

Spacerkiem przez termodynamikę

Układy termodynamiczne i ich cechy

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

Układ izolowany – układ, który wykazuje 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)

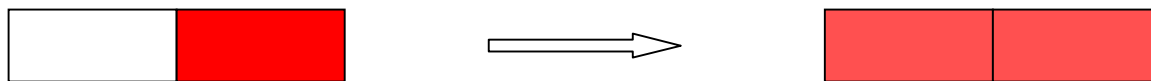
parametry intensywne – nie zależą od rozmiarów układu, np. p, T
parametry ekstensywne – zależą od rozmiarów układu, np. m, V

Stan układu jest określony przez wartości wszystkich parametrów termodynamicznych.

Równowaga – pojęcie intuicyjnie zrozumiałe.

Stan równowagi termodynamicznej układu – jest to stan, w którym wartości wszystkich parametrów termodynamicznych są stałe (w czasie i przestrzeni).

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

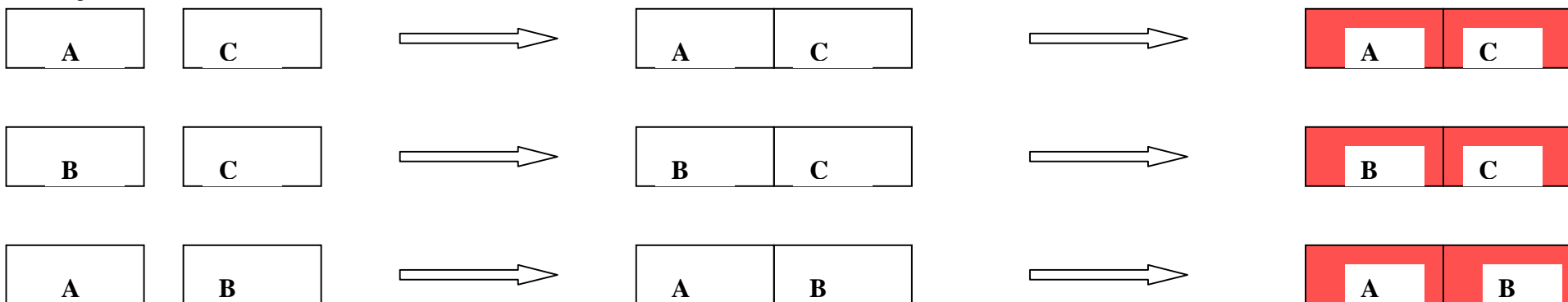


Obserwacja 2: dwa stykające się układy A i B, mogące wymieniać energię, ale izolowane od reszty świata, też dochodzą do stanu równowagi.



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.



Zerowa zasada daje możliwość wprowadzenia pojęcia temperatury:

istnieje wielkość skalarna T , zwana temperaturą, która jest właściwością wszystkich układów termodynamicznych w stanie równowagi, przy czym równość temperatur jest warunkiem koniecznym i wystarczającym równowagi termodynamicznej dwóch stykających się układów.

Tak zdefiniowaną temperaturę nazywamy temperaturą empiryczną.

Układ C to termometr.

Wybór skali temperatur nie jest jednoznaczny.



Skala Celsjusza – znana wszystkim.

Skala temperatur bezwzględnych, inaczej skala Kelwina:

temperatura w punkcie potrójnym wody jest równa 273,16

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 słuszna dla prętów lub słupków cieczy:

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

α - liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej

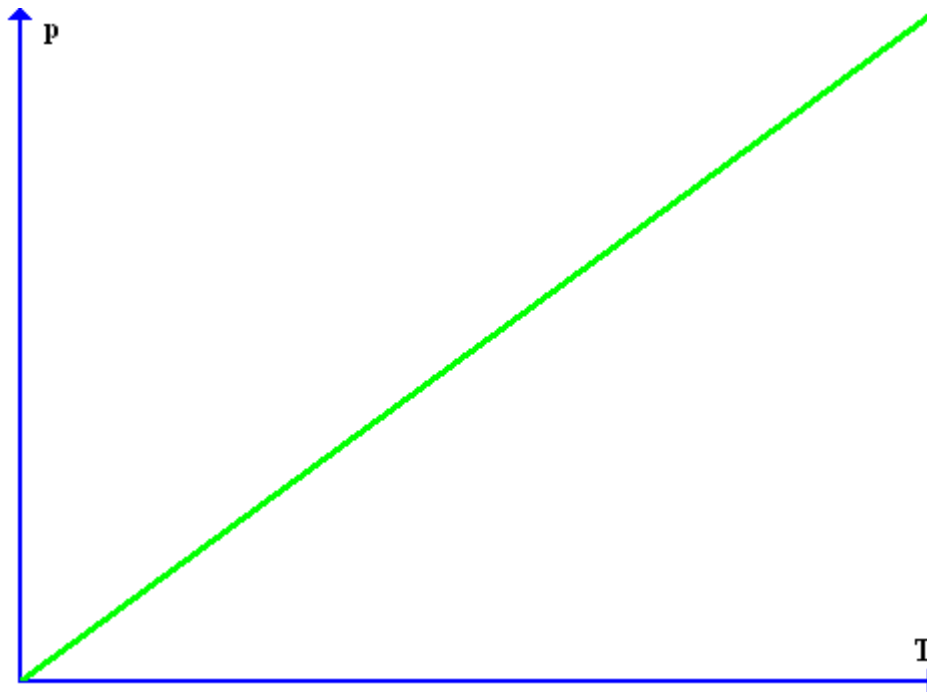
γ - objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej



Prawa gazu doskonałego (przemiany gazowe)

Przemiana izochoryczna – prawo Charlesa

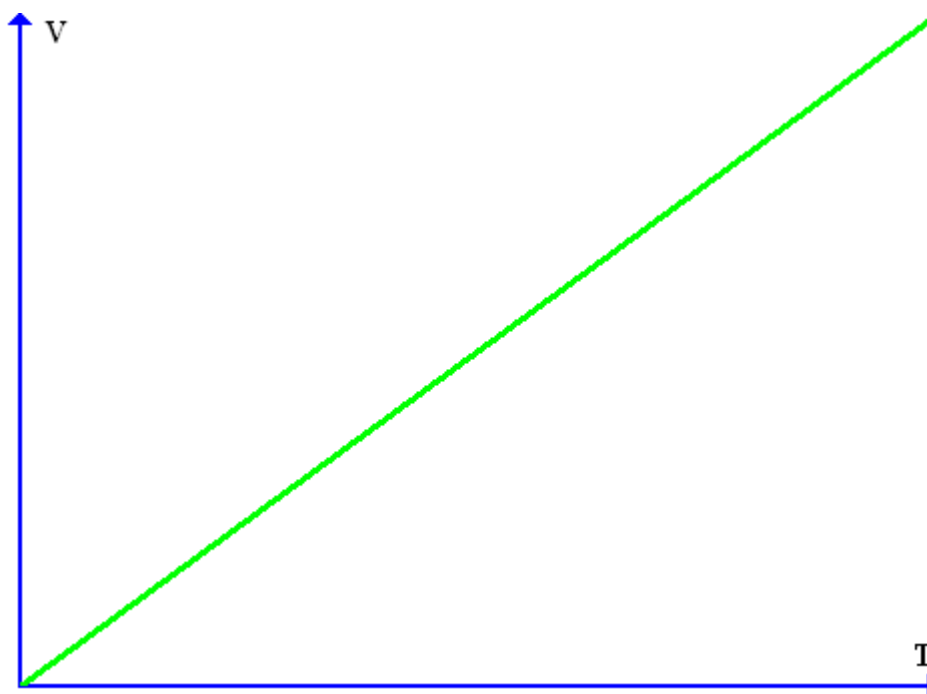
$$V = \text{const} \Rightarrow \boxed{\frac{p}{T} = \text{const}}$$



Przemiana izobaryczna – prawo Gay-Lussaca



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

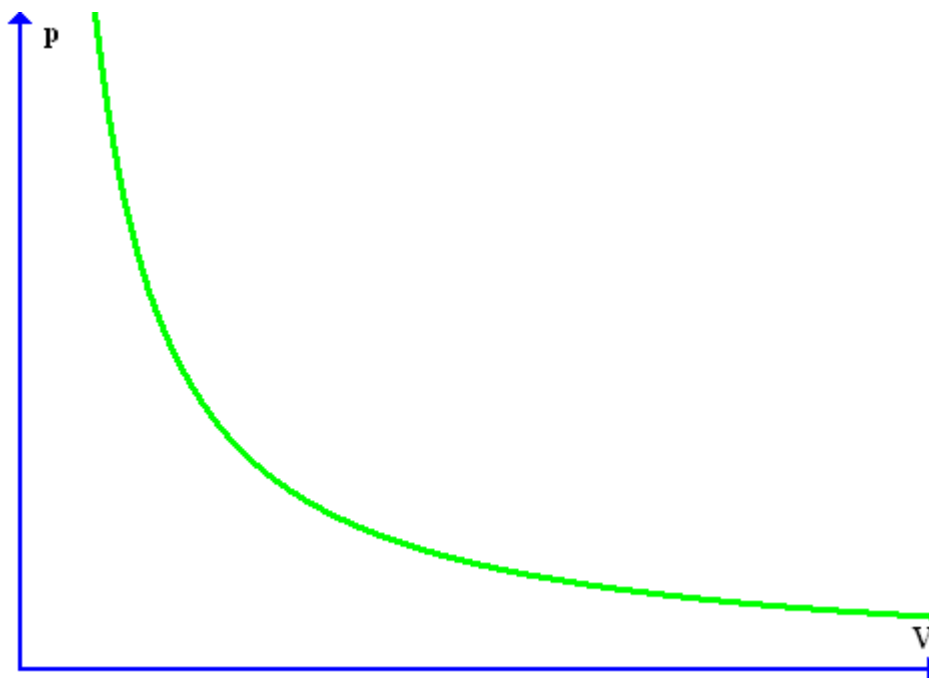


Przemiana izotermiczna – prawo Boyle'a i Mariotte'a



$$T = const \Rightarrow$$

$$pV = const$$



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)

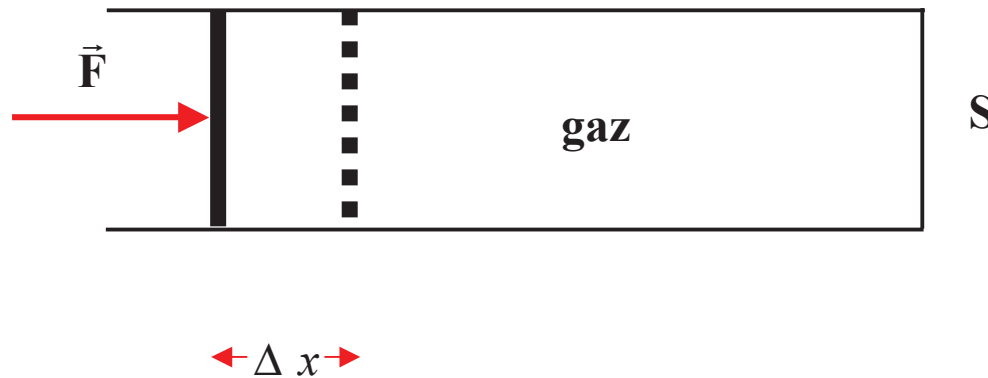
Uwaga: pojedyncze równania przemian wynikają z równania Clapeyrona.

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.

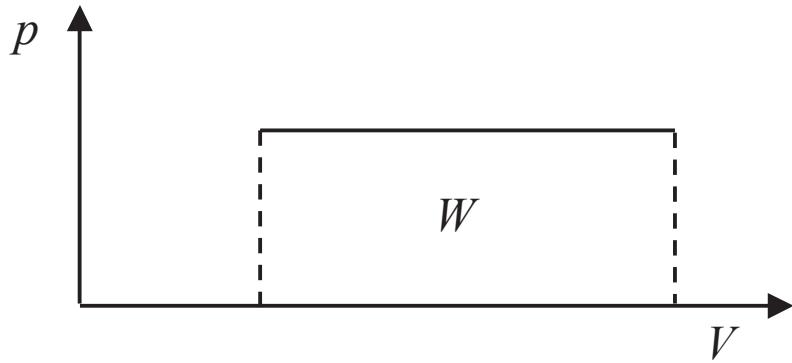
Praca wykonana nad układem jest to tzw. praca objętościowa:



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

Umowa:

1. proces jest 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).
Dla zmiennego ciśnienia jest to całka.

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.

Transport ciepła jest opisany prawem Fouriera (proces analogiczny do procesu dyfuzji):

$$j_Q = -K \frac{dT}{dx}$$

gdzie j_Q - strumień właściwy albo inaczej gęstość strumienia ciepła

$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S \Delta t}$$

K - współczynnik przewodnictwa cieplnego.

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

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

Przechodząc do granicy nieskończenie małych zmian

$$dU = dQ + dW$$

gdzie dU jest różniczką zupełną, ale dQ i dW są liniowymi formami różniczkowymi (nie różniczkami).

Zmiana ΔU zależy tylko od stanu początkowego i końcowego

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

Mówimy, że U jest funkcją stanu.

Natomiast ΔW i ΔQ zależą od „drogi”, czyli od procesu:

$$\Delta W = \int_1^2 dW \qquad \Delta Q = \int_1^2 dQ$$

Obliczenie całki jest możliwe, ale wymaga znajomości drogi całkowania – W i Q nie są funkcjami stanu.

Inne sformułowanie I zasady termodynamiki:

Nie istnieje *perpetuum mobile* pierwszego rodzaju, tzn. urządzenie, które cyklicznie wykonywałoby pracę bez dopływu energii z zewnątrz.

Perpetuum mobile – z łaciny: „wiecznie poruszające się”.

Ciepło właściwe

definicja empiryczna:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

jest to ilość ciepła potrzebna do tego, aby podnieść temperaturę jednostki masy ciała o 1 stopień.
Pojemność cieplna = mC .

Ciepło właściwe gazów zależy od procesu:

przy stałym ciśnieniu $C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \rightarrow C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

przy stałej objętości $C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V \rightarrow C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

Z I zasady termodynamiki

$$dQ = dU - dW$$

przy stałej objętości

$$dW = -pdV = 0$$

więc wtedy:

$$dQ = dU$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

ponieważ energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od temperatury.

Ciepło molowe gazu = ciepło właściwe 1 mola gazu.

Można zdefiniować stałą κ :

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V}$$

κ występuje w równaniu przemiany adiabatycznej (zachodzącej bez przepływu ciepła)

$$pV^\kappa = \text{const}$$

oraz w wyrażeniu na prędkość dźwięku w gazie

$$v = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}}$$

Przemiana adiabatyczna

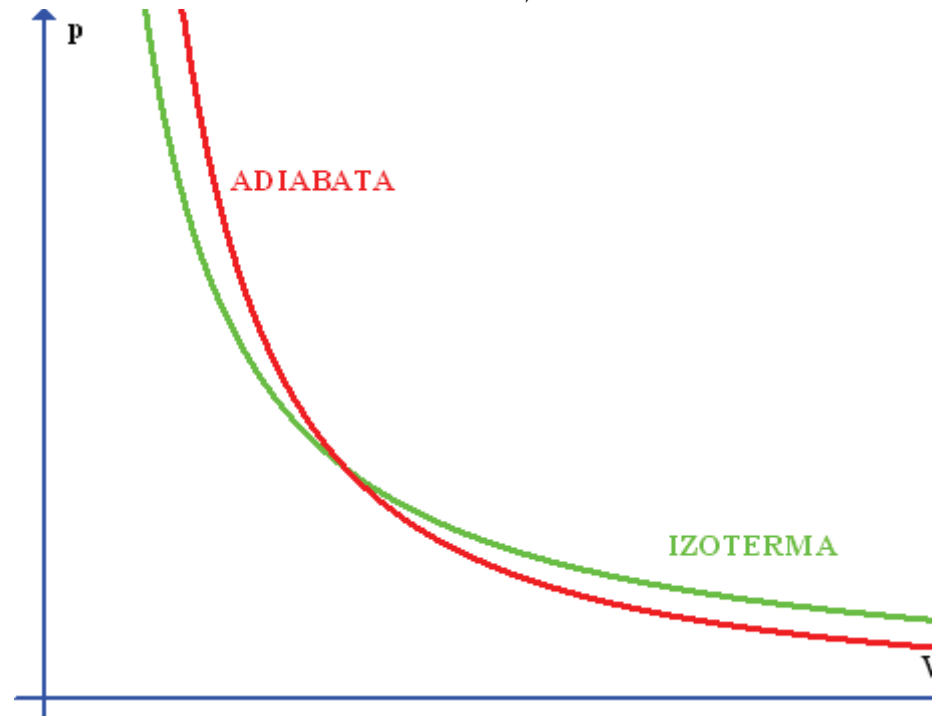
$$dQ = 0$$

z tego prostego założenia można wyprowadzić równanie adiabaty

$$pV^{\kappa} = \text{const}$$

gdzie

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$



Pierwsze na świecie skroplenie powietrza (O_2 i N_2) – Kraków 1883



Zygmunt Wróblewski i Karol Olszewski, profesorowie UJ.

(źródło: Internet)