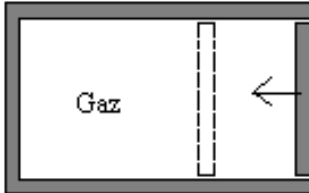


I zasada termodynamiki.

Jest to zasada zachowania energii w termodynamice - równoważność pracy i ciepła.
Rozważmy proces adiabatyczny sprężania gazu od V_1 do V_2 :



$$\int_{V_1}^{V_2} dW_{zew,ad} = U_2 - U_1 \quad - \text{wykonanie pracy powoduje przyrost energii wewnętrznej układu.}$$

We wzorze tym U_1 jest początkową energią wewnętrzną gazu a U_2 jego energią końcową.

Jeśli uwzględnimy, że energię możemy dostarczać zarówno w postaci ciepła jak i pracy, możemy napisać:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = \Delta W_{zew} + \Delta Q_{zew} \quad (1)$$

gdzie ΔW_{zew} jest pracą wykonaną nad gazem przez siły zewnętrzne a ΔQ_{zew} ciepłem dostarczonym do gazu. Jeśli proces przebiega odwracalnie to od postaci całkowitej równania można przejść do postaci różniczkowej

$$\boxed{dU = dW_{zew} + dQ_{zew}} \quad (2)$$

I zasada termodynamiki (zapis Clausiusa):

Jeśli pracę objętościową wyszczególnimy to można zapisać:

$$dU = dQ_{zew} - pdV + \sum_i X_i da_i$$

Symbol d używamy na oznaczenie formy Pfaffa, co zaznaczamy zazwyczaj przez „d” kreślone.

Ciepło właściwe

Z doświadczenia wiemy, że na ogrzanie ciała od temperatury T_1 do T_2 potrzeba proporcjonalnej do jego masy ilości ciepła:

$$\Delta Q \sim m(T_2 - T_1)$$

$$\Delta Q = cm\Delta T$$

Wielkość c określoną następująco:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

nazywamy **ciepłem właściwym**.

Ilość dostarczonego ciepła, potrzebnego na zmianę temperatury ciała o ΔT , zależy również od warunków w jakich ten proces następuje:

$$c_X = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_X = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_X$$

gdzie X charakteryzuje typ przemiany - przemiana izobaryczna ($X=p$) lub izochoryczna ($X=V$).

Dalej będziemy zajmowali się ciepłem potrzebnym na ogrzanie 1 mola substancji o 1 stopień. Oznaczmy je przez „ C ” a jego wymiarem będzie:

$$[C] = \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$$

Przykłady :

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad - \text{ciepło właściwe przy stałej objętości,}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad - \text{ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu.}$$

Istnieje ogólny związek pomiędzy C_V i C_p dla dowolnej substancji i w dowolnym stanie skupienia. Rozważmy energię wewnętrzną substancji jako funkcję $U(T, V)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3)$$

Z I zasady termodynamiki mamy:

$$dQ_{zew} = dU + pdV \quad (4)$$

Wstawiając (3) do (4) dostajemy:

$$dQ_{zew} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV$$

Jeśli $dV = 0$, to:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Mamy więc :

$$dQ_{zew} = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad /: dT \text{ przy } p = \text{const}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Ale lewa strona powyższego równania to po prostu C_p , stąd:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Związek ten można uogólnić :

$$C_X - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X$$

Dla gazu doskonałego jego energia nie zależy od objętości:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

a stąd wynika **równanie Mayera** :

$C_p - C_V = R$

Dla gazu van der Waalsa energia wewnętrzna $U = U(T, V)$ zależy od temperatury i od objętości. W tym wypadku dostajemy przybliżoną zależność:

$$C_p - C_V \approx R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right) \text{ dla } b \ll V$$

Dla gazu doskonałego wartości C_v i C_p wynoszą:

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12,47 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$C_p = \frac{5}{2} R = 20,97 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Równanie Mayera dobrze opisuje gazy szlachetne (jednoatomowe) a znacznie gorzej substancje, które tworzą wieloatomowe cząsteczki.

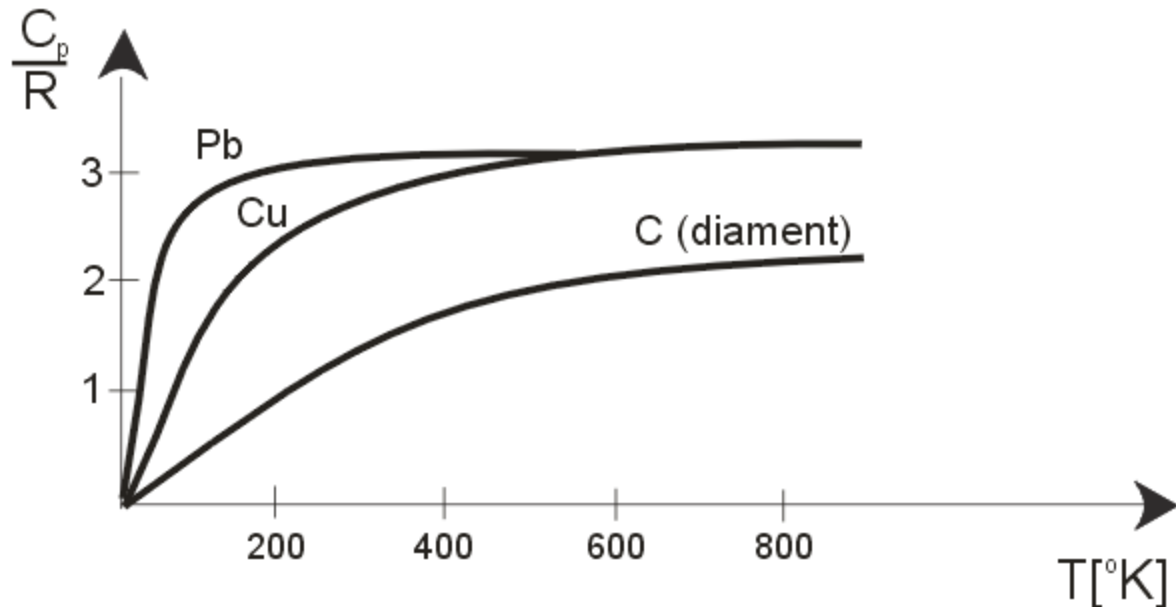
Tabela przedstawia wartości C_p dla gazów rzeczywistych ($T=25^{\circ}\text{C}$, $p=p_0$).

Gaz	$C_p \left[\frac{J}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	$\frac{C_p}{R}$
Ar	20,79	2,5
Ne	20,79	2,5
N ₂	29,12	3,5
O ₂	29,36	3,53
H ₂	29,83	3,59
NH ₃ (amoniak)	35,67	4,29
C ₆ H ₆ (benzen)	81,73	9,83

Teoria ciepła właściwego (Zajmuje się tym fizyka ciała stałego).

- wiele wewnętrznych stopni swobody dostępnych dla bardziej skomplikowanych cząstek. My będziemy zajmować się tym problemem w ramach fizyki statystycznej.

Zależność ciepła właściwego od temperatury:



Procesy izoparametryczne.

Idealizacja rzeczywiście przebiegających procesów oraz ich analiza jest pożyteczna dla zrozumienia rzeczywistych przemian.

- Proces izochoryczny ($V = \text{const}$):

$$dW_{\text{ukł}} = p dV = 0$$

$$dU = dQ_{\text{zew}} = dQ_{\text{zew}} \quad \text{jest różniczką zupełną}$$

$$dU = C_V dT$$

- Proces izobaryczny ($p = \text{const}$):

$$W_{\text{ukł}} = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

Ponieważ ciśnienie jest stałe ($dp = 0$), to możemy napisać:

$$dW_{\text{ukł}} = p dV = p dV + V dp = d(pV)_p$$

Z I zasady termodynamiki mamy :

$$(dQ_{\text{zew}})_p = dU + d(pV)_p = d(U + pV)_p = (dH)_p$$

gdzie wielkość $H = U + pV$ nazywamy **entalpią układu**.

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Entalpia jest funkcją stanu, której przyrost w procesie izobarycznym równa się ciepłu dostarczonemu do układu.

- Proces izotermiczny ($T = \text{const}$):

Z I zasady termodynamiki mamy :

$$dQ_{\text{zew}} = C_V dT + p dV$$

ale ponieważ temperatura jest stała, więc $dT = 0 \Rightarrow dU = 0$,

$$dQ_{zew} = pdV = dW_{uk}$$

Ciepło przekazane do układu zostaje zużyte na wykonanie pracy

Pracę dla procesu kwazistatycznego (dla gazu doskonałego, gdzie $pV=RT$) można policzyć :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad [\text{policzyć dla gazu van der Waalsa}]$$

- Proces adiabatyczny

- nie występuje wymiana ciepła między układem i otoczeniem

- jest to także proces izoparametryczny

$$dU = dW_{zew} = dW_{zew} = -dW_{uk}$$

Stąd dla gazu doskonałego:

$$C_V dT + pdV = 0, \quad dT = -\left(\frac{p}{C_V}\right)dV$$

$$\Downarrow \quad p = \frac{RT}{V} \quad - \text{gaz się rozszerza } (V\uparrow, T\downarrow)$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Po scałkowaniu mamy: $\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = const$

Z równania Mayera:

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\Downarrow \\ \ln TV^{\gamma-1} = const \Rightarrow TV^{\gamma-1} = const$$

Korzystając ze związku: $T = \frac{pV}{R}$, dostajemy równanie adiabaty – równanie

Poissona:

$$pV^\gamma = const$$

II zasada termodynamiki

I zasada termodynamiki nie daje wskazówek co do kierunku przebiegu procesów termodynamicznych. Rudolf Clausius tak sformułował II zasadę termodynamiki:

Nieвозмоżliwy jest samorzutny przepływ ciepła od ciała mniej nagrzanego do ciała gorętszego.

Wymuszony przepływ jest możliwy – maszyny chłodnicze

Ta sama zasada w sformułowaniu Kelvina:

Nieвозмоżliwe jest otrzymywanie pracy mechanicznej z jakiegokolwiek układu materialnego przez oziębienie go poniżej temperatury najzimniejszego z otaczających obiektów.

Sformułowanie Ostwalda (1901) :

Nieвозмоżliwe jest uzyskanie perpetuum mobile II rodzaju.