

Termodynamika

Układy termodynamiczne

Zasady termodynamiki

Podział świata fizycznego na układ i otoczenie:

Układ termodynamiczny – myślowo wyodrębniona część świata
przykład: zbiornik z gazem

Układ izolowany - fizycznie wyodrębniona część świata (brak oddziaływań z otoczeniem)
przykład: zbiornik z gazem o nieruchomych ściankach, izolujących cieplnie

Parametry układu – właściwości fizyczne układu, wyrażalne liczbowo
przykłady: masa, objętość, ciśnienie, temperatura (m, V, p, T)

parametry intensywne – nie zależą od rozmiarów układu, np. p, T
parametry ekstensywne – zależą od rozmiarów układu, np. m, V

Stan układu jest określony przez wartości wszystkich parametrów termodynamicznych.

Stan równowagi termodynamicznej układu - wartości wszystkich parametrów termodynamicznych są stałe.

Obserwacja 1: dowolny układ izolowany zawsze dochodzi do stanu równowagi.

Obserwacja 2: dwa stykające się układy A i B, mogące wymieniać energię, ale izolowane od reszty świata, też dochodzą do stanu równowagi.

Oznaczenie: $A \leftrightarrow B \equiv$ układy A i B są w stanie równowagi.

Zerowa zasada termodynamiki:

jeżeli dwa układy A i B są w stanie równowagi z trzecim układem C, to układy A i B są także w stanie równowagi.

tzn.: jeżeli $A \leftrightarrow C$ i $B \leftrightarrow C$, to $A \leftrightarrow B$.

Zerowa zasada daje dopiero możliwość wprowadzenia pojęcia temperatury: istnieje wielkość skalarna T, zwana temperaturą, która jest właściwością wszystkich układów termodynamicznych w stanie równowagi, przy czym równość temperatur jest WKW równowagi termicznej dwóch stykających się układów.

Tak zdefiniowaną temperaturę nazywamy temperaturą empiryczną. Układ C to termometr.

Wybór skali temperatur (nie jest jednoznaczny):

a) ciało termometryczne

(np. rtęć)

b) cecha termometryczna X

(np. rozmiar)

c) postulat zależności liniowej $T(X) = aX$

(tzn. zakładamy, że przyrost temperatury jest proporcjonalny do przyrostu cechy termometrycznej)

d) skalowanie, czyli przyjęcie zera i wielkości stopnia

(np. że temperatura w punkcie potrójnym wody jest równa 273,16, stąd $T(X) = 273,16 \text{ K} \frac{X}{X_{\text{III}}}$;

jest to skala temperatur bezwzględnych, inaczej skala Kelwina)

Związek między skalą Celsjusza (t) i Kelwina (T):

$$T = t + 273,16$$

Rozszerzalność termiczna ciał

**Obserwacja: ciało cieplejsze ma większe rozmiary (są wyjątki).
postulat zależności liniowej:**

$$\Delta T = a\Delta V$$

Okazuje się słuszny dla większości ciał.

W praktyce używamy współczynnika rozszerzalności termicznej

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Można obliczyć, że

$$a = \frac{1}{\gamma V_0}$$

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

Analogiczna zależność jest dla prętów lub słupków cieczy

$$l = l_0(1 + \alpha\Delta T)$$

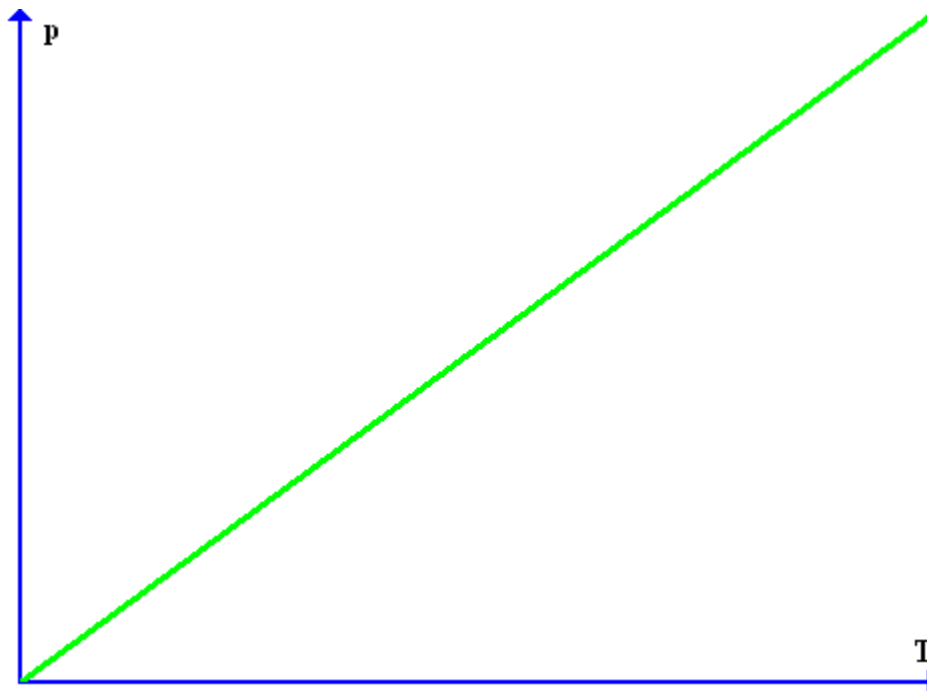
α - liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej

γ - objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej

Prawa gazu doskonałego (przemiany gazowe)

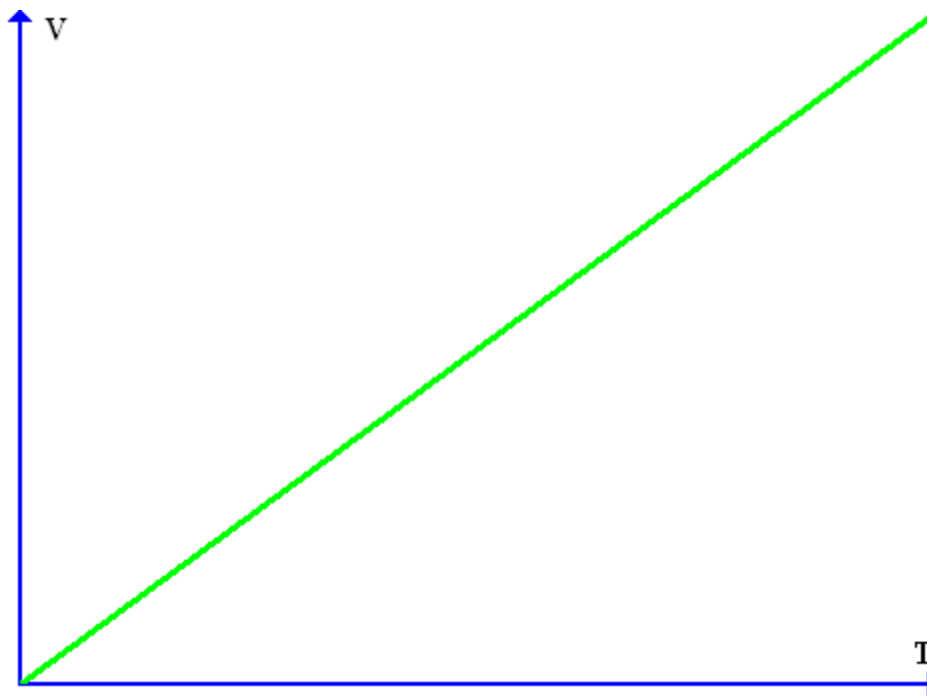
Przemiana izochoryczna – prawo Charlesa

$$V = \text{const} \Rightarrow \boxed{\frac{p}{T} = \text{const}}$$



Przemiana izobaryczna – prawo Gay-Lussaca

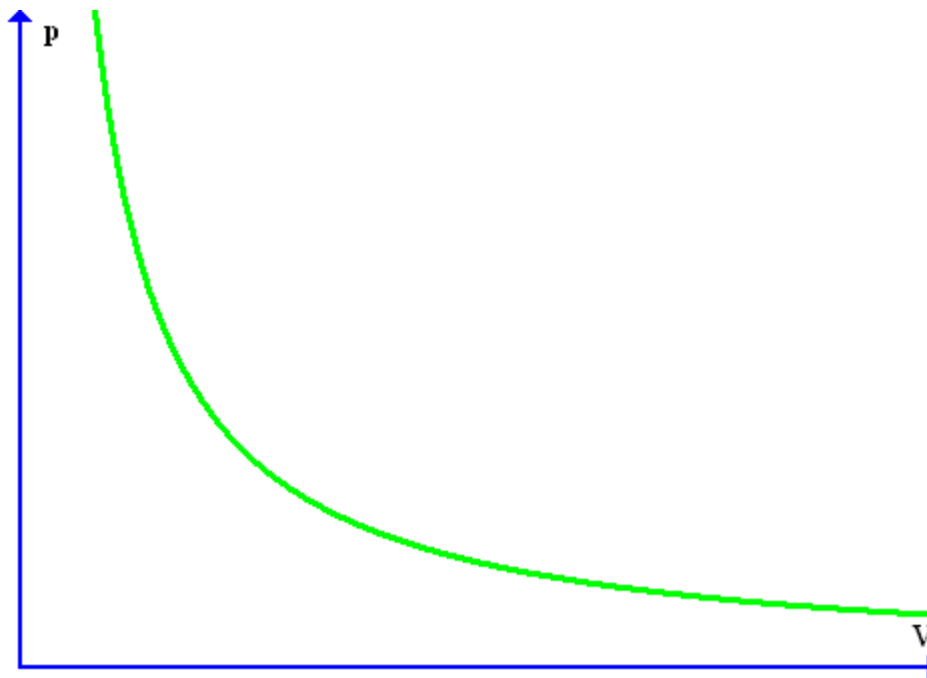
$$p = \text{const} \Rightarrow \boxed{\frac{V}{T} = \text{const}}$$



Przemiana izotermiczna – prawo Boyle'a i Mariotte'a

$$T = \text{const} \Rightarrow$$

$$pV = \text{const}$$



Gaz rzeczywisty jest zbliżony do gazu doskonałego w wysokich temperaturach i przy małych gęstościach.

Gaz doskonały jest opisany równaniem stanu (równaniem Clapeyrona)

$$pV = nRT$$

gdzie:

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

uniwersalna stała gazowa

$$n = \frac{m}{\mu}$$

liczba moli (m - masa gazu, μ - masa 1 mola gazu)

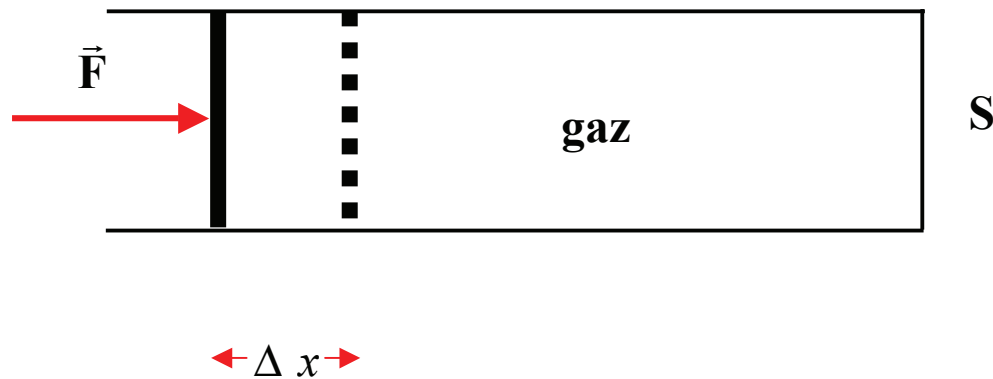
Uwaga: pojedyncze równania przemian wynikają z równania Clapeyrona.

Energia wewnętrzna, praca i ciepło

Energia wewnętrzna układu jest to suma wszystkich rodzajów energii wszystkich elementów układu. Pomijamy tu energię kinetyczną środka masy oraz energię potencjalną (np. w polu grawitacyjnym).

Praca.

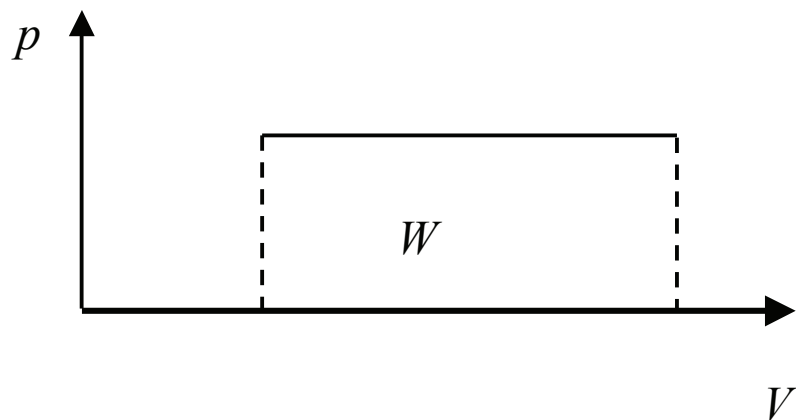
Praca wykonana nad układem jest to tzw. praca objętościowa:



$$\Delta W = F\Delta x = p_z S\Delta x = p_z \Delta V$$

Umowa:

1. proces quasistatyczny, tzn. układ przechodzi ciąg stanów równowagi; p i T są jednakowe w całej objętości oraz $p_z = p$ (w praktyce proces bardzo powolny)
2. praca wykonywana nad układem jest dodatnia, ale $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$, dlatego
$$\Delta W = -p \Delta V$$



**Praca jest równa polu powierzchni zawartemu pod krzywą opisującą proces w układzie (V, p).
Jeżeli ciśnienie nie jest stałe, to trzeba całkować.**

Ciepło

Jeżeli zetkniemy dwa układy o temperaturach T_1 i T_2 , to zaobserwujemy, że temperatury się wyrównają.

Potocznie mówimy, że „ciepło przepływa z ciała cieplejszego do chłodniejszego”.

Obecnie mówimy, że przepływa energia wewnętrzna, ale przepływ ciepła jest użyteczną konstrukcją matematyczną.

Umowa:

- 1. procesy grzania lub chłodzenia muszą być quasistatyczne**
- 2. ciepło wchodzące do układu jest dodatnie, $\Delta Q > 0$,
ciepło, które opuszcza nasz układ traktujemy jako ujemne.**

I zasada termodynamiki:

Zmiana energii wewnętrznej układu jest równa sumie algebraicznej pracy wykonanej nad układem oraz ciepła dostarczonego do układu

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$