

Termodynamika

Pojęcia i zagadnienia podstawowe:

Budowa materii

stany skupienia: gazy, ciecze, ciała stałe

Opis statystyczny

wielka liczba cząstek - $N_{Av} = 6.022 \cdot 10^{23}$ at.(cz)/mol

Opis termodynamiczny

Pojęcie **temperatury** - miara średniej energii cząstek

Skale temperatur

Pomiar temperatury

Cecha termometryczna X

(np. zależność objętości od temperatury, zależność oporu elektrycznego od temperatury)

$$T(X) = a * X$$

Punkt stały (punkt potrójny wody - 273.16 K)

1 K = 1/273.16 temperatury punktu potrójnego wody

Wybór skali

Celsjusza

Gazowa - oparta na zależności ciśnienia stałej objętości gazu od temperatury

Bezwzględna (termodynamiczna, Kelvina)

Rozszerzalność cieplna

liniowa

$$x = x_0(1 + \alpha\Delta T)$$

$$\alpha = \frac{x - x_0}{x_0\Delta T} = \frac{\Delta x}{x_0\Delta T}$$

objętościowa

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

$$\beta = 3\alpha$$

Prawa gazowe

Prawo Boyle'a-Mariotte'a: w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości danej masy gazu jest stały

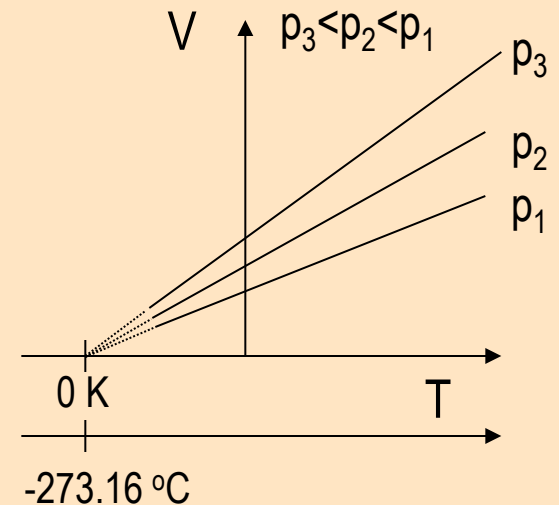
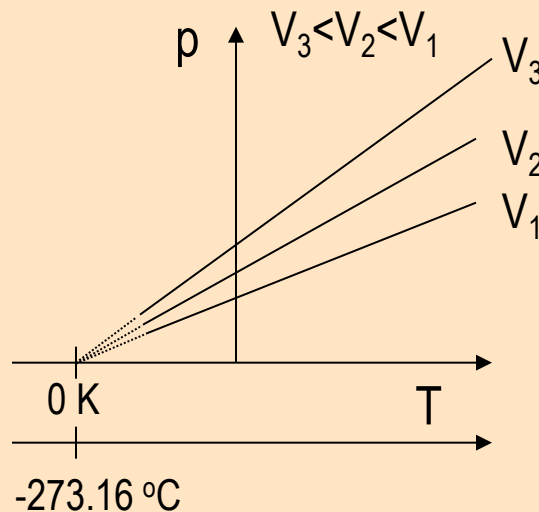
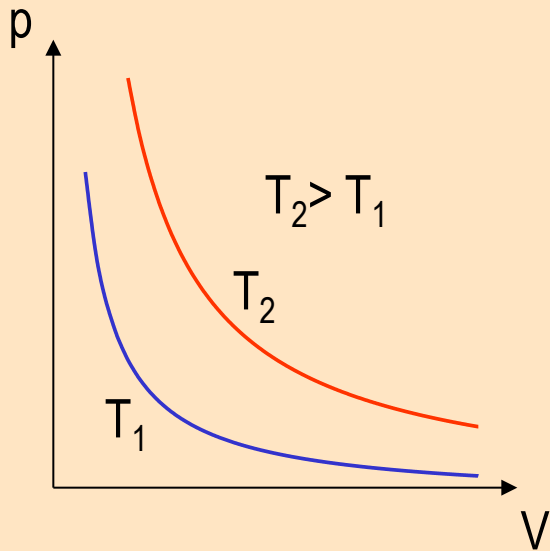
$$pV = \text{const.} \quad [p] = \text{N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$$

Prawo Charlesa: przy stałej objętości gazu stosunek ciśnienia i temperatury danej masy gazu jest stały

$$p/T = \text{const.}$$

Prawo Gay-Lussaca: dla stałego ciśnienia stosunek objętości do temperatury danej masy gazu jest stały

$$V/T = \text{const.}$$



Równanie stanu gazu

$$pV = nRT$$

$$R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$n = m/\mu$$

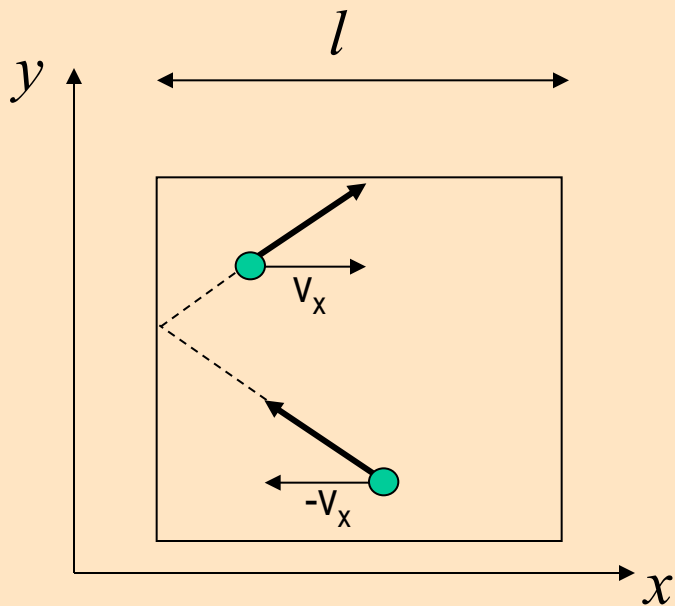
Równanie Clapeyrona

Kinetyczna teoria gazów

Prawo gazów doskonałych

Gaz doskonały:

- cząsteczki gazu są punktami materialnymi,
- cząsteczki gazu nie oddziałują
- cząsteczek jest dużo - traktujemy je statystycznie
- cząsteczki zderzają się sprężyście ze ściankami



$$F = \frac{dp_x}{dt}$$

$$\Delta p_x = m v_x - (-m v_x) = 2m v_x$$

$$\Delta t = 2l/v_x$$

$$F = \frac{(2m v_x)}{\frac{2l}{v_x}} = \frac{m v_x^2}{l}$$

$$F_{tot} = N \frac{m \overline{v_x^2}}{l}$$

$$p = \frac{F_{tot}}{S}$$

$$p = N \frac{m \overline{v_x^2}}{Sl} = N \frac{m \overline{v_x^2}}{V}$$

$$pV = Nm \overline{v_x^2}$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}, \text{ czyli } \overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

$$pV = Nm \frac{\overline{v^2}}{3}$$

$$pV = Nm \frac{\overline{v^2}}{3} \quad pV = nRT$$

$$T \propto \frac{m\overline{v^2}}{2} = U \quad \text{temperatura - miara średniej energii cząstek}$$

$$nRT = Nm \frac{\overline{v^2}}{3}$$

dla 1 mola:

$$RT = N_{Av} m \frac{\overline{v^2}}{3}$$

dla jednej cząsteczki:

$$U = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_{Av}} T = \frac{3}{2} kT \quad R = k N_{Av}$$

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ - stała Boltzmana

$$U_{mola} = N_{Av} \frac{m\overline{v^2}}{2} = N_{Av} \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT$$

Energia wewnętrzna jednoatomowego gazu doskonałego

$$U = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT \text{ (na atom)} \quad U = N_A \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}RT \text{ (na mol)}$$

Zasada ekwipartycji energii

Dostępna energia rozkłada się w równych porcjach na wszystkie niezależne sposoby, w jakie cząsteczka może ją absorbować.

Każdy z tych sposobów absorpcji energii nazywa się stopniem swobody

Liczba stopni swobody jest równy liczbie niezależnych współrzędnych potrzebnych do określenie położenia ciała w przestrzeni.

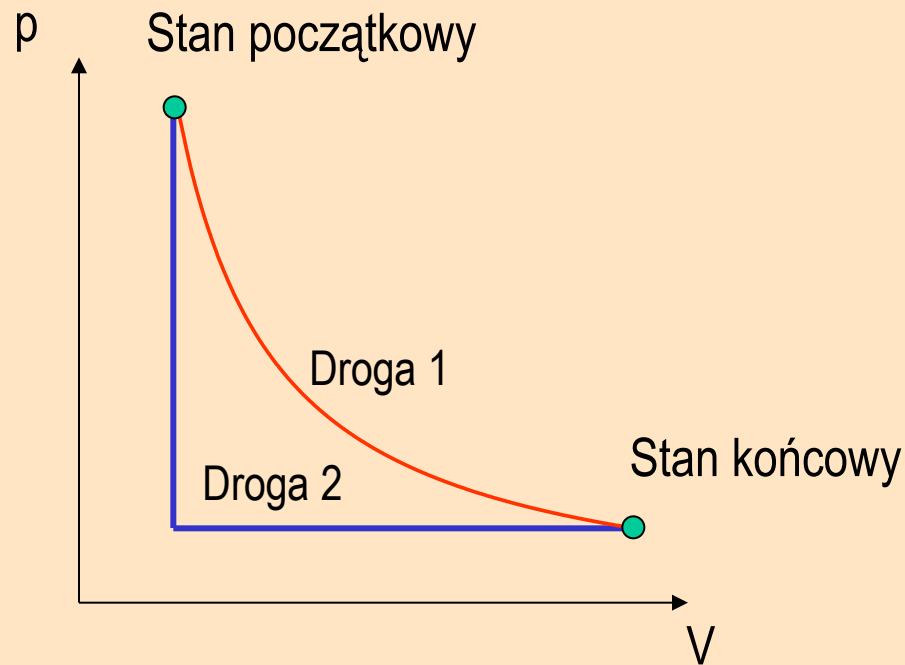
Średnia energia przypadająca na jeden stopień swobody:

$$\frac{1}{2}k_B T$$

Dodatkowe stopnie swobody jakie mogą się pojawiać dla cząsteczek wieloatomowych to obroty (3) i drgania (3)

I zasada termodynamiki

Stan układu jest opisany parametrami stanu p , V , T , m , dla których funkcje stanu (np. energia wewn.) przyjmują określone wartości



I zasada termodynamiki

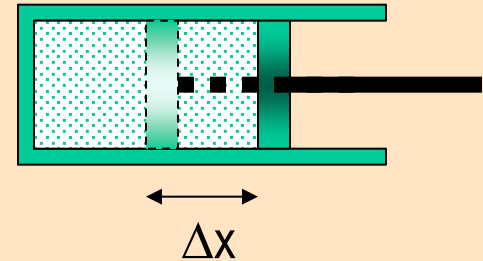
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$\Delta W = -p\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta Q - p\Delta V$$

$$\Delta Q = mc_{wt}\Delta T$$

$$\Delta W = -F\Delta x = -pS\Delta x = -p\Delta V$$



ciepło właściwe

$$c_{wt} = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}$$

ciepło molowe

$$C = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

I zasada termodynamiki

$$\Delta Q = mc_v \Delta T$$

$$\Delta W =$$

$$\Delta V = 0$$

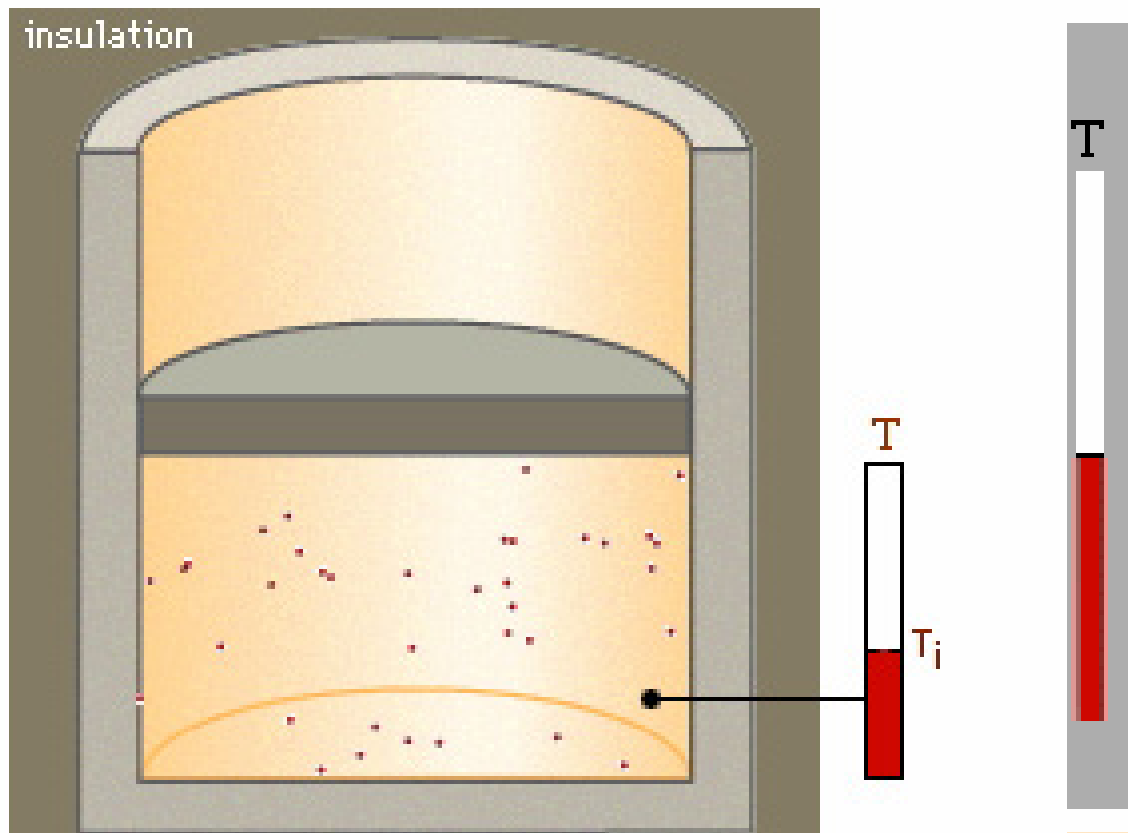
$$c_v = \Delta$$

Dla gazu

(dla)

$$U =$$

insulation



ces

T

$-p \Delta V$

go

T

T_i

$$c_p - c_v = R$$

Dla cząsteczki dwuatomowej (obrotowy)

$$c_v = (5/2)R$$

a dla wieloatomowej (obrotowy)

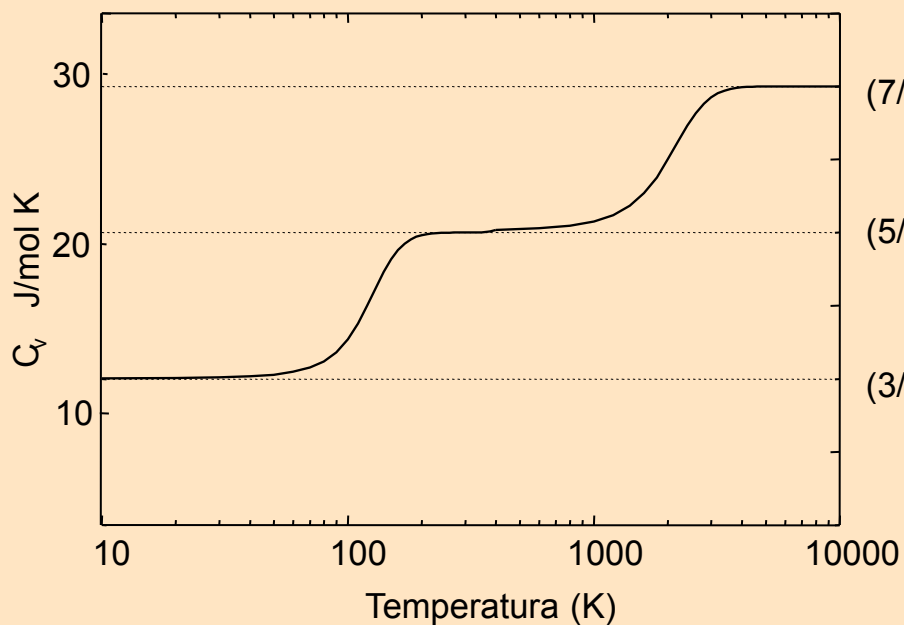
$$c_v = 3R$$

$$\frac{c_p}{c_v} \equiv \gamma$$

Ciepło właściwe gazów wieloatomowych

| Typ gazu | c_v | c_p | $c_p/c_v = \gamma$ |
|------------------------------------|----------|----------|--------------------|
| Jednoatomowy | $(3/2)R$ | $(5/2)R$ | $5/3$ |
| Dwuatomowy + rotacja | $(5/2)R$ | $(7/2)R$ | $7/5$ |
| Dwuatomowy + rotacja + drgania | $(7/2)R$ | $(9/2)R$ | $9/7$ |
| Wieloatomowy + rotacja (bez drgań) | $(6/2)R$ | $(8/2)R$ | $4/3$ |

Molowe ciepło właściwe wodoru



$(7/2) R$

Transl. + rot. + drgania (5 + 2 = 7 st. sw.)

$(5/2) R$

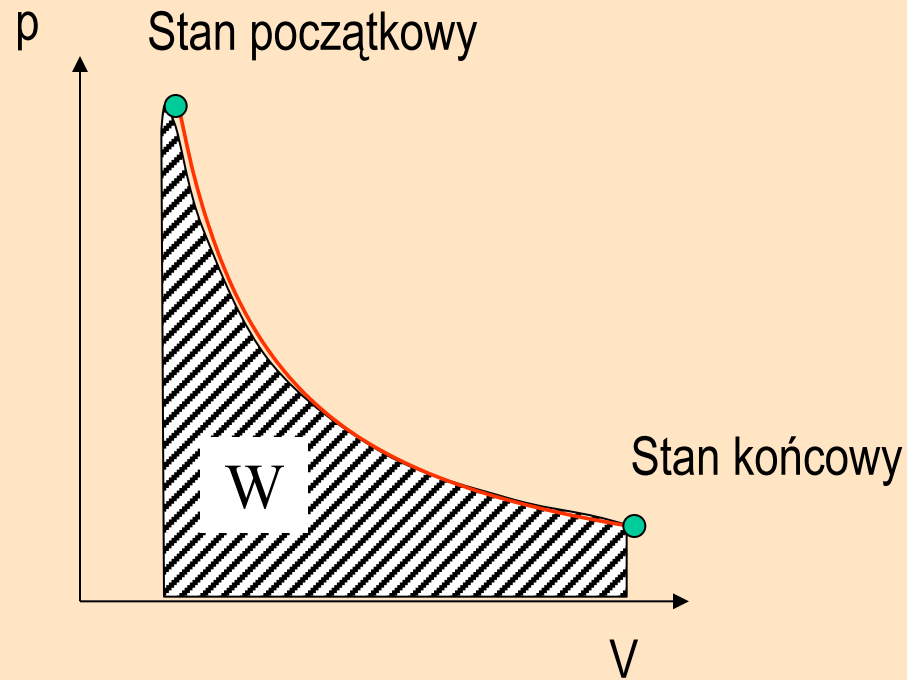
Translacja + rotacja (3 + 2 = 5 st. sw.)

$(3/2) R$

Tylko translacja (3 st. sw.)

Praca w różnych procesach

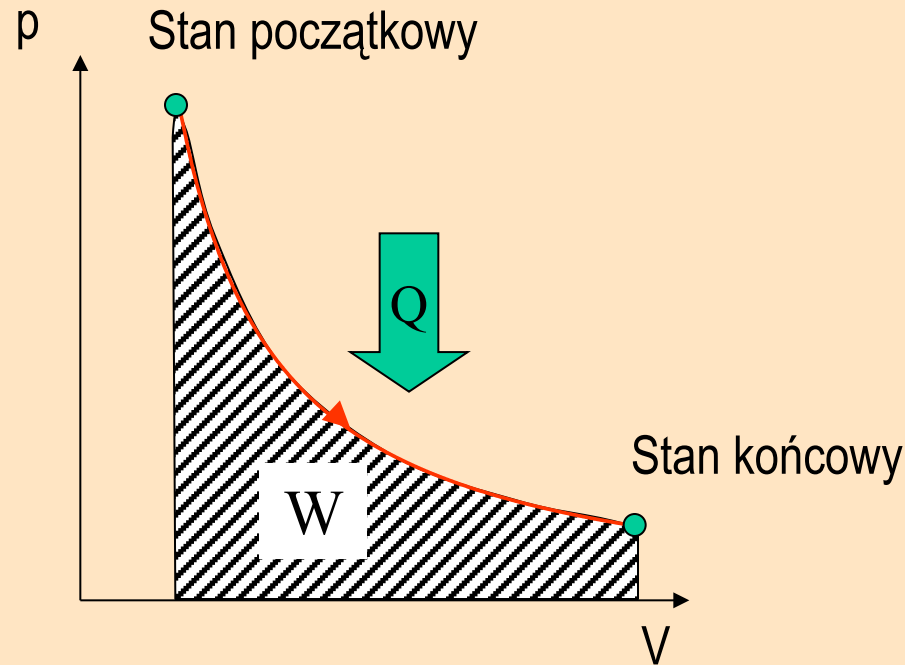
$$\Delta W = -p\Delta V$$



$$W_{\text{gazu}} = \int_{\text{stan pocz.}}^{\text{stan konc.}} p dV$$

Przemiana izotermiczna

$$\Delta U=0, \Delta W_{\text{gazu}}=\Delta Q$$



$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{NkT}{V} \right) dV = NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NkT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Przemiana adiabatyczna $\Delta Q = 0$, $\Delta W_{\text{gazu}} = -\Delta U$

$$dU + pdV = 0$$

$$c_v dT + pdV = 0 \text{ (na 1 mol)}$$

Z równania stanu gazu doskonałego:

$$pdV + Vdp = RdT$$

$$c_v \left(\frac{pdV}{R} + \frac{Vdp}{R} \right) + pdV = 0$$

$$\left(\frac{c_v + R}{R} \right) pdV + \frac{c_v V}{R} dp = 0$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

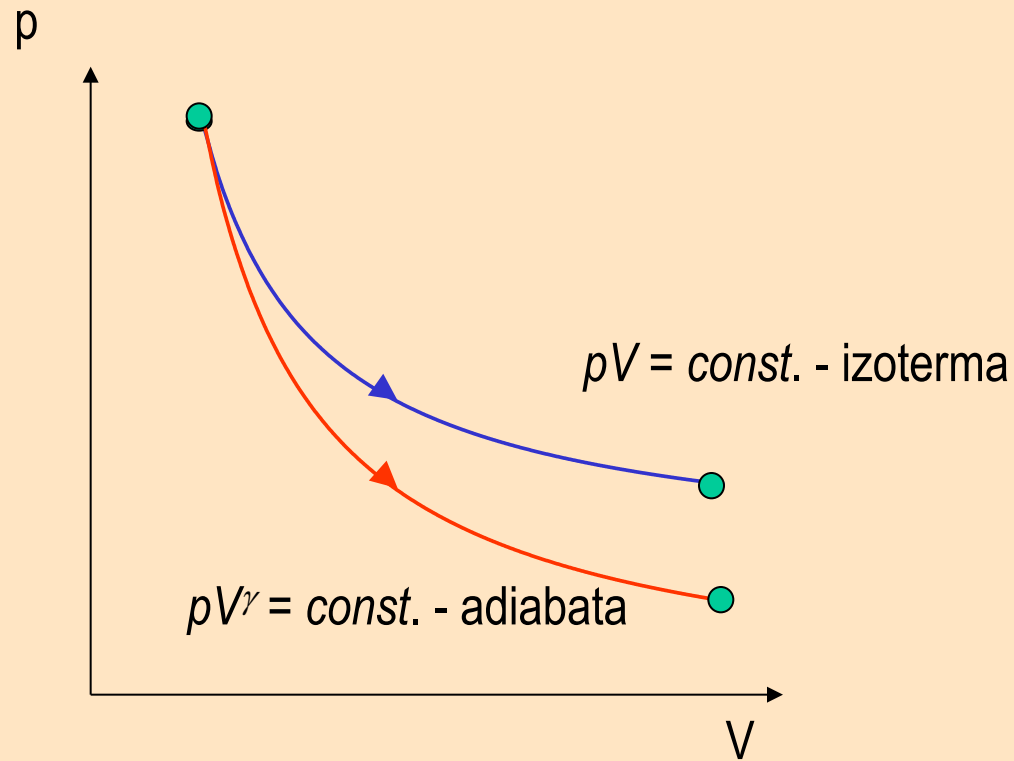
$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} = 0$$

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{const.}$$

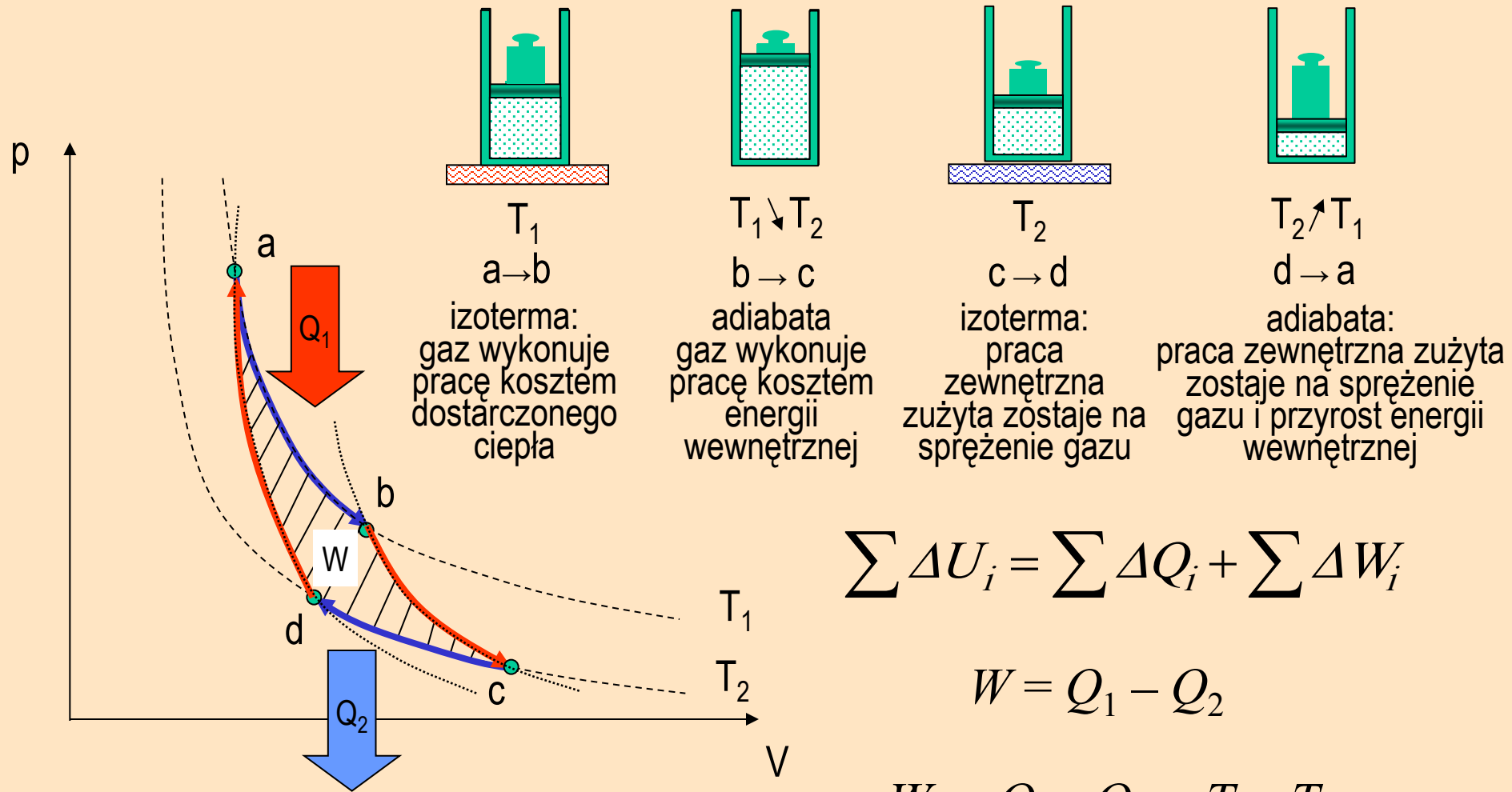
$$\ln(pV^\gamma) = \text{const.}$$

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Przemiana adiabatyczna



Przemiany cykliczne - cykl Carnota



$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Można zbudować silnik (chłodziarkę)

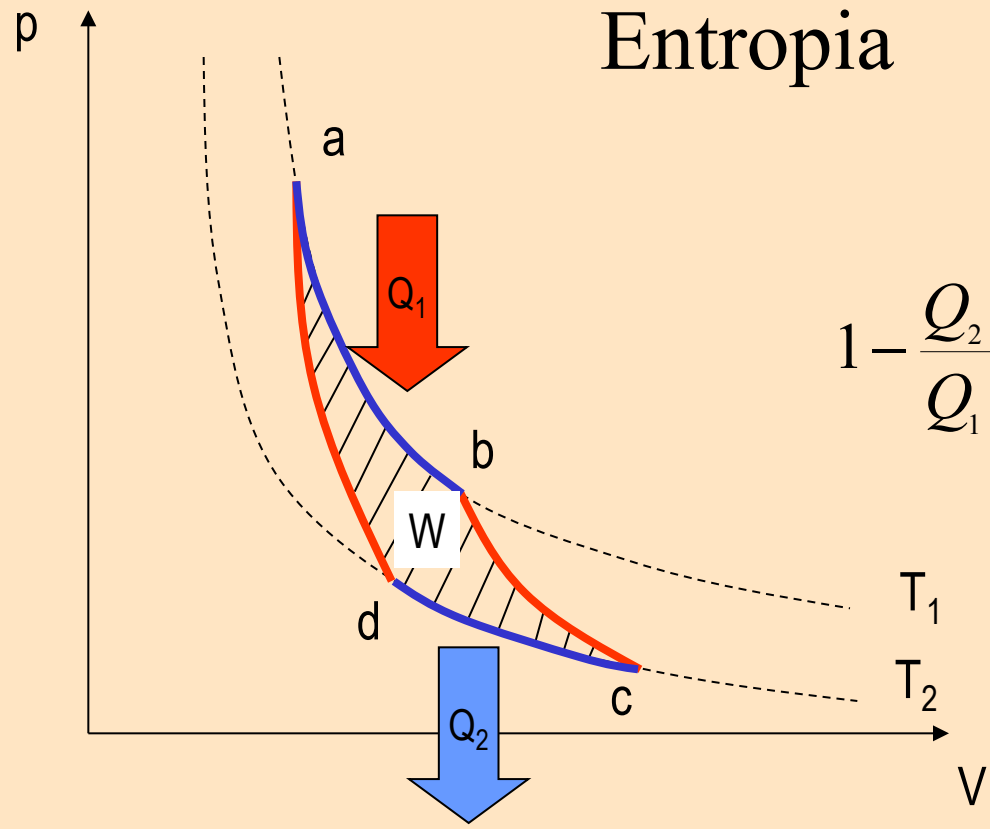
II zasada termodynamiki

Żadna cykliczna maszyna cieplna pracująca pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 nie może mieć sprawności większej niż $(T_1 - T_2)/T_1$.

Nie można zbudować perpetum mobile drugiego rodzaju.

Gdy dwa ciała o różnych temperaturach znajdą się w kontakcie termicznym, wówczas ciepło będzie przepływało z cieplejszego do chłodniejszego

Entropia



$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = 0 \quad \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

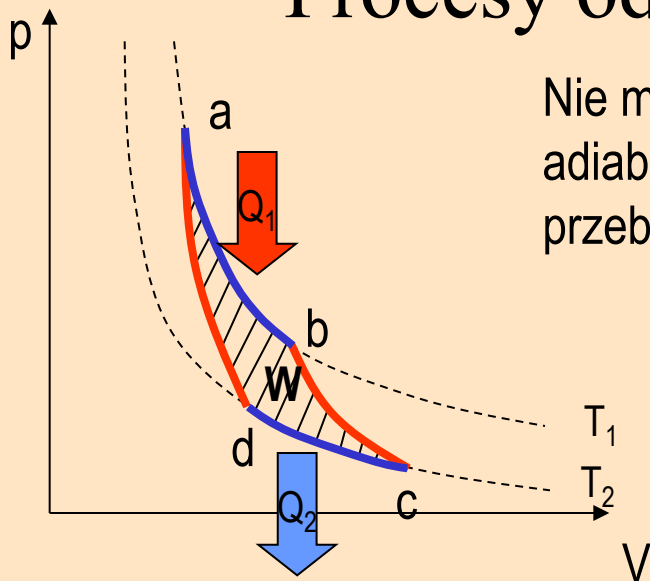
$$\Delta S_{\text{uk}} = \frac{\Delta Q}{T}$$

S_{uk} - entropia układu

$$\Delta S_{\text{otocz}} = \frac{-\Delta Q}{T}$$

S_{otocz} - entropia otoczenia

Procesy odwracalne i nieodwracalne

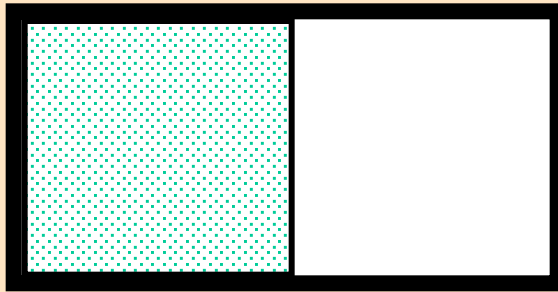


Nie ma wyróżnionego kierunku sprężania i rozprężania adiabatycznego i izotermicznego gazu, procesy te mogą przebiegać w obu kierunkach, są **odwracalne**

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

Dla procesów odwracalnych suma entropii układu i otoczenia jest równa zero

Swobodne rozprężanie: $\Delta Q=0$, $\Delta W=0$, $\Delta U=0$ - proces **nieodwracalny**



Obliczenie zmiany entropii:

znajdujemy proces odwracalny przebiegający między stanem początkowym i końcowym tu: rozprężanie izotermiczne z $V_0/2$ do V_0

$$Q = NkT \ln(V_2 / V_1)$$

$$\Delta S_{\text{uk}} = nR \ln 2 > 0$$

$$\Delta S_{\text{otocz}} = 0$$

Procesy odwracalne i nieodwracalne

W nieodwracalnych procesach adiabatycznych entropia układu rośnie

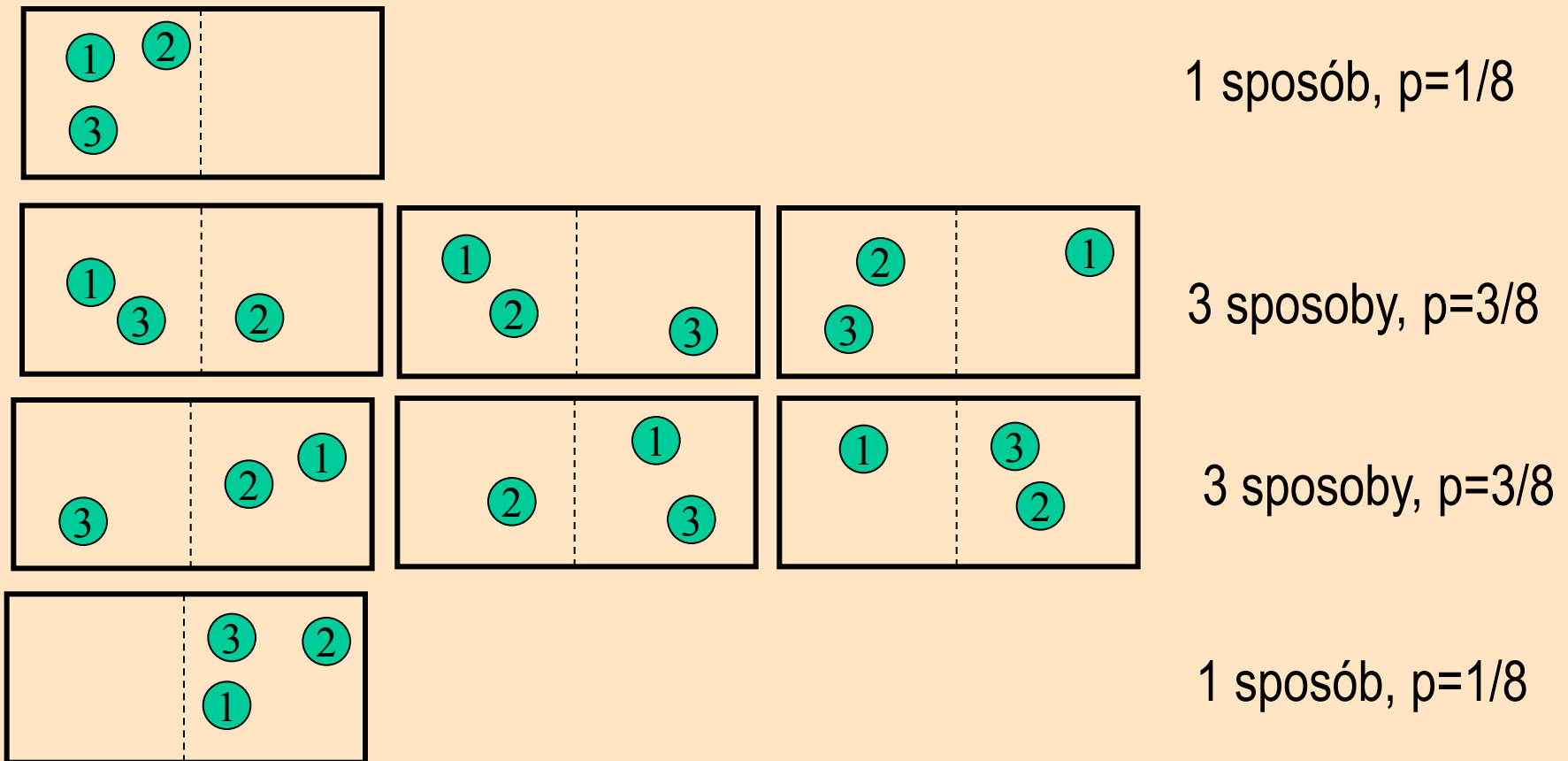
II zasada termodynamiki

Naturalny (samorzutny) kierunek zachodzenia procesów termodynamicznych jest taki, że suma entropii układu i otoczenia rośnie

Statystyczna interpretacja entropia

Entropia jest miarą nieuporządkowania

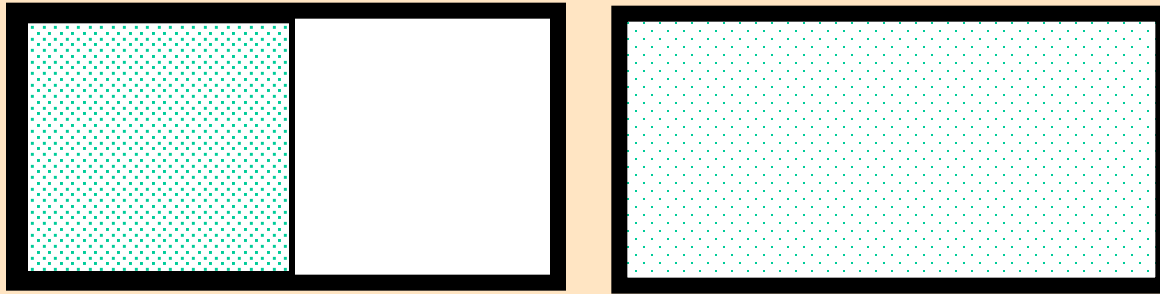
Uporządkowanie - liczba stanów mikroskopowych realizujących dany stan makroskopowy.



Całkowita liczba sposobów = 2^N

Prawdopodobieństwo, że wszystkie cząstki w jednej połowie = $1/2^N$

Ogólniej:



$$\Omega_1 = \frac{V}{V_0}$$

$$\Omega_N = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N$$

Statystyczna definicja entropii

$$S = k_B \ln \Omega$$

Ω – prawdopodobieństwo z jakim może zostać zrealizowany dany stan układu

Dla swobodnego rozprężania z $V_0/2$ do V_0 :

$$\Delta S = k_B \ln \Omega(V_0) - k_B \ln \Omega(V)$$

$$\Delta S = k_B \ln 1 - k_B \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^N = k_B N \ln 2 = nR \ln 2$$