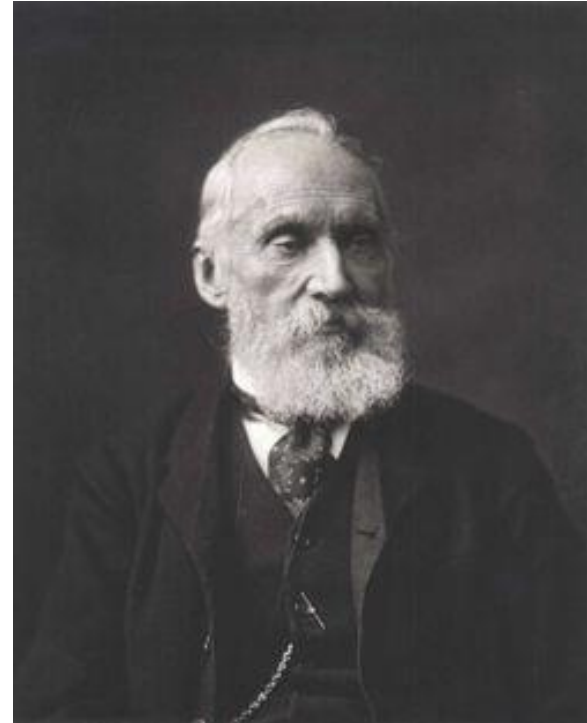
Pomiary dla danego punktu wykonuje się wielokrotnie przy coraz mniejszym ciśnieniu gazu roboczego. Następnie wyznacza się granicę:

$$T[\text{K}] = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)$$





Anders Celsius (1701 – 1744)



William Thomson (1824 – 1907)

## Rozszerzalność cieplna cieczy i ciał stałych

Przy stałym ciśnieniu ciecze i ciała stałe zmieniają objętość przy zmianie temperatury. Względne zmiany objętości są małe: mieszczą się w zakresie od ułamka procenta do kilkunastu procent przy zmianie temperatury od 0 °C do 100 °C

Zjawisko to opisuje **temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej  $\gamma$**

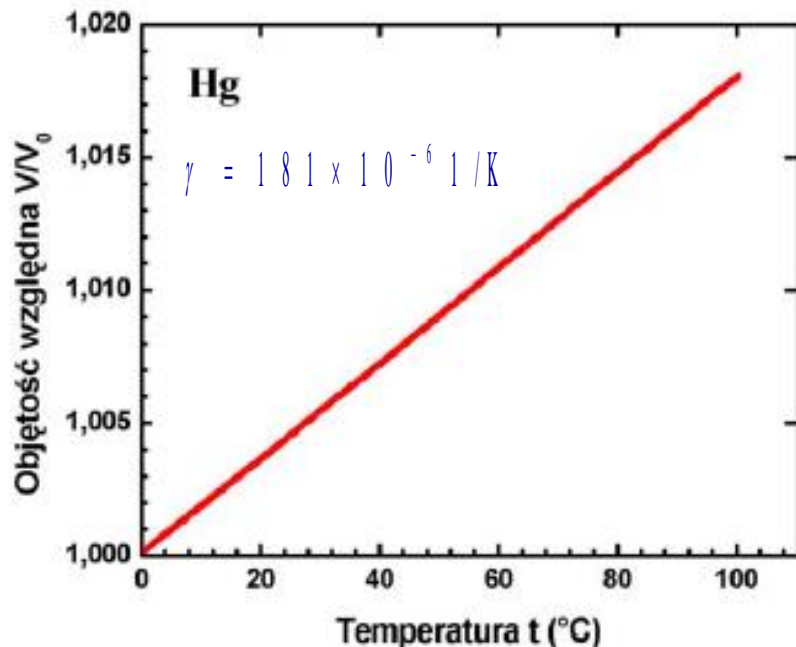
$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(p, T)}{\partial T} \right)_p .$$

Jeśli zmiany temperatury są małe, to możemy zastosować przybliżenie liniowe:

$$\Delta V = \gamma V \Delta T$$

Przy początkowej objętości  $V_0$  i zmianie temperatury o  $\Delta T$ , objętość końcowa wynosi wtedy:

$$V = V_0(1 + \gamma \Delta T) .$$



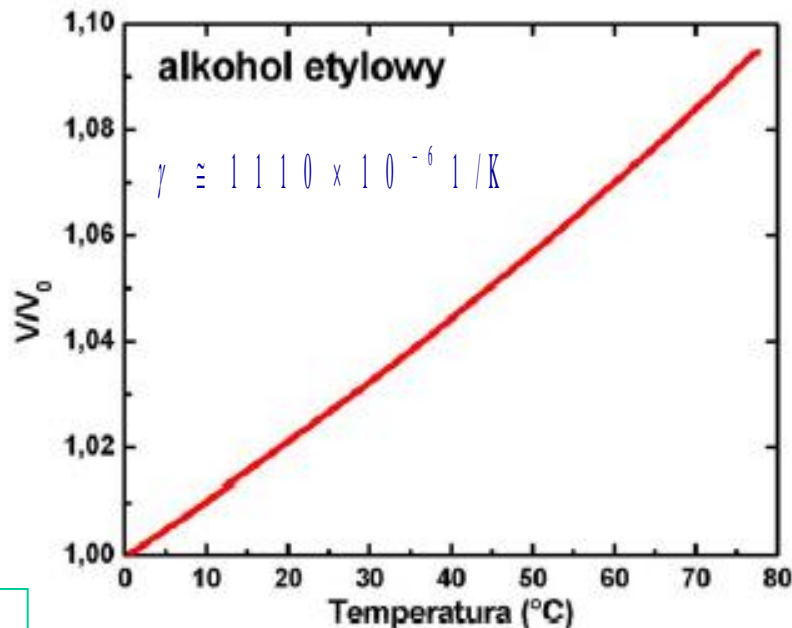
Objętość rtęci rośnie **liniowo** z temperaturą. Właśnie dlatego powszechnie używa się jej w termometrach.

Rozszerzalność alkoholu jest monotoniczna, ale **nieliniowa!**  
Termometry alkoholowe działają w przedziale od  $-110 \text{ °C}$  do  $70 \text{ °C}$

☀️ rozszerzalność cieczy

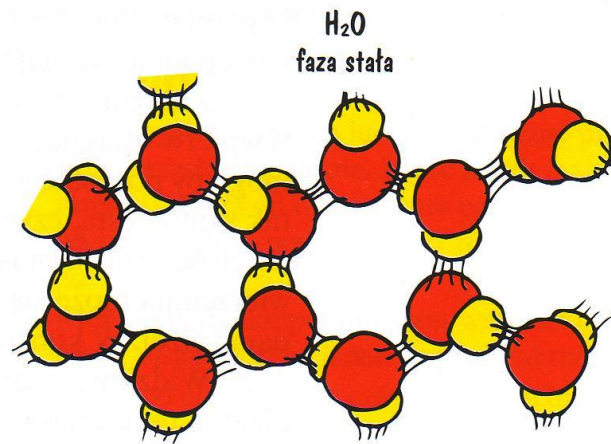
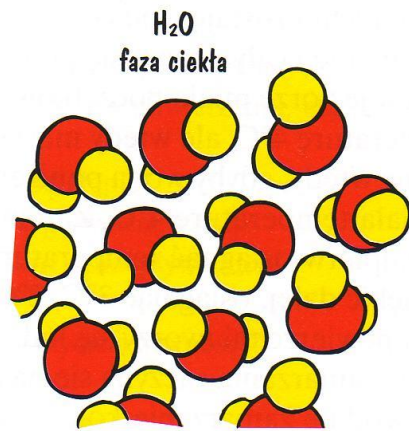
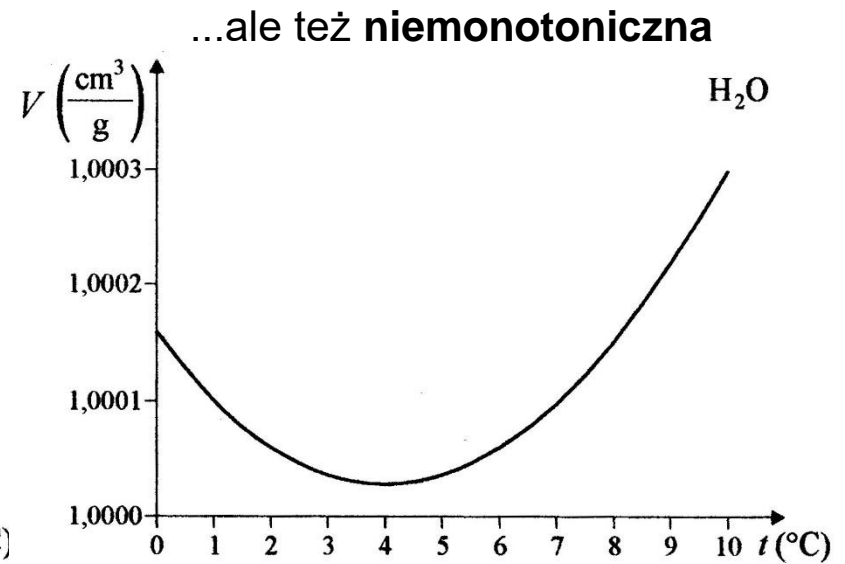
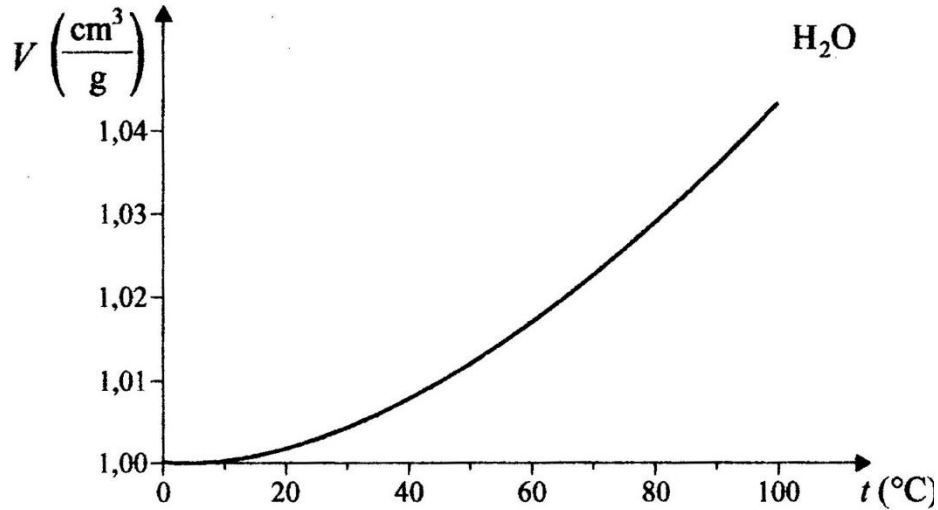
Termometry rtęciowe działają w przedziale od  $-38 \text{ °C}$  aż do  $750 \text{ °C}$ .

**Zagadka:** jak to możliwe, skoro temperatura wrzenia rtęci wynosi  $356 \text{ °C}$  ?



Zobacz: [www.webelements.com](http://www.webelements.com)

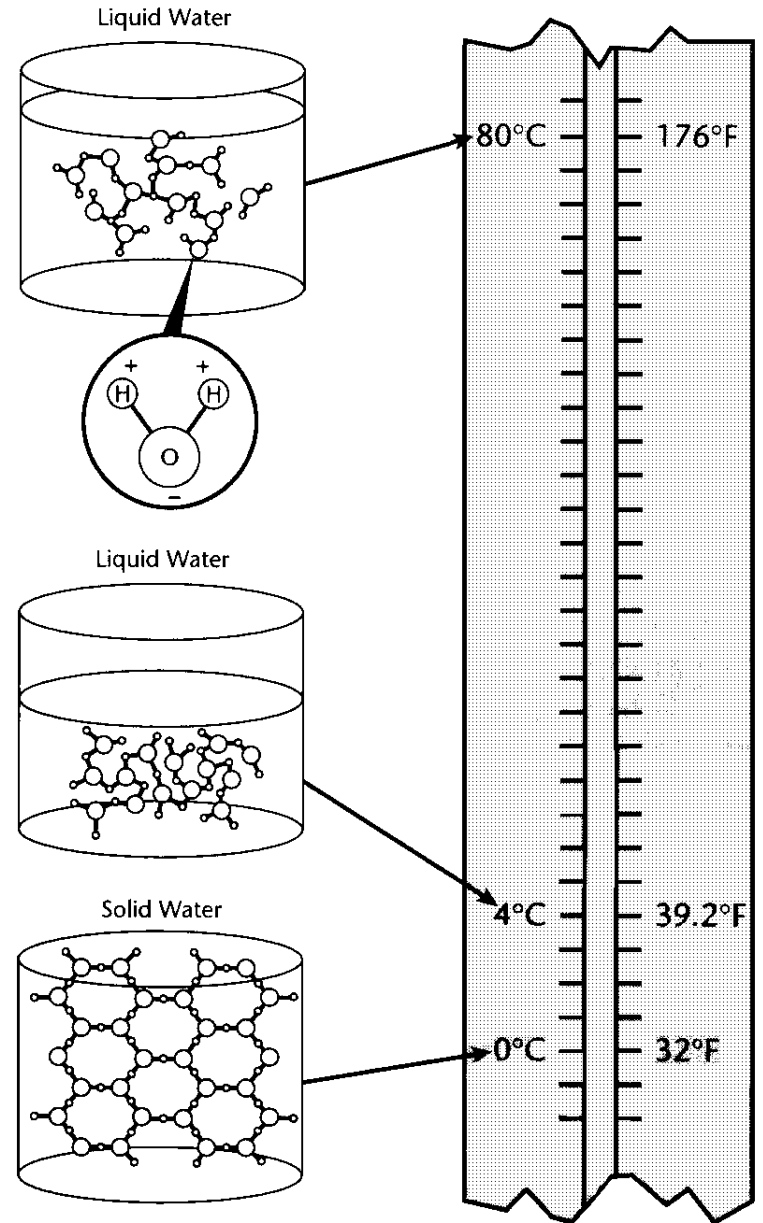
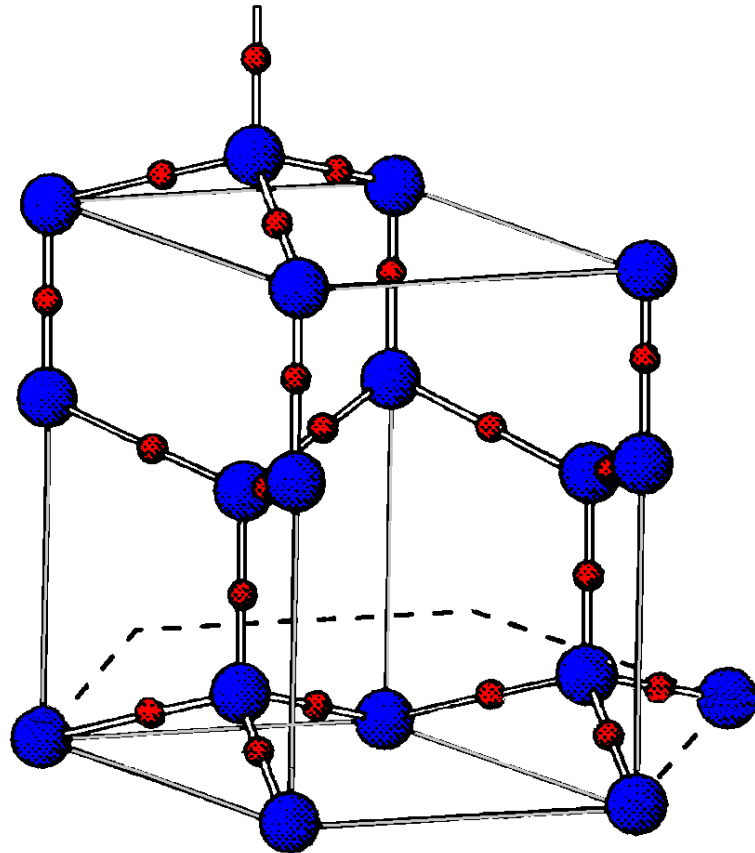
Woda wykazuje anomalną rozszerzalność:  
jest nieliniowa...



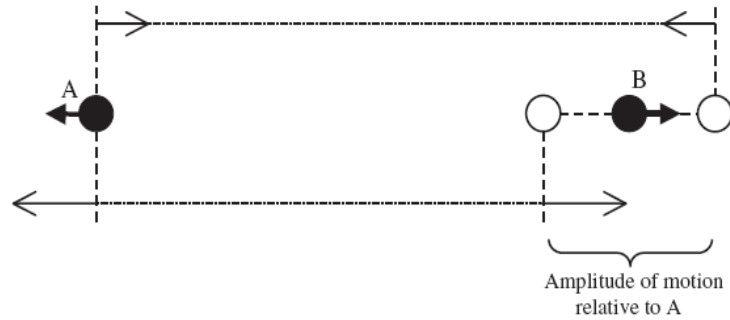
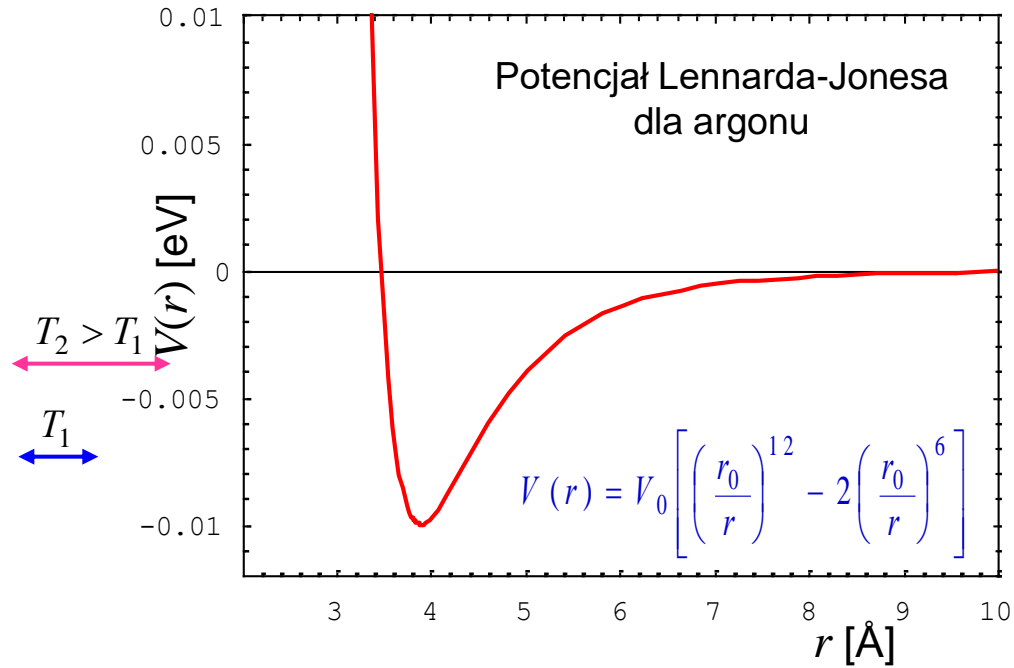
T [°C]	$\gamma$ [ $10^{-6}$ /K]
0	-69,0
3.98	0,00
10	88.0
20	207
30	303
40	385
50	448

 model jeziora w zimie

# Struktura krystaliczna lodu I



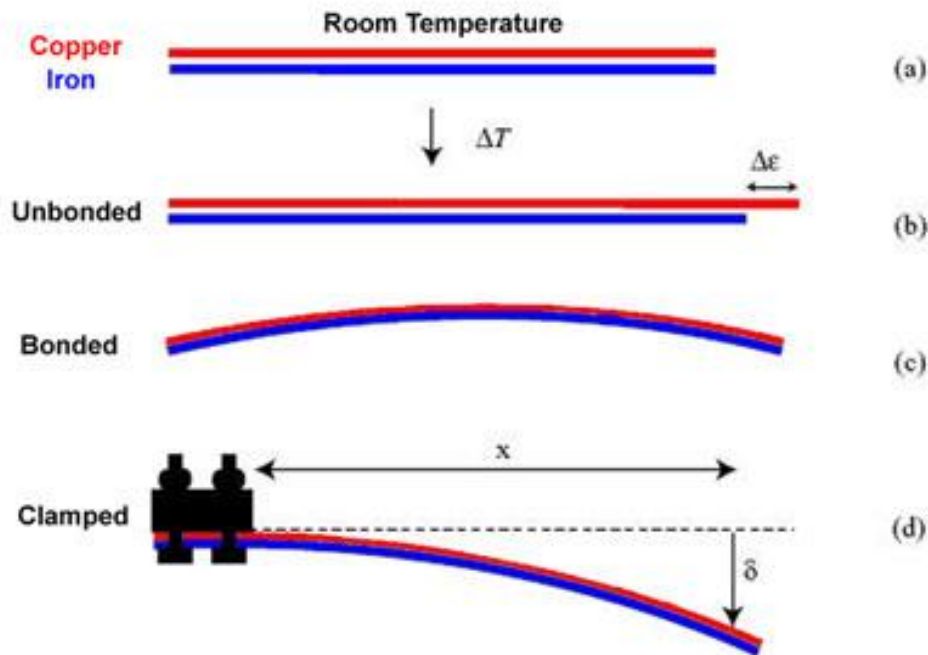
# Mechanizm rozszerzalności termicznej



Rozszerzalność liniowa ma zastosowanie w termometrach **bimetalicznych**, wykorzystywanych w automatycznych wyłącznikach i termoregulatorach.

 bimetel

**Bimetal Strip**  
Two Metals Bonded Together with Different Coefficients of Expansion



$$Cu(\alpha) = 16.5 \times 10^{-6} K^{-1}$$

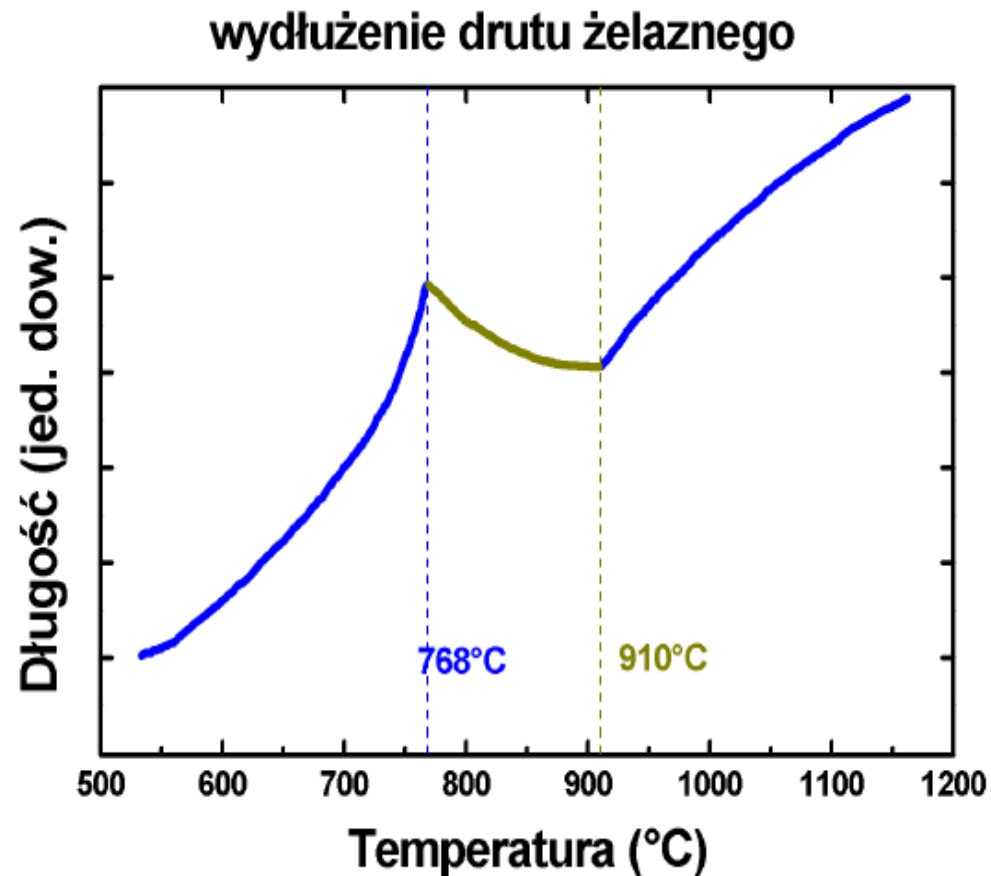
$$(a) \quad Fe(\alpha) = 11.8 \times 10^{-6} K^{-1}$$

<http://www.electrical-forensics.com/BiMetal/Bimetal.html>



Wśród ciał stałych także zdarzają się przypadki anomalnej rozszerzalności. Przykładem jest żelazo, które przy ogrzewaniu między 768 °C a 910 °C kurczy się.

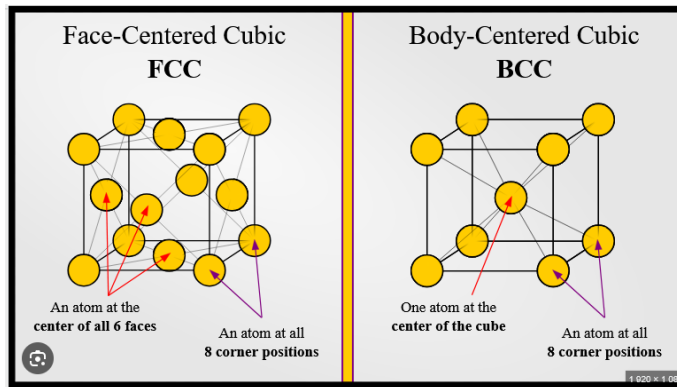
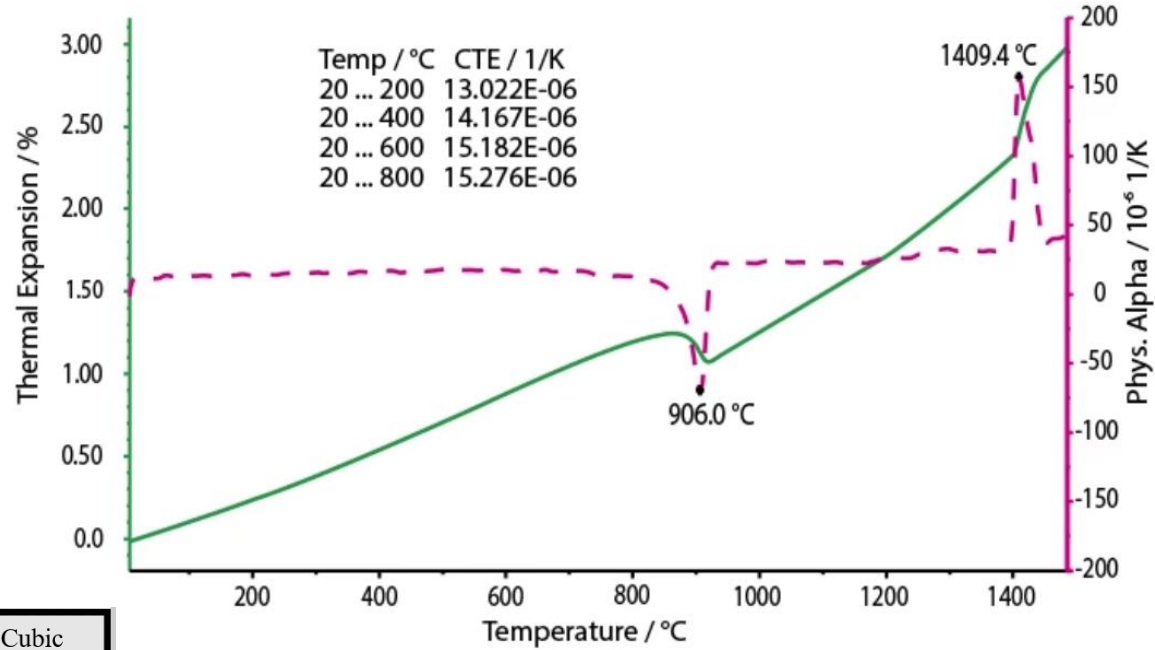
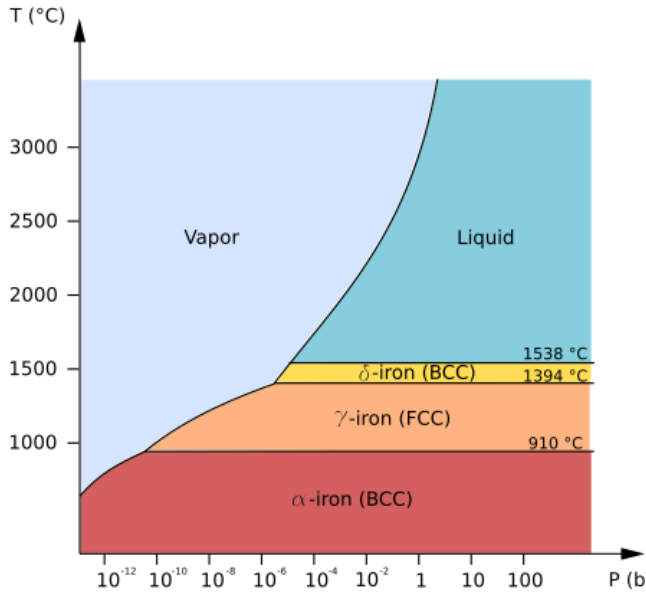
 drut żelazny



# Diagram fazowy żelaza

Zielony – wydłużenie względem długości w RT (%)

Wiśniowy:  $\alpha = (\Delta l/l)(1/\Delta T)$  [ $10^{-6} K^{-1}$ ]





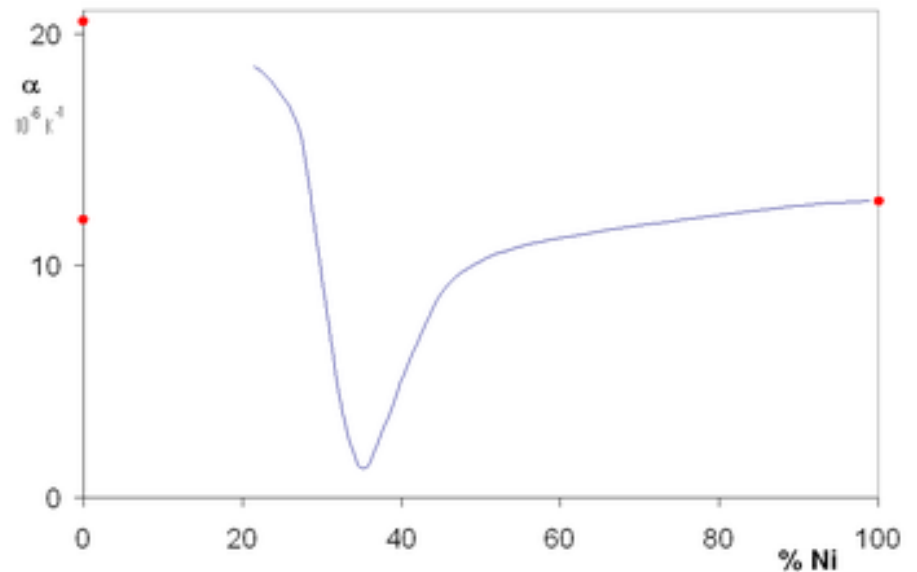
## Charles Edouard Guillaume

The Nobel Prize in Physics 1920 was awarded to Charles Edouard Guillaume

*"in recognition of the service he has rendered to precision measurements in Physics by his discovery of anomalies in nickel steel alloys".*

### Affiliation at the time of the award:

Bureau International des Poids et Mesures  
(International Bureau of Weights and Measures)  
Sèvres, France



Invar: Stop złożony 35% Ni i 65% Fe posiada wyjątkowo niewielki współczynnik rozszerzalności termicznej.

*Let us now glance back to the origins of the studies of which the results have just been reported. The point at issue was essentially to look for a metal having qualities which would enable it to be used to make standards of length that are inexpensive while satisfying metrological requirements.... Then the problem broadened: from the measurement of length, which was the only aim of the original programme, the measurement of time arose of its own accord as a direct and to some extent obvious consequence, **so true is it that in metrology everything is related and that a carefully executed measurement invariably entails generalizations.***

C.E. Guillaume, Nobel Lecture, 1920

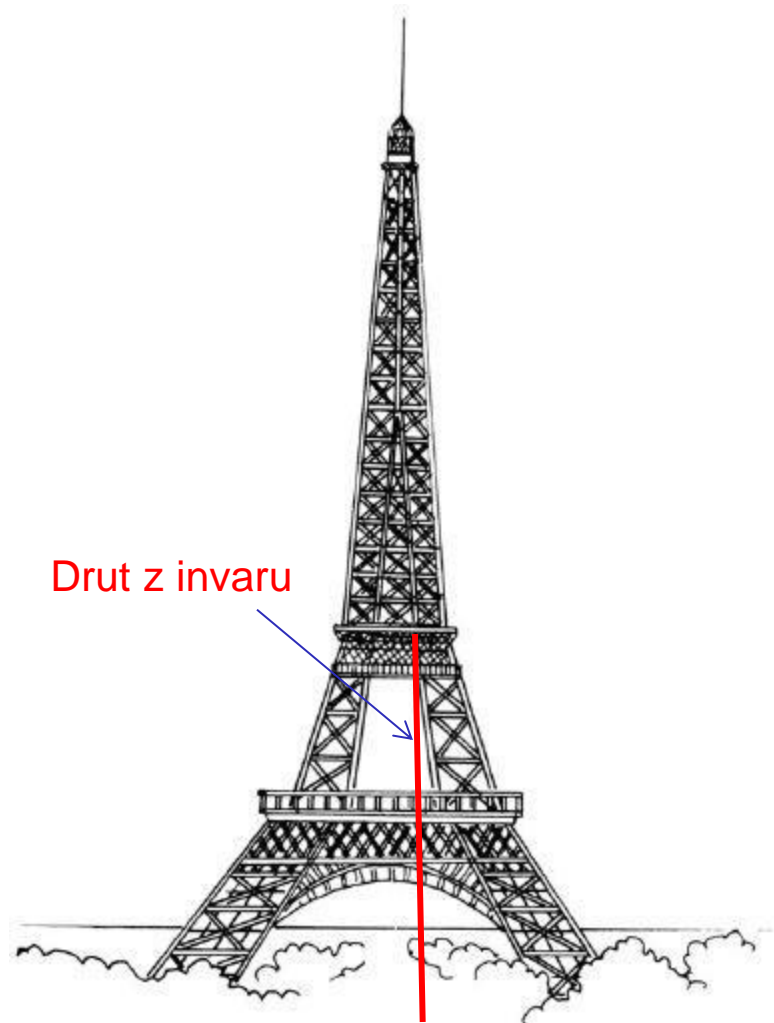


## Charles Edouard Guillaume

The Nobel Prize in Physics 1920

Pomiar długości Wieży Eiffla (1912 rok)

Opis: Nobel Prize Lecture



[https://www.trussvillecityschools.com/Teachers/Rebekah.Richards/Art Gallery/Forms/](https://www.trussvillecityschools.com/Teachers/Rebekah.Richards/Art%20Gallery/Forms/)

CHARLES-É. GUILLAUME

## Invar and elinvar

*Nobel Lecture, December 11, 1920*

Wniosek:

Wieża Eiffla może służyć  
Jako bardzo czuły termometr !

Gwałtowna burza  
08.06.1912 około 19:00

Zmniejszenie długości wieży

Spadek temperatury

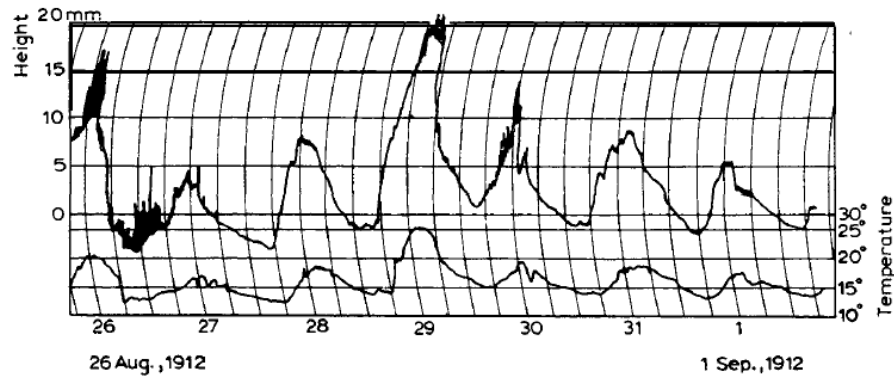
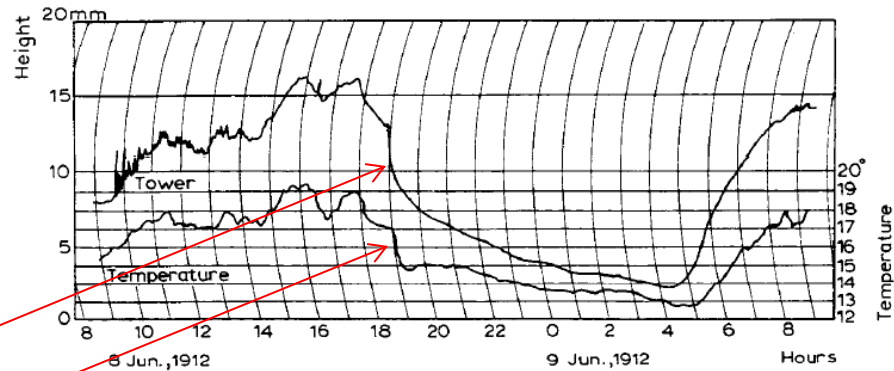
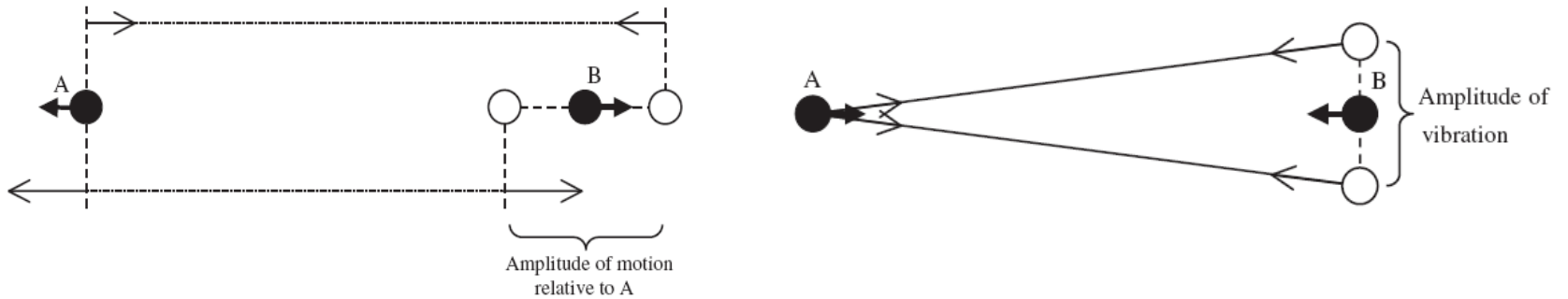
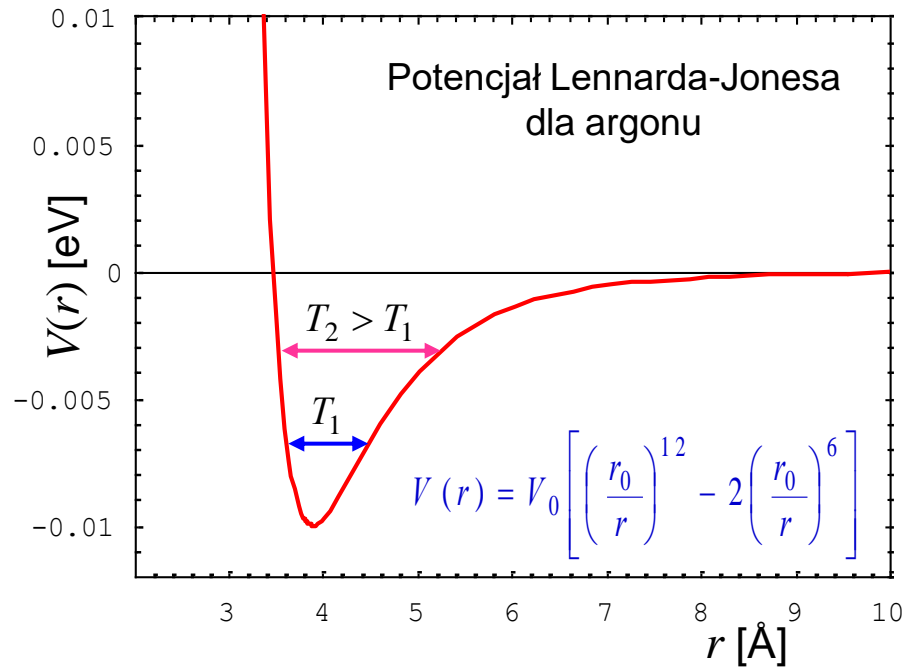


Fig. 8. Daily movements of the Eiffel Tower (a downpour at 19 hours caused a sudden temperature drop).

Fig. 9. Movements of the Tower under variable summer conditions (stormy week).

## Mechanizm rozszerzalności





US005514360A

**United States Patent** [19]

[11] **Patent Number:** 5,514,360

**Sleight et al.**

[45] **Date of Patent:** May 7, 1996

- [54] **NEGATIVE THERMAL EXPANSION MATERIALS**
- [75] Inventors: **Arthur W. Sleight, Philomath; Mary A. Thundathil; John S. O. Evans**, both of Corvallis, all of Oreg.
- [73] Assignee: **The State of Oregon Acting by and Through the Oregon State Board of Higher Education on Behalf of Oregon State University, Corvallis, Oreg.**
- [21] Appl. No.: **397,695**
- [22] Filed: **Mar. 1, 1995**
- [51] Int. Cl.<sup>5</sup> ..... **C01G 25/02; C01G 27/02**
- [52] U.S. Cl. .... **423/593**
- [58] Field of Search ..... 423/593

- [56] **References Cited**
- U.S. PATENT DOCUMENTS**
- 1,399,705 12/1921 Ekeley et al. .... 423/593
- 4,269,898 5/1981 Boonstr et al. .... 423/593
- 5,322,559 6/1994 Sleight .

**OTHER PUBLICATIONS**

"Linear Thermal Expansion of Three Tungstates," *J. Am. Ceram. Soc.—Discussions and Notes*, 51:227–228 (1968), Martinek, et al.

"A New Ternary Oxide, ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>," *J. Am. Ceram. Soc. Discussions and Notes*, 42:570 (1959), Graham, et al.

"Condensed Phase Relations in the Systems ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50:211–215 (1967), Chang, et al.

"Subsolidus Equilibria in the System ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, 53:159–161 (1970), Martinek, et al.

"X-Ray Diffraction Investigation of the Compounds AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 12, No. 11, (Nov. 1967), Trunov, et al.

*Primary Examiner*—Wayne Langel  
*Attorney, Agent, or Firm*—Klarquist Sparkman Campbell Leigh & Whinston

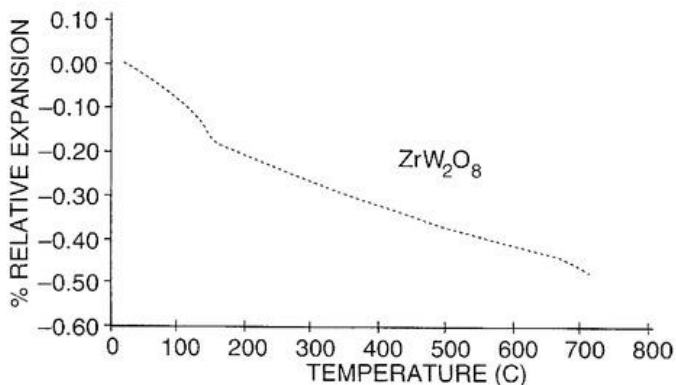
[57] **ABSTRACT**

A method for making tungstate compounds according to the formula XW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, wherein X is selected from the group consisting of zirconium, hafnium, and combinations thereof, is described. Also described are compositions that include the tungstate compounds, and a method for reducing the positive thermal expansion of a material using such tungstate compounds. Substantially single phase compounds can be made by practicing the method, which method also reduces the synthesis time relative to known methods, and expands the reactants that can be used for the synthesis over the methods reported previously. The tungstate compounds generally can be made by forming a solution, particularly an aqueous solution, comprising a W<sup>VI</sup> compound and a second metal compound wherein the metal is selected from the group consisting of Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup> and combinations thereof. The solvent is removed from the solution by any known method to leave the solutes as a solid product. The solid product is then heated to a temperature of greater than about 600° C., preferably at least about 1165° C., more preferably from about 1165° C. to about 1250° C., and even more preferably to about 1200° C. The heated product is then cooled to ambient temperature, generally relatively rapidly, to produce substantially single phase tungstate compounds.

**23 Claims, 4 Drawing Sheets**



Ujemna rozszerzalność termiczna w zakresie temperatur: 0.3 K – 1050 K



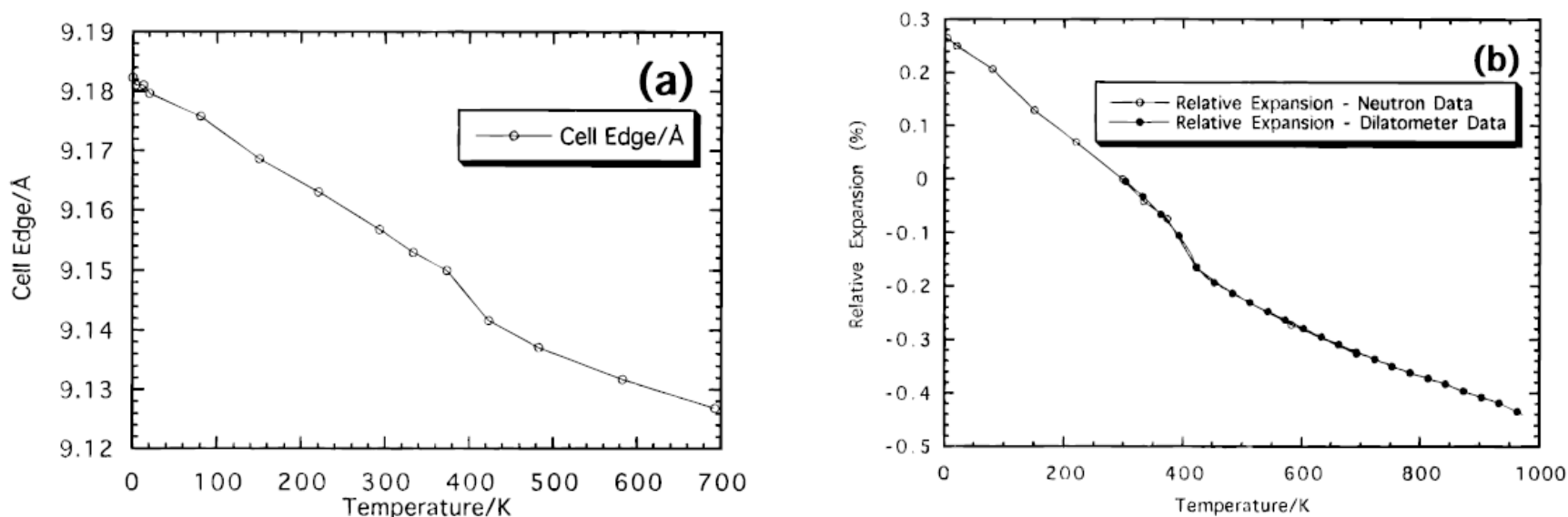


## Negative Thermal Expansion in $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ and $\text{HfW}_2\text{O}_8$

J. S. O. Evans,<sup>†</sup> T. A. Mary,<sup>†</sup> T. Vogt,<sup>‡</sup> M. A. Subramanian,<sup>§</sup> and A. W. Sleight<sup>\*,†</sup>

*Department of Chemistry and Center for Advanced Materials Research,  
Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331-4003; Physics Department,  
Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973-5000; Experimental Station,  
The DuPont Company, Wilmington, Delaware 19880-0328*

*Received May 23, 1996. Revised Manuscript Received July 29, 1996<sup>Ⓢ</sup>*



**Figure 1.** (a) Cubic cell dimension as a function of temperature. (b) Relative expansion from both diffraction and dilatometer data.

## Termopary

Termopara to połączenie dwóch różnych metali, tak że tworzą się dwa złącza między nimi (rys.) Jeśli oba złącza znajdują się w różnych temperaturach, to na końcach przewodów pojawia się różnica potencjałów.


Różnica ta, dla danej pary metali, zależy tylko od **różnicy temperatur** między złączami.

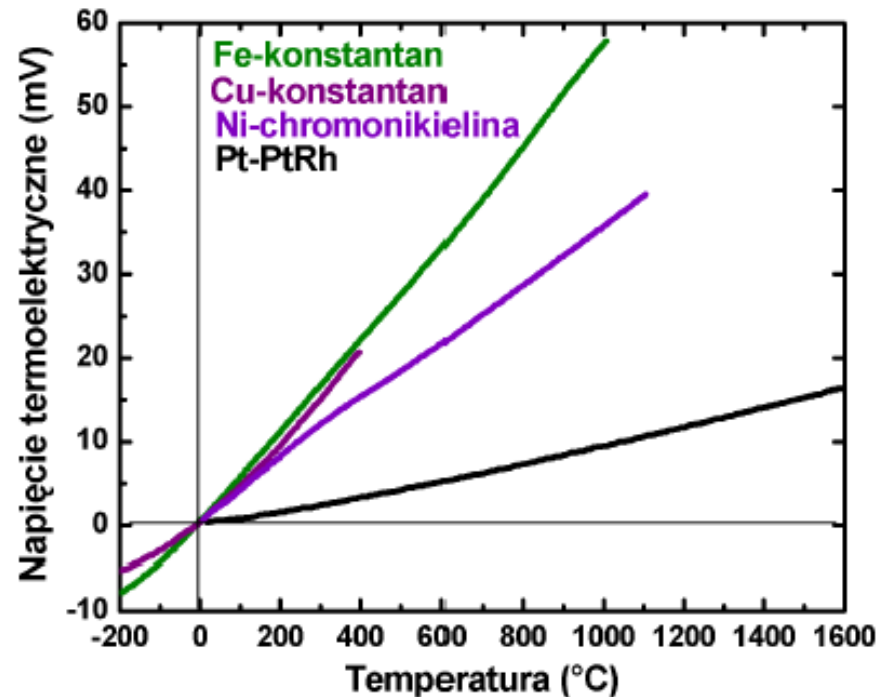
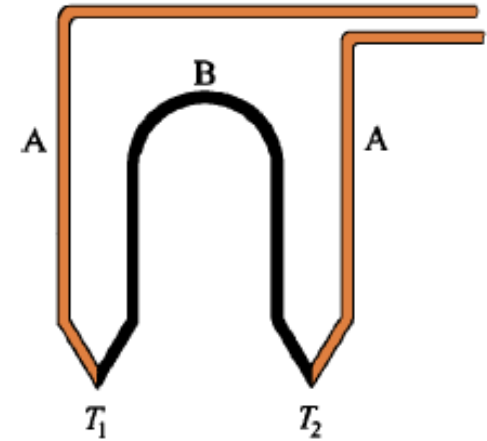
Dla małych  $\Delta T = T_2 - T_1$  :

$$U (T_2 - T_1) = \alpha (T_2 - T_1),$$

gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem (Seebecka) termoelektrycznym termopary.

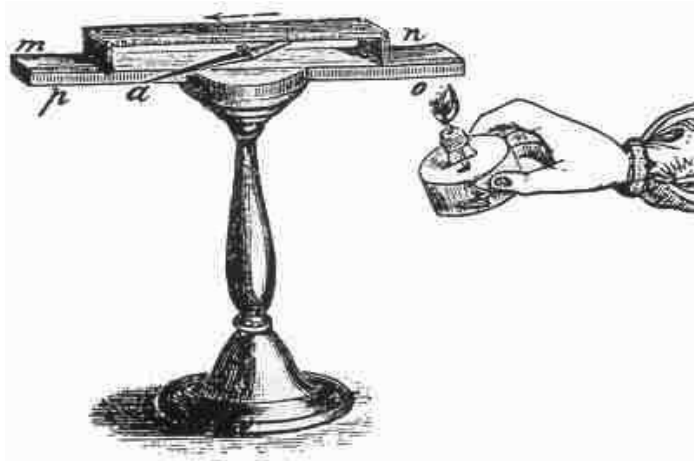
Termopary mają bardzo szeroki zakres stosowalności: od 10 K do 1900 K.

 termopara wagi ciężkiej



## Efekt Seebecka - termopara

W roku 1821 T.J. Seebeck odkrył efekt termoelektryczny (choć wydawało mu się że to efekt magnetyczny !!!)



Instrument used by Seebeck to observe the deflection of a compass needle (a) due to a thermoelectric induced current from heating the junction of two different metals (n and o).

From:

<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/history.html>



Thomas Johann Seebeck  
(1770-1831)



## Termometry elektryczne oporowe

Opór elektryczny przewodników i półprzewodników zależy od temperatury.

 opór metalu i półprzewodnika

Opór właściwy ciała  $\rho$ , lub ich przewodnictwo właściwe  $\sigma$ , można wyrazić jako:

$$1/\rho \equiv \sigma = e n \mu ,$$

gdzie  $n$  oznacza koncentrację nośników prądu, a  $\mu$  ich ruchliwość.

Ruchliwość to średnia prędkość dryfu nośnika prądu pod wpływem jednostkowego pola elektrycznego.

### Przewodniki

Zasadniczy wpływ na zmianę oporu przewodnika z temperaturą ma **ruchliwość** nośników, która maleje wraz ze wzrostem temperatury wskutek rozpraszania elektronów na drganiach sieci krystalicznej.

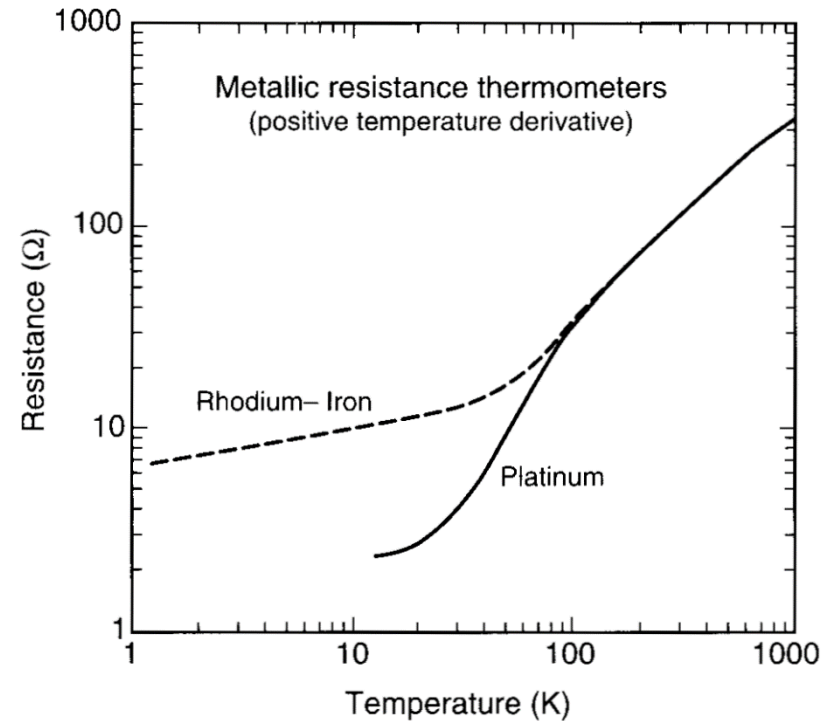
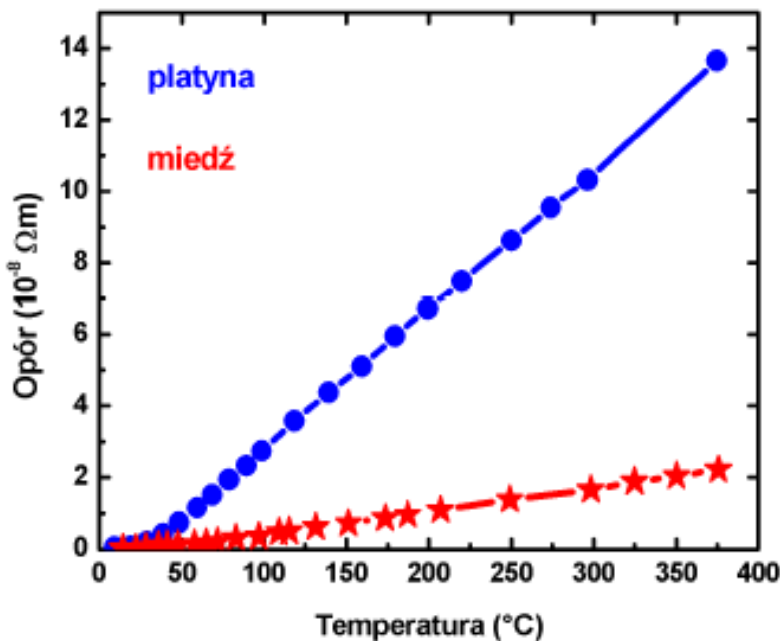
→ Opór przewodnika **rośnie** wraz ze **wzrostem** temperatury.

W wysokich temperaturach zależność oporu właściwego od temperatury jest bliska liniowej. Dla celów praktycznych przybliża się ją wielomianem:

$$\rho = A + B T + C T^2 + \dots$$

Na przykład dla platyny w zakresie od 300 K do 1000 K:

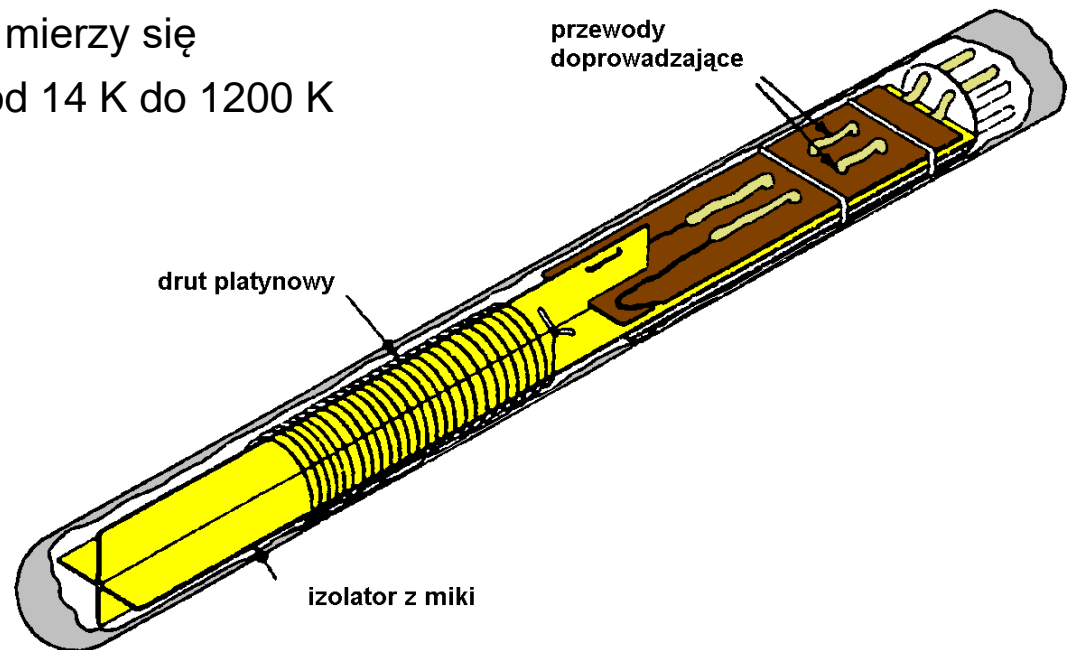
$$\rho [\mu \Omega \text{ cm}] = -1.310 + 42.257 \cdot 10^{-3} T - 5.755 \cdot 10^{-6} T^2.$$



Ważną rolę w określaniu standardów temperatury odgrywa **oporowy termometr platynowy**.

Cienki drut platynowy owinięty jest na krzyżaku z izolatora. Pomiaru temperatury dokonuje się przez pomiar spadku napięcia na oporze platynowym przy precyzyjnie ustalonym prądzie.

Termometrem platynowym mierzy się temperatury w przedziale od 14 K do 1200 K



## Półprzewodniki

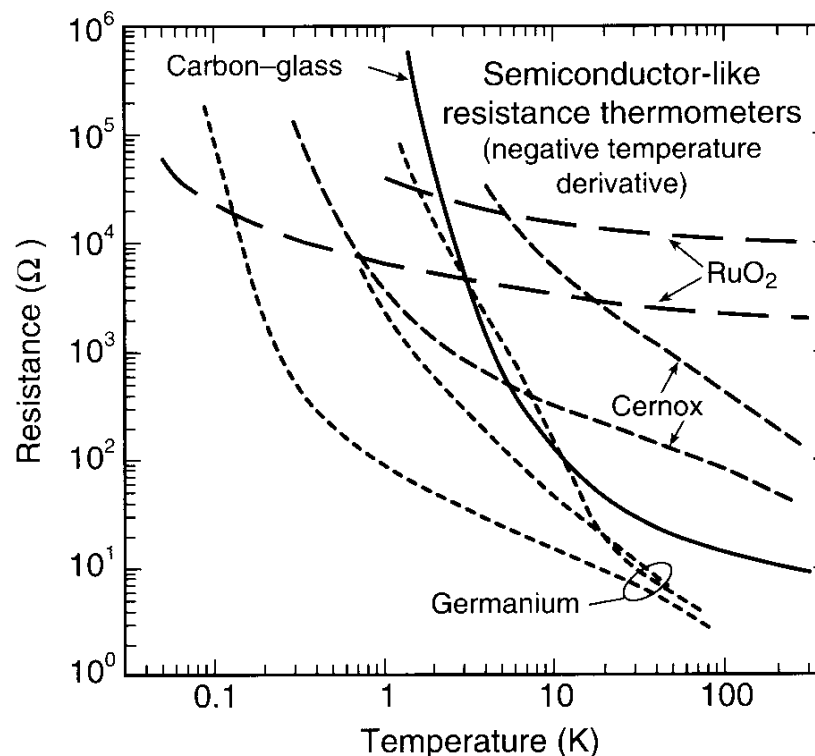
W przypadku półprzewodników zasadniczą rolę odgrywa silny wzrost **koncentracji** nośników przy rosnącej temperaturze.

W przybliżeniu zachodzi:

$$\rho(T) = A \exp(a/T).$$

→ Opór półprzewodnika **maleje** wraz ze **wzrostem** temperatury.

Zaletą półprzewodników jest ich duża czułość, zwłaszcza w niskich temperaturach, oraz możliwość wytworzenia czujników o bardzo małych rozmiarach.



## Międzynarodowa Skala Temperatur 1990 (ITS-90)

Definicje i wzorce przyjęte przez Międzynarodowy Komitet Miar i Wag w 1989 r.

- Jednostką temperatury termodynamicznej jest kelwin (K) zdefiniowany jako  $1/273.16$  temperatury punktu potrójnego wody.
- Jednostką w skali Celsjusza jest stopień ( $^{\circ}\text{C}$ ) równy z definicji kelwinowi.  
Temperaturę w skali Celsjusza definiuje się jako:

$$t [^{\circ}\text{C}] = T [\text{K}] - 273.15$$

- Skala ITS-90 rozciąga się od 0.65 K do najwyższych temperatur możliwych do zmierzenia z rozkładu promieniowania Plancka.
- W następujących przedziałach określa się metodę pomiaru i interpolacji:

0.65 K – 5 K : zależność ciśnienia pary nasyconej  $^3\text{He}$  i  $^4\text{He}$  od temp.

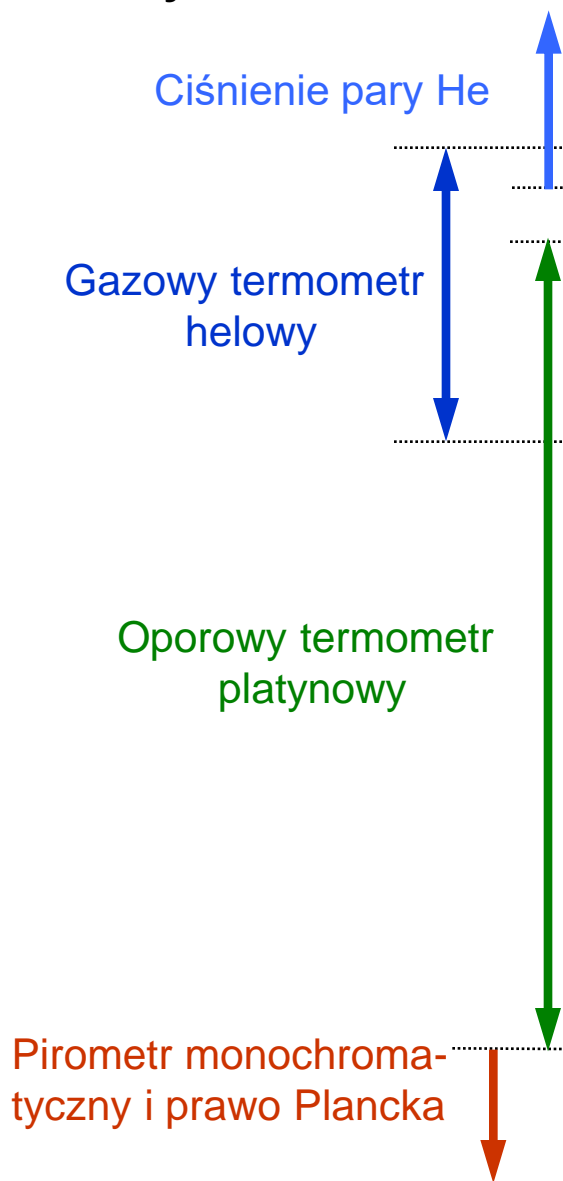
3 K – 24.5561 K : gazowy termometr helowy.

13.8033 K – 961.78  $^{\circ}\text{C}$  : oporowy termometr platynowy.

Powyżej 961.78  $^{\circ}\text{C}$  : prawo promieniowania Plancka



## Punkty stałe ITS-90



Number	Temperature		Substance <sup>a</sup>	State <sup>b</sup>
	$T_{90}/\text{K}$	$t_{90}/^{\circ}\text{C}$		
1	3 to 5	-270.15 to -268.15	He	V
2	13.8033	-259.3467	e-H <sub>2</sub>	T
3	~17	~-256.15	e-H <sub>2</sub> (or He)	V (or G)
4	~20.3	~-252.85	e-H <sub>2</sub> (or He)	V (or G)
5	24.5561	-248.5939	Ne	T
6	54.3584	-218.7916	O <sub>2</sub>	T
7	83.8058	-189.3442	Ar	T
8	234.3156	-38.8344	Hg	T
9	273.16	0.01	H <sub>2</sub> O	T
10	302.9146	29.7646	Ga	M
11	429.7485	156.5985	In	F
12	505.078	231.928	Sn	F
13	692.677	419.527	Zn	F
14	933.473	660.323	Al	F
15	1234.93	961.78	Ag	F
16	1337.33	1064.18	Au	F
17	1357.77	1084.62	Cu	F

## Różnica między stopniem Kelwina a stopniem Celsjusza

Według obecnej wiedzy temperatura zamarzania wody:

- $T_0 = (273,1500 \pm 0.0002)\text{K}$
- $T_{100} = (373,1464 \pm 0.0036)\text{K}$

zatem

- $T_{100} - T_0 = (99,9964 \pm 0,0038)\text{K}$

Jedna setna różnicy  $(T_{100} - T_0)/100$  wynosi  $(0,999964 \pm 0,000038)\text{K}$  a nie 1 K !

**Taka rozbieżność jest nieunikniona** gdy z czasem wyznaczane są wielkości fizyczne z coraz większą dokładnością

## Wybrane temperatury: ciekawostki i ekstrema

- Najniższa temp. w laboratorium:  $5 \times 10^{-10}$  K – kondensacja Bosego-Einsteina atomów sodu w pułapce magneto-grawitacyjnej (2003).
- Skraplanie azotu:  $-196$  °C (77 K).
- Najniższa temp. na Ziemi:  $-89.2$  °C – Antarktyda, stacja Wostok 21.07.1983.
- Najniższa temp. w Polsce:  $-41.0$  °C – Siedlce, 11.01.1940.
- Chomik w śnie zimowym:  $6$  °C.
- Średnia roczna (2019) temp. w W-wie :  $10.2$  °C (dawniej było  $8$  °C).
- Najwyższa temp. w Polsce:  $40.2$  °C – Prószków k.Opola, 29.07.1921.
- Zdrowa kaczka:  $42.8$  °C, Kura  $41.0$  °C, Kot  $39$  °C, Koń  $38$  °C
- Najwyższa temp. na Ziemi:  $57.8$  °C – Libia, 13.09.1922.
- Wrzenie wody (1 atm) :  $99.974$  °C.
- Gorąca sauna :  $140$  °C.

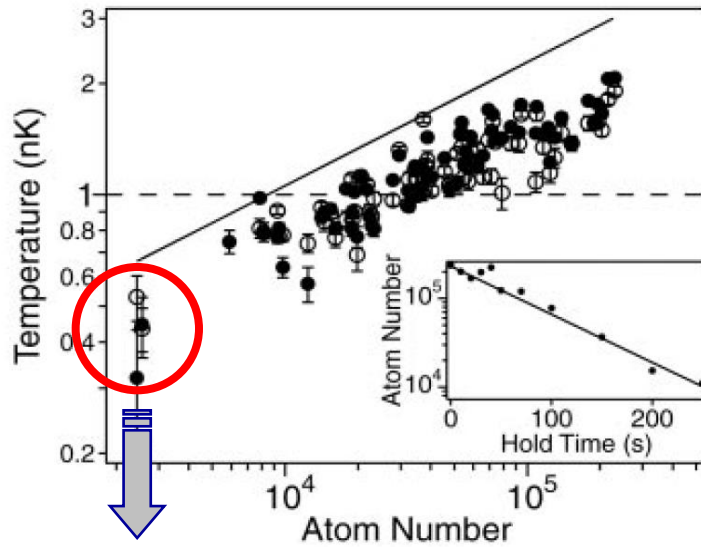
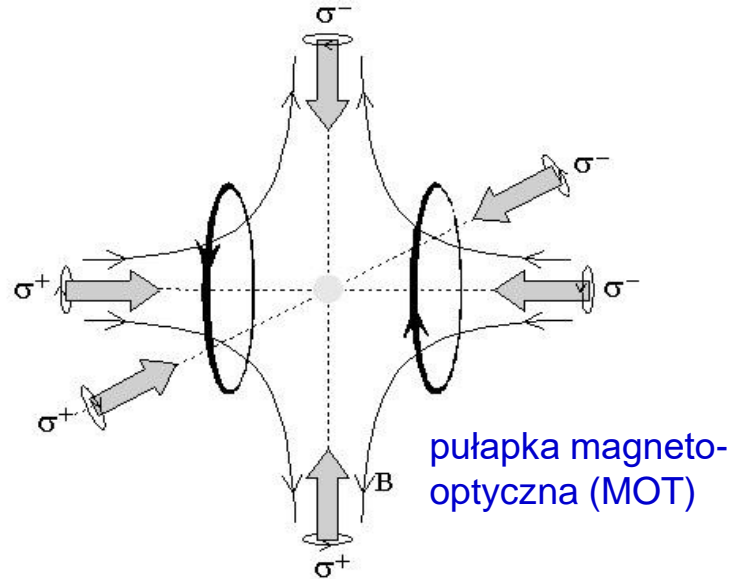
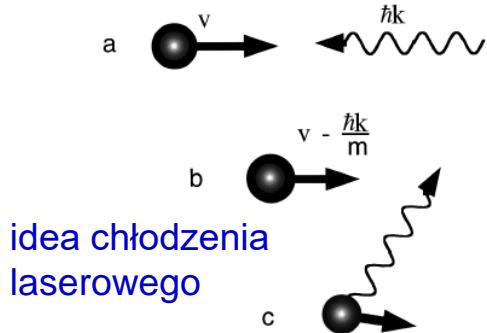
- Mięknienie szkła: 700 °C.
- Palnik Bunsena: 1800 °C.
- Włókno żarówki halogenowej: 2900 °C.
- Jądro Ziemi: (5000 °C).
- Powierzchnia Słońca: 5530 °C.
- W piorunie: 30 000 °C.
- Wnętrze Słońca:  $1.6 \times 10^7$  °C.
- Wybuch bomby atomowej:  $1 \times 10^8$  °C.
- Najwyższa temp. w laboratorium:  $2 \times 10^9$  K – Z-machine w Sandia NL, USA.
- Zderzenia jąder ołowiu w CERN :  $\approx 10^{12}$  K (?)

W 1775 r. w Londynie, sekretarz Royal Society z kilkoma przyjaciółmi wytrwał przez 45 min. w pokoju, w którym temperatura powietrza wynosiła 127 °C. Surowy stek, który wzięli ze sobą, upiekł się w tym czasie na „well done”.

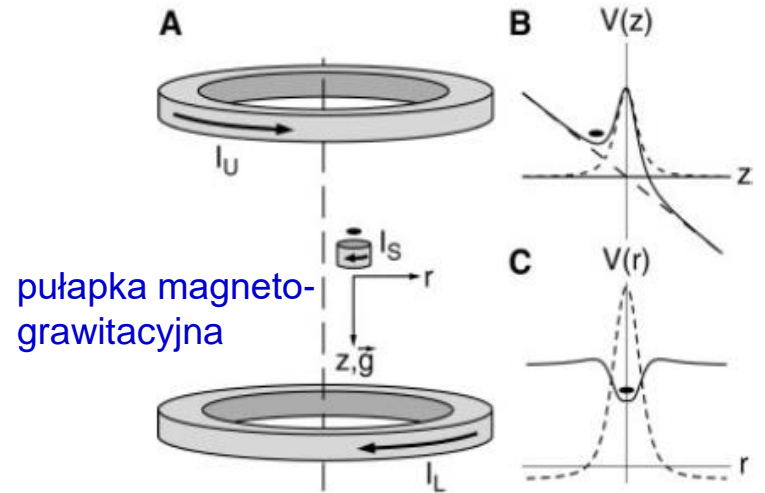
## Osiągalna temperatura a rozwój cywilizacji

- Epoka brązu – 3500 p.n.e. – 1100 K
- Epoka żelaza – 1000 p.n.e. – 1800 K
- Wiek elektryczności – od ok.1880 – 3000 K
- Era atomowa – od ok.1944 –  $>10^6$  K
- Epoka fuzji termojądrowej ?
- Epoka kwantowa – od ok.1908 – 4 K

# Najniższa temperatura w laboratorium



2500 atomów,  $5 \times 10^{10}$  at/cm<sup>3</sup>  
 $T = 450 \pm 80$  pK;  $\approx 80$  s



A.E. Leanhardt et al., Science 301 (2003) 1513

# Ciekawostka o statystyce - skąd pochodzi jubilerska jednostka masy – karat?



Dawniej nasiona karobu, ze względu na jednolity rozmiar i stałą masę (ok. 200 mg), służyły jako jednostka masy (używane dziś na określenie tej jednostki słowo [karat](#), wywodzi się od greckiego słowa *keration* oznaczającego właśnie karob [\[8\]](#)).

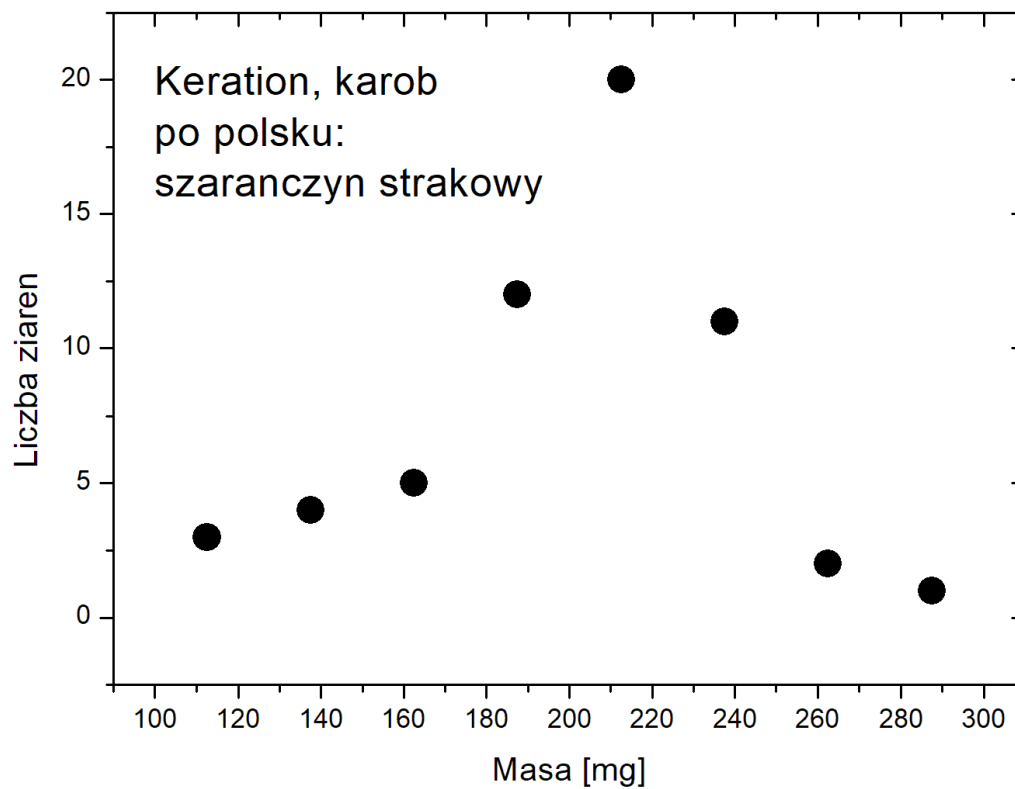


# Ul. Adama Pługa (przecznica Wawelskiej)

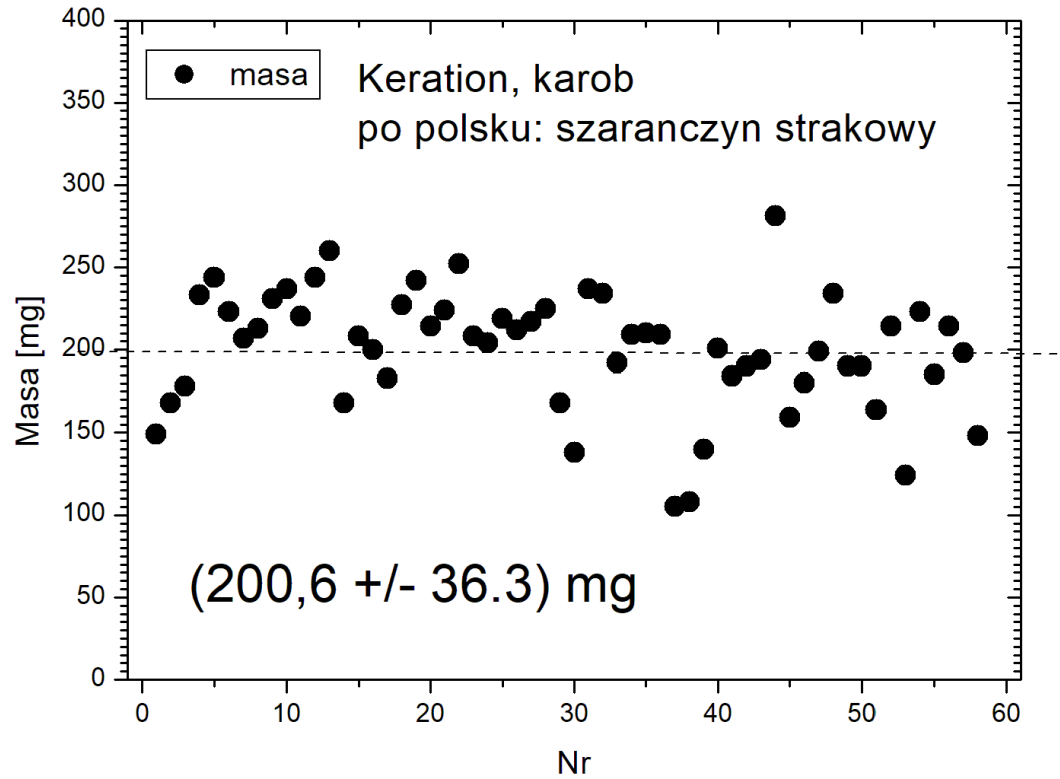




Histogram rozkładu masy 58 ziaren  
Skala pozioma podzielona na odcinki po 30 mg



## Średnia masa po wszystkich ziarnach

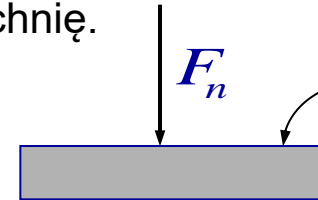


# Ciśnienie

Ciśnienie, to wielkość skalarna charakteryzująca składową normalną siły (prostopadłą do powierzchni) działającą na pewną powierzchnię.

Dla płaskiego elementu o powierzchni  $S$  :

$$p = \frac{F_n}{S}$$



Jednostką ciśnienia w układzie SI jest **paskal** :  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

Inne używane jednostki :

Nazwa	Skrót	Pa	Uwagi
Bar	bar	$10^5$	
Atmosfera fizyczna	atm	101325	760 mm Hg
Atmosfera techniczna	at	98066.5	10 m wody
Mm słupa rtęci (tor)	mm Hg, Tr	133.322	

Tzw. **warunki normalne**, to  $p = 101325 \text{ Pa}$  i  $T = 273.15 \text{ K}$  ( $0^\circ\text{C}$ )

## Wybrane ciśnienia [Pa] : ciekawostki i ekstrema

- Przestrzeń międzyplanetarna: ( $10^{-14}$ ).
- Najniższa próżnia w laboratorium:  $1.3 \cdot 10^{-11}$ .
- Tzw. bardzo wysoka próżnia (UHV):  $10^{-10}$ .
- Atmosfera 1000 km nad Ziemią: ( $10^{-8}$ ).
- Ciśnienie światła słonecznego:  $4.6 \cdot 10^{-6}$ .
- -----
- Para w kotłach parowozu:  $2 \cdot 10^6$ .
- Pod obcasem damskich „szpilek”:  $2.5 \cdot 10^6$ .
- Instalacja hamulcowa samochodu: do  $10^7$ .
- Igła w maszynie do szycia:  $5 \cdot 10^8$ .
- Jądro Ziemi:  $3.7 \cdot 10^{11}$ .
- Najwyższe ciśnienie w laboratorium (statyczne):  $5.6 \cdot 10^{11}$ .
- Najwyższe ciśnienie w laboratorium (chwilowe):  $8.3 \cdot 10^{12}$ .
- Jądro Słońca:  $2 \cdot 10^{16}$ .
- Wnętrze gwiazdy neutronowej:  $10^{33}$ .

## Skala gęstości w g/cm<sup>3</sup>

---

Wielki Wybuch (początek)	$\infty$
Czarna dziura	$10^{27}$
Gwiazda neutronowa	$10^{14}$
Biały Karzeł	$10^6$
Centrum Słońca	158
Słońce (średnia)	1.4
Woda w warunkach nrom.	1
Powietrze w warunkach norm.	$10^{-3}$
Próżnia w laboratorium	$10^{-18}$
Przestrzeń kosmiczna	$10^{-24}$

## 4.5 Pumps

760 Torr –  $10^{-3}$  Torr:

rotary, dry, sorption, membrane

HV:  $10^{-2}$  –  $10^{-6}$  Torr:

turbomolecular, diffusion, cryo

UHV:  $10^{-6}$  –  $10^{-12}$  Torr:

ion, turbomolecular, diffusion, cryo\_

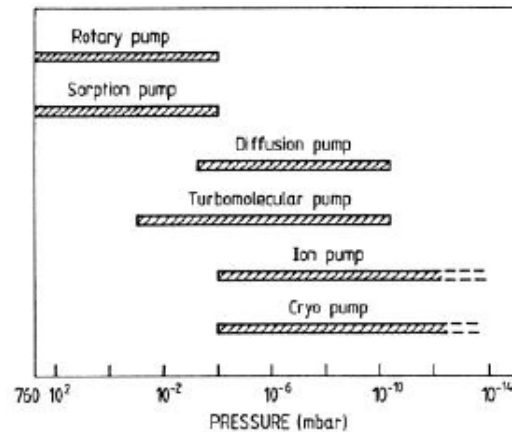


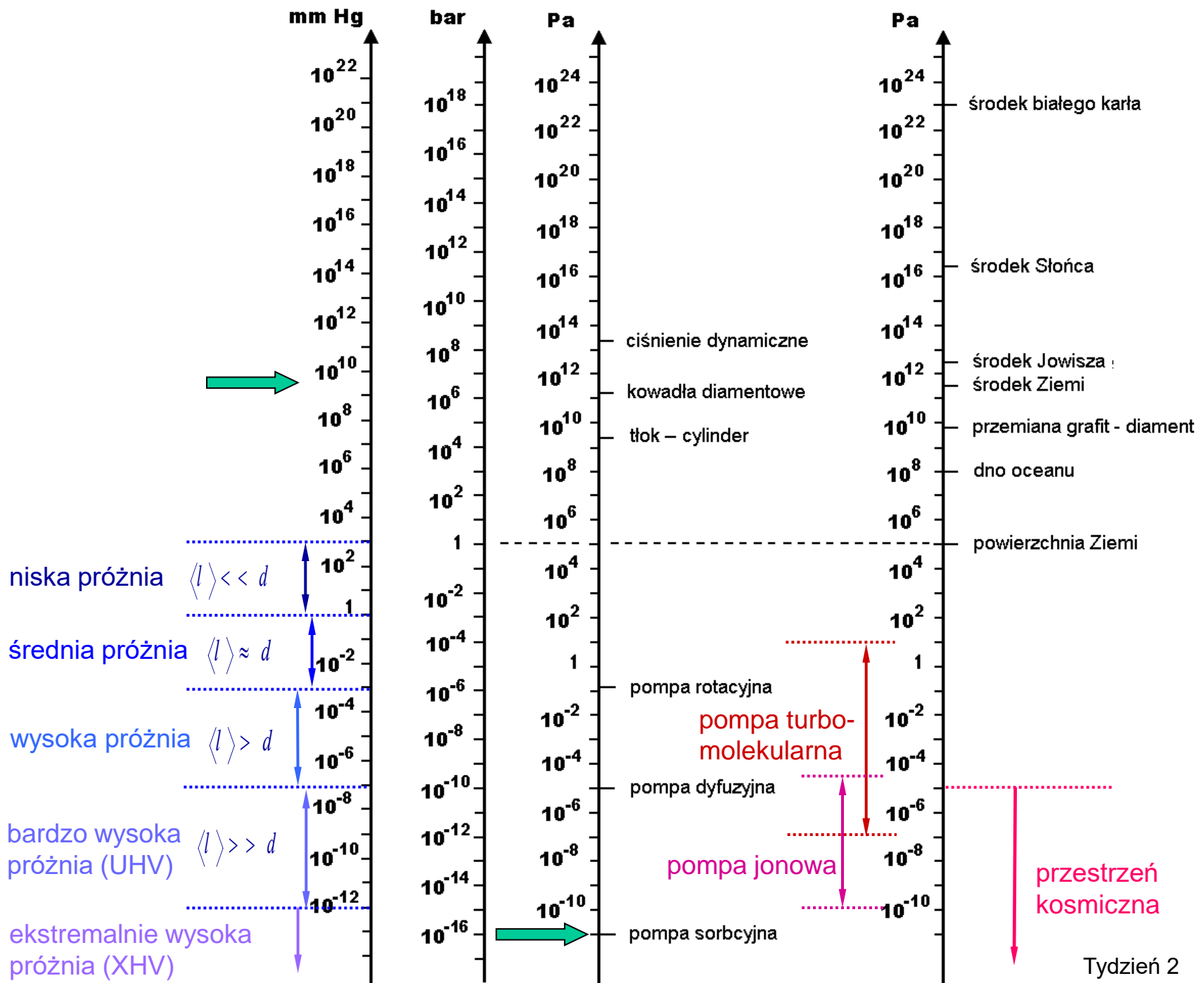
Fig.1.2. Pressure ranges in which different types of pumps can be employed

- **Positive displacement pumps:** expansion of a cavity, allow gases to flow in from the chamber, seal off the cavity, and exhaust it to the atmosphere
- **Momentum transfer pumps:** high speed jets of dense fluid or high speed rotating blades to knock gaseous molecules out of the chamber
- **Entrapment pumps** capture gases in a solid or absorbed state (cryo, getter, ion pumps)

Lecture 4

18

[http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/Lecture4\\_UHV.pdf](http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/Lecture4_UHV.pdf)



Pompa rotacyjna

<https://www.youtube.com/watch?v=AFHogF-9eGA>

Pompa tubomolekularna

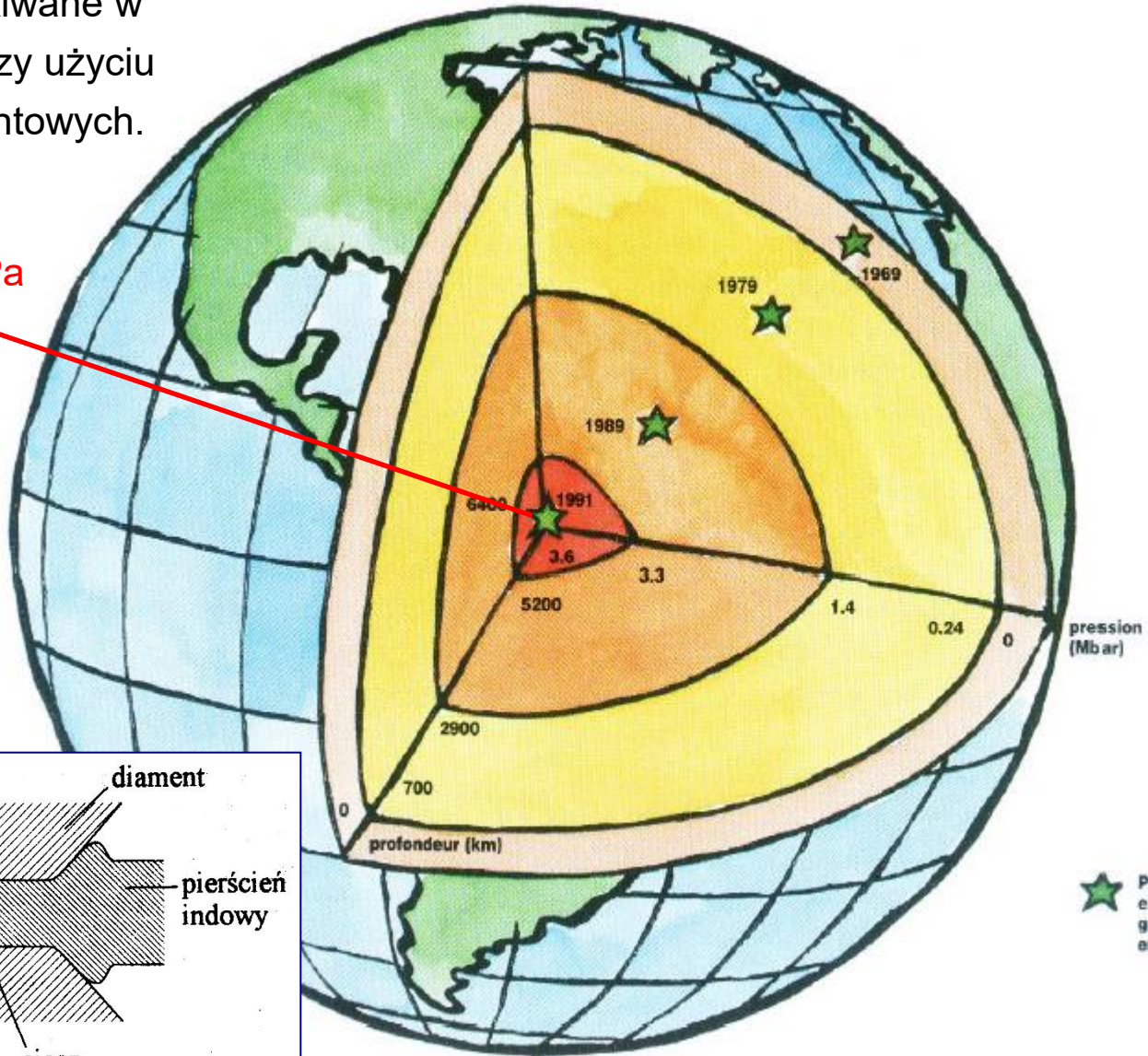
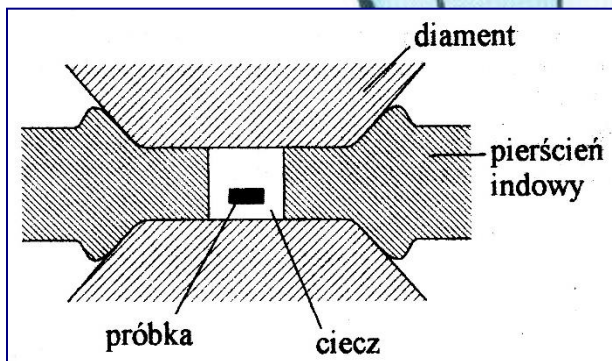
<https://www.youtube.com/watch?v=8gNDDItrIBc>



Ciśnienia uzyskiwane w laboratorium przy użyciu kowadeł diamentowych.

Wnętrze Ziemi 360 GPa

Kowadła diamentowe działają aż do około 700 GPa



★ Pressions atteintes en laboratoire grâce aux enclumes en diamant.

## Prawo Pascala

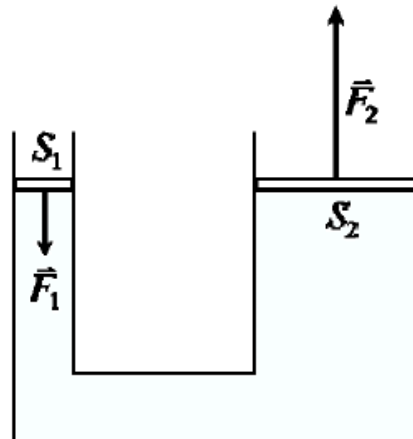
Rozważamy **płyn** (ciecz, gaz) w spoczynku, nie znajdujący się w polu sił zewnętrznych. Siła działająca na dowolny element powierzchni  $dS$ , stykający się z płynem, lub w nim zanurzony wynosi:

$$d\vec{F} = p \vec{n} dS ,$$

gdzie  $\vec{n}$  jest wektorem jednostkowym, normalnym do elementu  $dS$ .

Ciśnienie  $p$  nie zależy ani od położenia, ani od orientacji powierzchni  $dS$ .

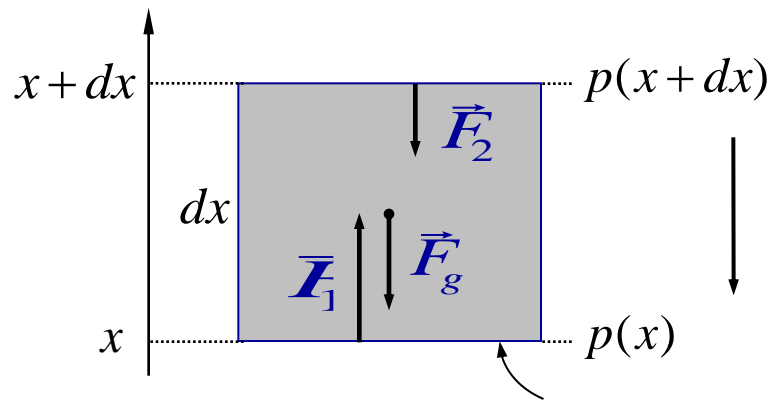
✶ prawo Pascala: wybijanie korka, kolba z dziurkami, model prasy, „sonda” .



$$p = \frac{F_1}{S_1} = \frac{F_2}{S_2}$$

## Płyn w polu grawitacyjnym

Rozważamy słup płynu w polu grawitacyjnym będący w równowadze (hydrostatycznej). Wybieramy mały element tego płynu. Warunkiem równowagi jest równoważenie się działających nań sił.



Siły działające w kierunku wektora  $\vec{g}$ :

$$|\vec{F}_g| = dm g = \rho g dx S ,$$

$$|\vec{F}_1| = p(x) S ,$$

$$|\vec{F}_2| = p(x + dx) S .$$

Warunek równowagi:

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| + |\vec{F}_g| \implies p(x) S = p(x + dx) S + \rho g dx S ,$$

$$p(x + dx) - p(x) = -\rho g dx ,$$

$$\frac{p(x + dx) - p(x)}{dx} = -\rho g ,$$



$$\boxed{\frac{dp(x)}{dx} = -\rho(x) g(x) .}$$

**Równanie równowagi hydrostatycznej**

Rozwiążemy to równanie dla przypadku nieściśliwej cieczy w jednorodnym polu grawitacyjnym (np. woda w pobliżu ziemi).

Mamy wówczas:  $\rho(x) = \text{const.}$  (nieściśliwość),  
 $g(x) = \text{const.}$  (jednorodność),

$$\frac{dp(x)}{dx} = -\rho g, \quad \Longrightarrow \quad p(x) = p_0 - \rho g x, \quad p(x=0) = p_0.$$

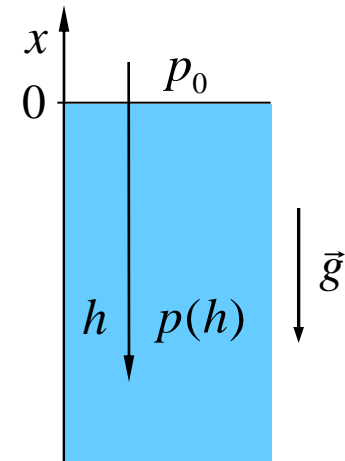
Jeśli głębokość ( $h$ ) w cieczy będziemy liczyć od powierzchni ( $x = 0$ ) w kierunku zgodnym z siłą ciężkości, to:

$$p(h) = p_0 + \rho g h.$$

Ciśnienie hydrostatyczne rośnie liniowo z głębokością.

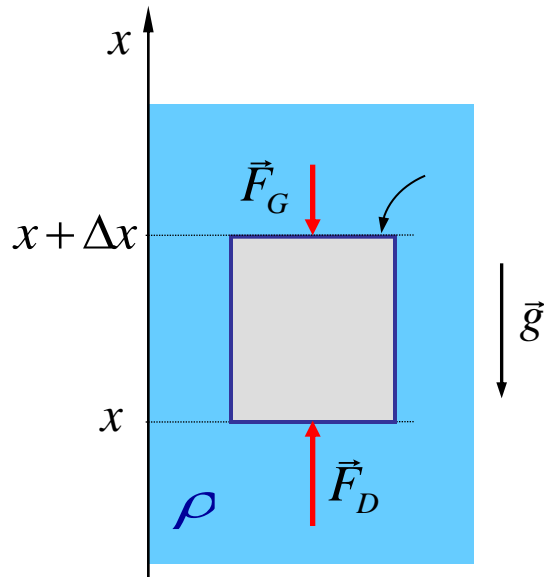
☀ zmiana ciśnienie hydrostatycznego z głębokością

☀ zgniatanie puszek



## Pływanie ciał, prawo Archimedesesa

Rozważmy małą sześcienną kostkę zanurzoną w płynie, w którym występuje gradient ciśnienia.



Siła działająca na dolne denko:

$$F_D = p(x) \cdot S$$

Siła działająca na górne denko:

$$F_G = p(x + \Delta x) \cdot S$$

W przypadku ciśnienia hydrostatycznego mamy:

$$p(x + \Delta x) = p(x) - \rho g \Delta x$$

Siła  $F_D$  jest większa! Wypadkowa siła działająca do góry:

$$F_W = F_D - F_G = \rho g \Delta x \cdot S = \rho g V$$

Ale  $\rho V$  jest masą płynu wypartego przez kostkę, a  $\rho V g$  jego ciężarem.

Siła wyporu jest zatem równa ciężarowi wypartego płynu (**prawo Archimedesesa**).

Źródłem siły wyporu jest **gradient ciśnienia**

☀ termometr Galileusza

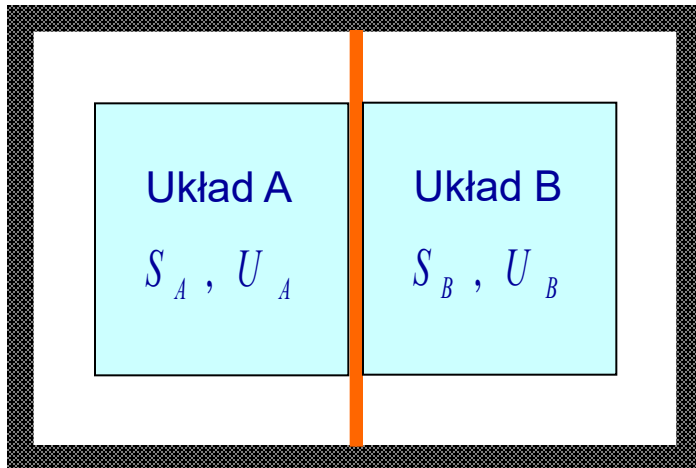
☀ nurek Kartezjusza

☀ balon z worka na śmieci

# Warunki równowagi

Weźmy pod uwagę układ izolowany, który składa się z dwóch podukładów rozdzielonych ścianką diatermiczną. Podukłady te mogą wymieniać się energią, ale ich sumaryczna energia jest stała. Chcemy zbadać kryterium równowagi termicznej.

- Entropia każdego podukładu zależy od jego energii. Warunkiem równowagi jest taki podział energii, dla którego sumaryczna entropia osiąga maksimum.



W stanie równowagi mamy więc:

$$\delta S_{tot} = 0$$

$$\delta S_{tot} = \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) \delta U_A + \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \delta U_B = 0$$

ale  $U_A + U_B = U = \text{const.}$

$$\delta U_A + \delta U_B = 0$$

$$\Rightarrow \delta U_B = -\delta U_A$$

W stanie równowagi, gdy  $S_{tot}$  osiąga maksimum, zachodzi:

$$\delta S_{tot} = \left[ \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) - \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \right] \delta U_A = 0 \quad \longrightarrow \quad \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)$$

Gdy jeszcze nie doszło do równowagi  $\delta S_{tot} > 0$

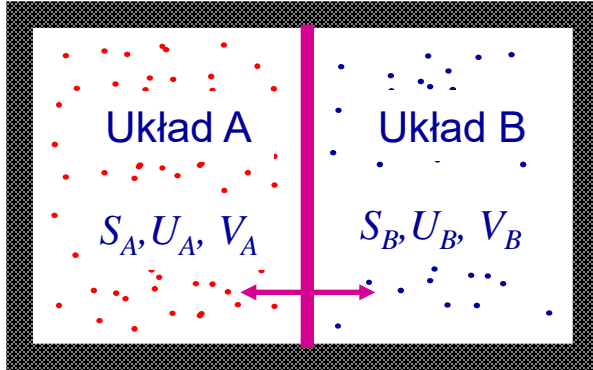
$$\text{jeśli } \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) > \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \quad \longrightarrow \quad \delta U_A > 0$$

Wynika z tego, że układ o mniejszej wartości  $\partial S/\partial U$  oddaje energię układowi o większej wartości tej pochodnej. W stanie równowagi pochodne te są równe w obydwu układach. Sugeruje to związek tej pochodnej z **temperaturą**.

$$\boxed{\frac{1}{T} \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}} \quad \left[ \frac{1}{T} \right] = \frac{\text{J}}{\text{K J}} = \frac{1}{\text{K}}$$

Energia (ciepło) samorzutnie przepływa od ciała o wyższej temperaturze do ciała o temperaturze niższej. W równowadze temperatury ciał są równe.

Założmy teraz, że ścianka diatermiczna jest ruchoma, tak że:



$$U_A + U_B = U = \text{const.} \quad \text{i} \quad V_A + V_B = V = \text{const.}$$

- Entropia każdego podukładu zależy teraz od jego energii i objętości. Warunkiem równowagi jest taki podział energii i objętości, dla którego sumaryczna entropia osiąga maksimum.

$$\delta S_{tot} = \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) \delta U_A + \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) \delta V_A + \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \delta U_B + \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \delta V_B = 0$$

$$\delta S_{tot} = \underbrace{\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right)}_{\text{w równowadze: } T_A = T_B} \delta U_A + \underbrace{\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)}_{\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)} \delta V_A = 0 \quad \text{bo} \quad \begin{aligned} \delta U_B &= -\delta U_A \\ \delta V_B &= -\delta V_A \end{aligned}$$

w równowadze:  $T_A = T_B$        $\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)$

gdy nie ma równowagi:  $\delta S_{tot} > 0$        $\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) > \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \implies \delta V_A > 0$



Układ o większej wartości  $\partial S/\partial V$  zwiększa objętość kosztem układu, który ma mniejszą wartość tej pochodnej. W stanie równowagi pochodne te są równe w obydwu układach. Sugeruje to związek tej pochodnej z **ciśnieniem**.

Porównanie jednostek sugeruje, a dokładniejsza analiza pozwala udowodnić, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad \left[\frac{S}{V}\right] = \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} = \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

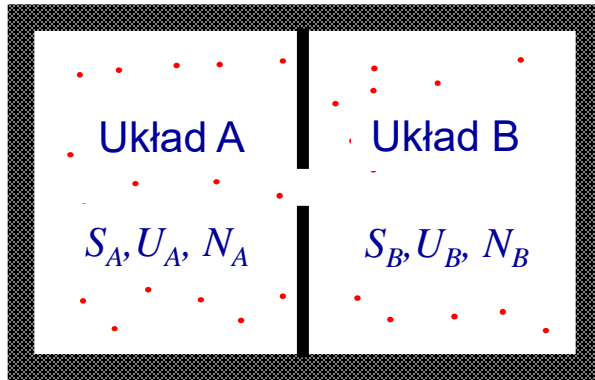
Drugi warunek równowagi jaki otrzymaliśmy  $\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B}\right)_{U_B}$  oznacza więc, że

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}.$$

Ponieważ na mocy pierwszego warunku  $T_A = T_B$ , wynika z tego, że  $p_A = p_B$ .

W stanie równowagi temperatury i ciśnienia w obydwu częściach są równe.

Niech ścianka dzieląca oba podukłady jest dziurawa, czyli może zachodzić wymiana energii oraz cząstek.



Wówczas  $U_A + U_B = U = \text{const.}$

oraz  $N_A + N_B = N = \text{const.}$

- Entropia każdego podukładu zależy teraz od jego energii i liczby cząstek. Postępując tak jak poprzednio dostajemy:

$$\delta S_{tot} = \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) \delta U_A + \left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right) \delta N_A + \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \delta U_B + \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right) \delta N_B = 0$$

$$\delta S_{tot} = \underbrace{\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right)}_{\text{w równowadze: } T_A = T_B} \delta U_A + \underbrace{\left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} - \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)}_{\left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)} \delta N_A = 0 \quad (\delta N_B = -\delta N_A)$$

gdy nie ma równowagi:  $\delta S_{tot} > 0 \quad \left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right) > \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right) \implies \delta N_A > 0$

Układ o mniejszej wartości  $\partial S/\partial N$  będzie oddawał cząstki układowi, który ma większą wartość tej pochodnej. W stanie równowagi pochodne te są równe w obydwu układach. Pozwala to wprowadzić parametr analogiczny do temperatury i ciśnienia.

Definiujemy:

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \quad [\mu] = \text{J} \quad (\text{potencjał chemiczny})$$

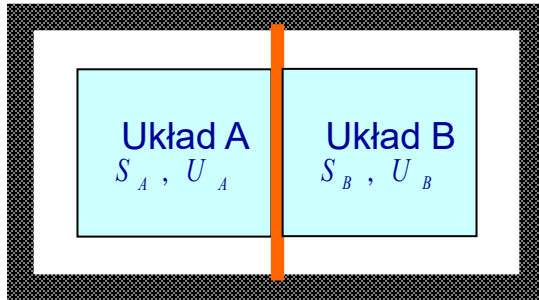
Alternatywna definicja:  $\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V} \quad [\mu] = \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

W stanie równowagi:  $\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}$ .

Ale ponieważ  $T_A = T_B$ , to  $\mu_A = \mu_B$ .

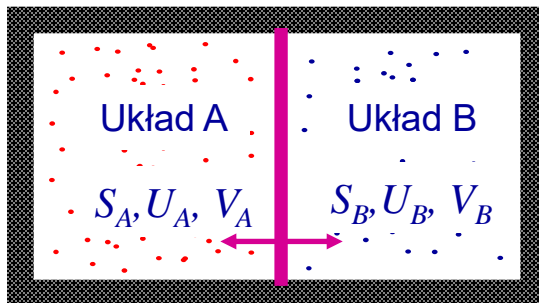
Cząstki przepływają z obszaru o większym potencjale chemicznym do obszaru o mniejszym potencjale chemicznym. W stanie równowagi potencjały chemiczne w obydwu częściach są równe.

Badaliśmy warunki równowagi termodynamicznej między dwoma układami korzystając z zasady, że entropia układu izolowanego w równowadze osiąga maksimum.



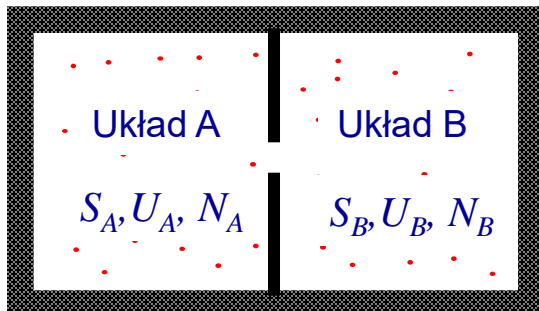
### Równowaga termiczna

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \quad \frac{1}{T} \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} \longrightarrow T_A = T_B$$



### Równowaga mechaniczna

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \quad \frac{p}{T} \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \longrightarrow p_A = p_B$$



### Równowaga chemiczna

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right) = \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right) \quad \frac{\mu}{T} \equiv - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \longrightarrow \mu_A = \mu_B$$

Jeśli liczba cząstek w układzie może się zmieniać (układ jest otwarty), to entropia jest funkcją trzech zmiennych:  $S = S(U, V, N)$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN$$
$$= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN .$$

Lub w innej postaci:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (\text{tożsamość termodynamiczna})$$

Z tożsamości tej wynikają związki:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Jeśli układ zawiera cząstki różnego rodzaju, to każdemu z nich przypisujemy potencjał chemiczny i tożsamość termodynamiczna przybiera postać:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$$

## Entropia gazu doskonałego

$$S = nC_v \ln \left( \frac{U}{U_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + n\tilde{S}_0$$

Stosując tożsamość termodynamiczną :  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$

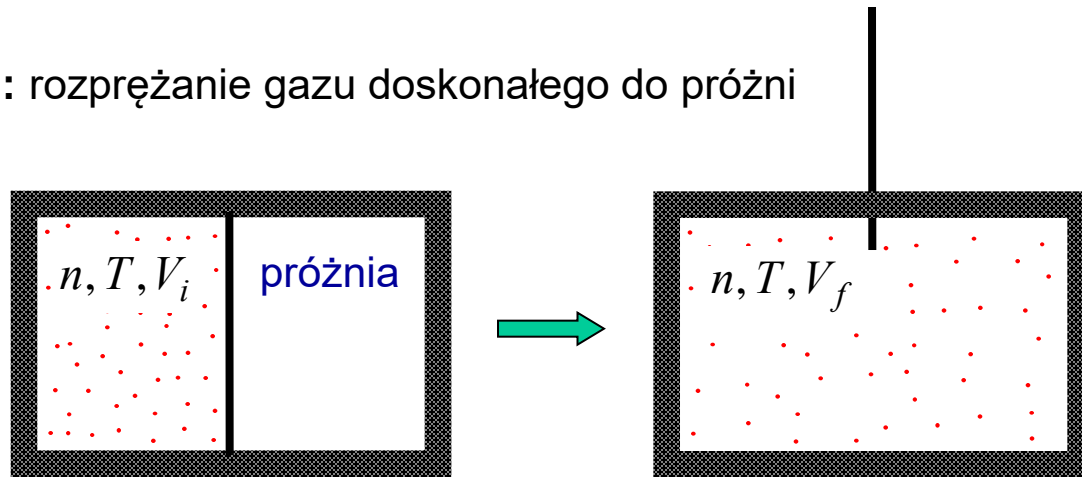
Różniczkowanie po energii wewnętrznej daje nam zależność U(T)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{nC_v}{U} = \frac{3nR}{2U} = \frac{1}{T} \longrightarrow U = \frac{3}{2}nRT$$

Różniczkowanie po objętości daje nam równanie stanu:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \longrightarrow pV = nRT$$

**Przykład:** rozprężanie gazu doskonałego do próżni



Układ jest izolowany, zatem  $Q = 0$   
 Gaz nie wykonuje żadnej pracy, zatem  $W = 0$  }  $\Delta U = 0 \implies \Delta T = 0$

► Jaka jest zmiana entropii gazu?

Korzystamy ze wzoru na entropię gazu doskonałego

$$S_i = nC_V \ln(U_i / U_0) + nR \ln(V_i / V_0) + S_0 \quad S_f = nC_V \ln(U_f / U_0) + nR \ln(V_f / V_0) + nS_0$$

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln V_f - nR \ln V_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$V_f > V_i \rightarrow \Delta S > 0$  Entropia gazu wzrasta  $\rightarrow$  proces jest nieodwracalny!