

Hipoteza stanów odpowiednich.

Dokonyjemy następującej transformacji:

$$V, p, T \rightarrow \omega = \frac{V}{V_k}, \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k} \quad (1)$$

Nowe zmienne ω, π, τ nazywają się **zmiennymi zredukowanymi**.

Równanie van der Waalsa dla 1 mola gazu można w tych zmiennych zapisać następująco:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau \quad (2)$$

Jest to tzw. zredukowane równanie van der Waalsa.

Przekształcając wzory (1) możemy wyrazić T, p, V jako funkcje nowych zmiennych ω, π, τ oraz a i b :

$$T = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \tau, \quad p = \frac{a}{27b^2} \pi, \quad V = 3\omega b$$

W równaniu (2) nie ma jawnej zależności od współczynników a i b , charakterystycznych dla danej substancji. **Ponieważ zmienne ω, π, τ nie są niezależnymi funkcjami dwóch parametrów a i b , zatem można postawić następującą hipotezę:**

Jeżeli dwie substancje mają jednakowe wartości dwóch spośród trzech parametrów zredukowanych π, τ, ω , to wartości trzeciego parametru zredukowanego będą także jednakowe

Definicja Substancje podobne termodynamicznie są to substancje spełniające hipotezę stanów odpowiednich.

Inne równania stanu.

równanie Dieteriego $p = \frac{RT}{(V-b)} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$

równanie Berthelota $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V-b) = RT$

równanie Clausiusa $\left(p + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V-b) = RT$

Energia wewnętrzna, praca, ciepło.

Energia wewnętrzna:

Przez U oznaczamy energię wewnętrzną układu – jest to jedna z funkcji stanu.

Dla gazu doskonałego energia wewnętrzna będzie równa całkowitej energii kinetycznej molekuł:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$U = \sum_{i=1}^N E_{kin} = N \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

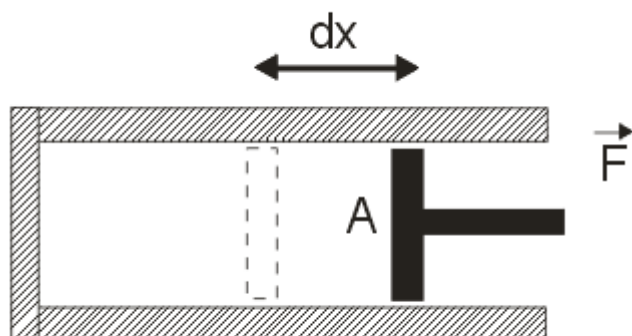
Dla gazu rzeczywistego na całkowitą energię wewnętrzną składają się:

$$U = \left\{ \begin{array}{l} E_{kin} - \text{energia kinetyczna ruchu cieplnego cząsteczek,} \\ E_{kin}^{wew} - \text{energia związana z wewnętrznymi stopniami swobody (np. rotacja),} \\ E_{pot} - \text{energia potencjalna związana z oddziaływaniem cząstek,} \end{array} \right.$$

oraz inne rodzaje energii, nawet te jeszcze nie odkryte. Dlatego nie potrafimy określić całkowitej energii wewnętrznej gazu, a jedynie jej zmiany.

Praca:

Rozważmy gaz w naczyniu o adiabatycznych ściankach, zamknięty z jednej strony ruchomym tłokiem:



A – powierzchnia tłoka
 p – ciśnienie gazu

$F = pA$ – siła wywierana przez gaz na tłok

Przy przesunięciu tłoka o dx , układ wykona pracę:

$$dW_{ukl} = \vec{F}_{wew} \cdot d\vec{x} = Fdx = pAdx = pdV$$

Jeśli założymy, że proces przesuwania tłoka jest kwazistatyczny, wówczas:

$$\vec{F}_{zew} = -\vec{F}_{wew}$$
$$dW_{zew} = -\vec{F}_{wew} \cdot d\vec{x} = -pdV$$

gdzie dW_{zew} jest pracą sił zewnętrznych.

Jeśli $dV > 0$ (gaz zwiększył swoją objętość), wtedy:

$$dW_{zew} < 0, \quad dW_{ukl} > 0$$

a gdy $dV < 0$ (gaz został sprężony), to

$$dW_{zew} > 0, \quad dW_{ukl} < 0$$

Praca wykonana przez układ, odpowiadająca skończonemu przyrostowi ΔV (praca objętościowa), jest równa:

$$W_{ukl} = \int_{v_1}^{v_2} pdV$$

Inne przykłady, w których wykonywana jest praca:

$dW_{zew} = \sigma dA$ - praca przy powiększaniu powierzchni cieczy o dA
gdzie σ to napięcie powierzchniowe,

$dW_{zew} = \vec{E} \cdot d\vec{P}$ - praca przy powiększaniu polaryzacji układu,

$dW_{zew} = \vec{B} \cdot d\vec{J}$, \vec{J} - wektor namagnesowania.

Ogólnie można napisać:

$$dW_{zew} = X \cdot da$$

gdzie:

X - parametr intensywny (uogólniona siła),

a - parametr ekstensywny.

Możemy także rozważać pracę związaną z dodawaniem cząstek do układu termodynamicznego :

$$dW = \mu dN$$

gdzie dN to przyrost ilości cząstek a μ to **potencjał chemiczny**. Jest to analogiczne do problemu dodawania ładunku dq do układu obdarzonego ładunkiem:

$$dW = \phi dq,$$

gdzie ϕ - potencjał elektryczny, dq – dodawany ładunek.

Systematyka form różniczkowych.

$\delta F = \sum_{i=1}^N X_i(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_k) dx_i$ - ogólna postać formy różniczkowej,

Całka z formy różniczkowej:

$$\int_C \sum X_i dx_i$$

jest nieokreślona, jeśli y_i nie są wyrażone przez parametry x_i .

Formę postaci: $dF = \sum_{i=1}^N X_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$, nazywamy **formą Pfaffa**.

Taką formę można scałkować po danej drodze, lecz na ogół wartość całki zależy od drogi całkowania.

Forma Pfaffa jest różniczką zupełną dF , jeśli:

$$\forall i, k : \frac{\partial X_i}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i}$$

Całka z formy będącej różniczką zupełną nie zależy od drogi całkowania. W szczególności dla drogi zamkniętej C :

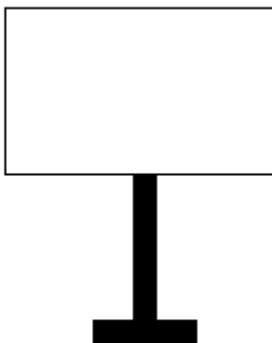
$$\oint_C \sum X_i dx_i = 0$$

Funkcję $f(x_1, \dots, x_N)$ nazywamy czynnikiem całkującym formy różniczkowej, jeśli

$\sum_i f X_i dx_i$ jest różniczką zupełną.

Jeśli objętość układu pozostaje stała, wówczas praca objętościowa $dW=0$.

V=const



dW = 0

Do układu można dostarczać energię nie tylko wykonując na nim pracę, ale także dostarczając do układu ciepło.