

Termodynamika – Część 3

Formy różniczkowe w termodynamice

Praca i ciepło

Pierwsza zasada termodynamiki

Pojemność cieplna i ciepło właściwe

Ciepło właściwe gazów doskonałych

Ciepło właściwe ciała stałego

Formy różniczkowe w termodynamice

W procesach równowagowych (kwazistatycznych) infinytezymalna zmiana wielkości termodynamicznej wyraża się przez liniową formę różniczkową, nazywaną formą Pfaffa:

$$\delta F = \sum_{i=1}^n X_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$$

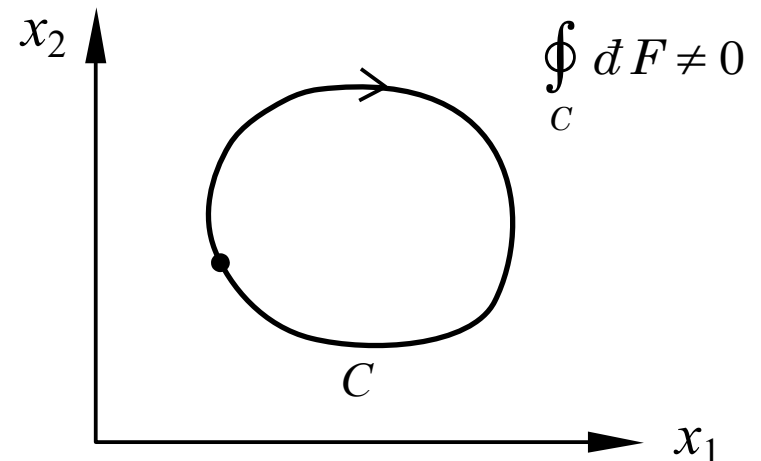
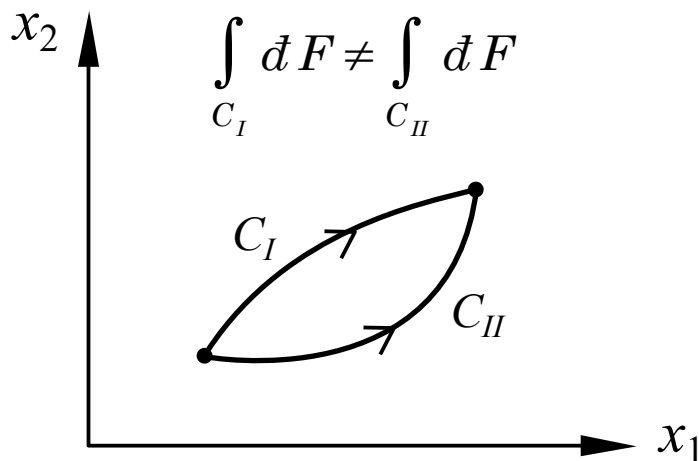
gdzie $X_i(x_1, \dots, x_n)$ – są funkcjami parametrów układu x_i
 dx_i – są różniczkami parametrów układu.

Zmiana wielkości F w procesie kwazistatycznym jest równa całce krzywoliniowej:

$$\Delta F = \int_C \delta F = \int_C \sum_i X_i dx_i$$

gdzie C jest drogą (w przestrzeni x_1, \dots, x_n), po której przebiega proces.

Wartość tej całki zależy na ogół od drogi przejścia pomiędzy danym stanem początkowym i końcowym.



Forma Pfaffa może być **różniczką zupełną**:

$$dF = \sum_{i=1}^n X_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$$

Warunkiem (koniecznym i wystarczającym) tego jest, aby dla każdej pary wskaźników i, k spełnione były równania (kryterium Eulera):

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i}$$

Różniczka zupełna wyraża nieskończenie mały przyrost pewnej funkcji $F(x_1, \dots, x_n)$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n$$

Funkcje X_i są pochodnymi cząstkowymi funkcji F

$$X_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}$$

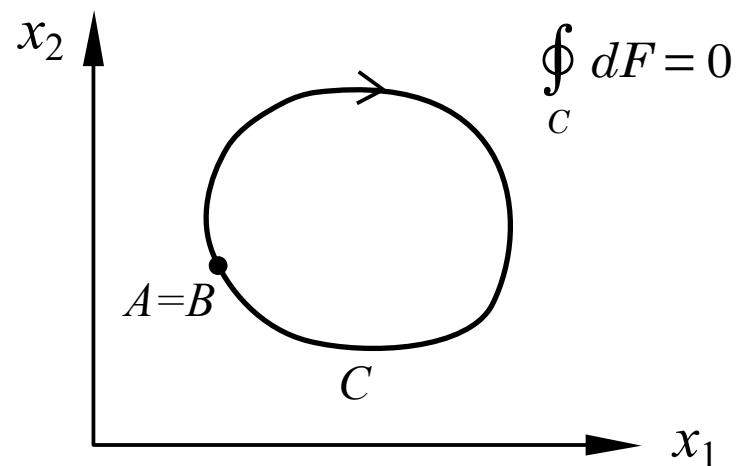
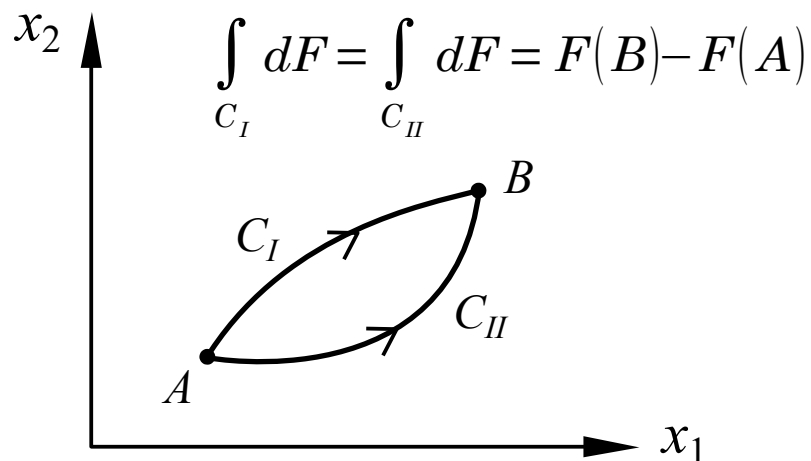
Kryterium Eulera wynika z równości:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial F}{\partial x_k}$$

Wartość całki krzywoliniowej z różniczki zupełnej jest równa różnicy wartości funkcji różniczkowanej w stanie końcowym (B) i stanie początkowym (A):

$$\Delta F = \int_C dF = F(B) - F(A).$$

Nie zależy ona od wyboru drogi całkowania pomiędzy punktami A i B .



Funkcja $F(x_1, \dots, x_n)$ zależy wyłącznie od stanu w jakim znajduje się układ, a zatem jest funkcją stanu.

Niektóre spośród form różniczkowych nie będących różniczką zupełną posiadają tzw. czynnik całkujący. Czynnikiem całkującym jest taka funkcja G , że jeżeli pomnożymy przez nią daną formę różniczkową dF , to uzyskamy różniczkę zupełną pewnej funkcji U :

$$G(x_1, \dots, x_n) dF = G(x_1, \dots, x_n) \sum_{i=1}^n X_i(x_1, \dots, x_n) dx_i = dU(x_1, \dots, x_n).$$

Każda forma różniczkowa dwóch zmiennych ($n = 2$) posiada czynnik całkujący. Korzystając z kryterium Eulera można pokazać, że spełnia on równanie:

$$X_2 \frac{\partial \ln G}{\partial x_1} - X_1 \frac{\partial \ln G}{\partial x_2} = \frac{\partial X_1}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \quad (\text{ćwiczenia}).$$

Energia wewnętrzna

Energię wewnętrzną U układu, definiujemy jako sumę całkowitej energii kinetycznej składników układu i całkowitej energii potencjalnej ich wzajemnego oddziaływania. Energię kinetyczną obliczamy w układzie środka masy układu.

Energia wewnętrzna ma w pełni określoną wartość dla każdego stanu układu, a zatem jest funkcją stanu i jej elementarna (infinitesimalna) zmiana wyraża się różniczką zupełną dU .

Jeśli pominiemy oddziaływania długozasięgowe (grawitacyjne lub kulombowskie) oraz efekty powierzchniowe, to energia wewnętrzna układu jednorodnego jest proporcjonalna do jego masy, czyli jest wielkością ekstensywną.

W przypadku gazu doskonałego, przy braku oddziaływań pomiędzy cząstkami, energia wewnętrzna jest równa całkowitej energii kinetycznej punktowych cząstek. Stosując metody fizyki statystycznej można pokazać, że średnia energia kinetyczna cząstki jest równa

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k T$$

gdzie k jest stałą Boltzmanna.

Zatem energia wewnętrzna gazu doskonałego wynosi

$$U = n N_A \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} n N_A k T = \frac{3}{2} n R T.$$

Przy $n = \text{const}$ zależy ona wyłącznie od temperatury. Nie zależy od objętości gazu, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$.

Jest to zgodne z wynikiem doświadczenia Joule'a pokazującym, że przy adiabatycznym rozprężaniu gazu doskonałego do próżni, temperatura gazu nie ulega zmianie.

Praca makroskopowa

Elementarna praca makroskopowa, czyli praca, którą należy wykonać nad układem aby uzyskać infinitezymalną zmianę jego parametrów, jest określona formą różniczkową

$$W_{el} = \sum_i f_i dx_i$$

gdzie współczynniki f_i zależą na ogół nie tylko od parametrów układu x_i .

W procesach kwazistatycznych elementarna praca wyrażona jest formą Pfaffa

$$dW = \sum_i f_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$$

gdzie f_i są funkcjami parametrów układu.

Wielkość f_i jest uogólnioną siłą (parametr intensywny) odpowiadającą współrzędną uogólnioną x_i (parametr ekstensywny).

Przyjmujemy konwencję, że praca wykonana na układzie ma znak dodatni. Na przykład, przy sprężaniu gazu siły zewnętrzne wykonują pracę na układzie, a zatem $dW > 0$. Przy rozprężaniu gazu $dW < 0$ (pracę wykonuje układ).

Praca objętościowa

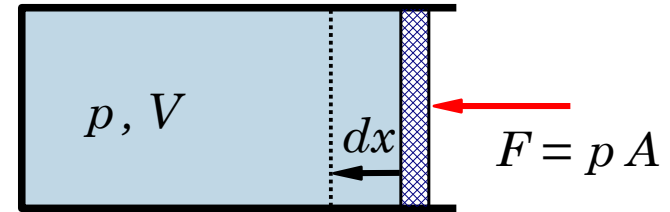
W procesie kwazistatycznym elementarna praca związana ze zmianą objętości układu wynosi

$$\delta W = -p dV.$$

Przy zmianie objętości od V_1 do V_2 wykonywana jest praca

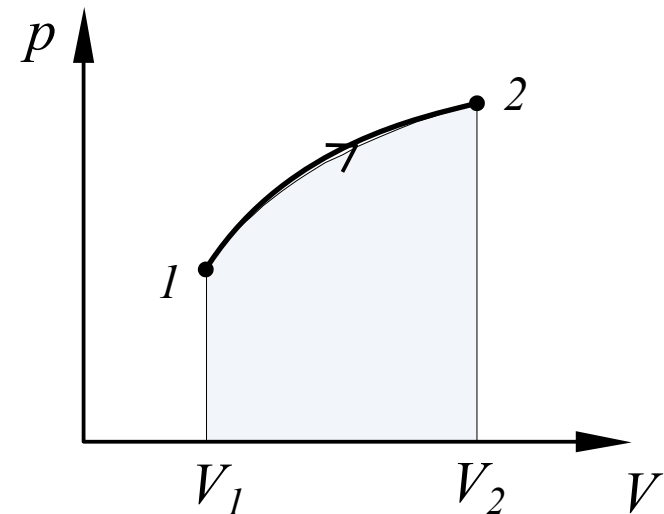
$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV.$$

Zależy ona od drogi przejścia od danego stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2, określonej przez postać funkcji $p(V)$.



A – powierzchnia tłoka

$$\delta W = F dx = p A dx = -p dV$$



$$\text{Pole powierzchni} = |\Delta W|$$

Praca nieobjętościowa

Przy zwiększaniu powierzchni cieczy o dA siły zewnętrzne wykonują pracę

$$dW = \sigma dA$$

gdzie σ jest napięciem powierzchniowym.

Elementarna praca, którą wykonuje zewnętrzne pole elektryczne E przy polaryzacji dielektryka wynosi

$$dW = \vec{E} \cdot d\vec{P}$$

gdzie \vec{P} jest wektorem polaryzacji dielektryka.

Podczas namagnesowania magnetyka umieszczonego w polu magnetycznym B

$$dW = \vec{B} \cdot d\vec{M}$$

gdzie \vec{M} jest polaryzacją magnetyczną.

Pierwsza zasada termodynamiki

Jest to zasada zachowania energii w układach termodynamicznych.

Postuluje ona istnienie funkcji stanu, nazywanej energią wewnętrzną (U), która jest wielkością ekstensywną, a jej różniczka zupełna równa jest elementarnej pracy makroskopowej wykonanej na układzie zamkniętym adiabatycznie:

$$dU = (W_{el})_{ad}.$$

Jeżeli proces nie przebiega adiabatycznie to powyższa równość nie jest spełniona. Aby spełniona była zasada zachowania energii musi istnieć inny niż praca sposób przekazywania energii do układu zamkniętego

$$dU - W_{el} = Q_{el}.$$

Wielkość Q nazywamy ciepłem, a powyższy wzór jest jego definicją.

Ciepło

Ciepło oznacza energię przekazywaną do zamkniętego układu termodynamicznego w sposób inny niż praca makroskopowa.

Ciepło jest to energia przekazywana przez granicę danego układu do innego układu (lub otoczenia) na skutek różnicy temperatur pomiędzy nimi.

Elementarne ciepło przekazywane do układu Q_{el} wyraża się w procesach kwazistatycznych przez formę Pfaffa:

$$Q_{el} = dQ$$

Podobnie jak dla pracy, stosujemy konwencję znaków:

$Q_{el} > 0$ układ pobiera ciepło z otoczenia

$Q_{el} < 0$ układ oddaje ciepło do otoczenia.

Jednostkami pracy i ciepła są jednostki energii ([J] w układzie SI).

W przypadku ciepła używaną jeszcze jednostką jest kaloria: $1 \text{ [cal]} = 4.1868 \text{ [J]}$.

Sposoby przekazu ciepła

- **Przewodzenie ciepła**

Przekazywanie energii w postaci ciepła odbywa się w skali atomowej, w wyniku zderzeń pomiędzy cząstkami z układów będących we wzajemnym kontakcie termicznym.

Jest to transfer energii z substancji o bardziej energetycznych cząsteczkach (wyższej temperaturze) do substancji sąsiednich o mniej energetycznych cząsteczkach w wyniku oddziaływań między cząstkami. Przewodnictwo może mieć miejsce w ciałach stałych, cieczach lub gazach.

W gazach i cieczach, przewodzenie jest spowodowane zderzeniami cząsteczek podczas ich ruchu. W ciałach stałych związane jest z drganiami cząsteczek w sieciach oraz transportem energii przez wolne elektrony.

- **Konwekcja**

Przenoszenie energii w cieczach i gazach nie na skutek ruchu pojedynczych cząsteczek, a w wyniku ruchu makroskopowych ilości substancji (ruchu kolektywnego/strumienia cząstek).

- **Promieniowanie**

Przekaz energii za pośrednictwem fal elektromagnetycznych (fotonów). Przykładem jest ogrzewanie Ziemi przez Słońce.

Pierwsza zasada termodynamiki – procesy kwazistatyczne

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, dla układu zamkniętego

$$dU = Q_{el} + W_{el}.$$

W szczególności, dla układu izolowanego $dU = 0$, czyli energia wewnętrzna nie zmienia się.

W procesach kwazistatycznych

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q + \delta W \\dU &= \delta Q - p dV + \delta \bar{W}\end{aligned}$$

gdzie \bar{W} oznacza pracę nieobjętościową.

Ponieważ praca elementarna nie jest różniczką zupełną, nie jest nią również ciepło elementarne.

Jeżeli nie zaznaczymy inaczej, w dalszych rozważaniach zajmować się będziemy procesami kwazistatycznymi w układach zamkniętych przy braku pracy nieobjętościowej, dla których

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Entalpia

Entalpia, którą oznaczamy przez H , jest funkcją stanu zdefiniowaną jako

$$H = U + pV .$$

Podobnie jak energia wewnętrzna U jest ona wielkością ekstensywną.

W postaci różniczkowej

$$\begin{aligned}dH &= dU + d(pV) \\dH &= dU + p dV + V dp .\end{aligned}$$

Pierwsza zasada termodynamiki

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q - p dV \\dH &= \delta Q + V dp .\end{aligned}$$

Pojemność cieplna i ciepło właściwe

Miarą pojemności cieplnej jest ilość ciepła potrzebna do zwiększenia temperatury ciała o jeden kelwin. Pojemność cieplna jest wielkością ekstensywną.

Pojemność cieplną substancji o jednostkowej masie nazywamy **ciepłem właściwym**.

Pojemność cieplna jednego mola substancji nazywana jest **molowym ciepłem właściwym**.

Pojemność cieplna zależy od temperatury oraz od warunków, w jakich dostarczane jest ciepło. Dlatego jej precyzyjna definicja powinna mieć postać różniczkową ze specyfikacją sposobu dostarczania ciepła.

Pojemność cieplną przy stałych parametrach x definiujemy następująco

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x.$$

Definicja ta ma sens gdy elementarne ciepło przy stałym x jest różniczką zupełną.

W przeciwnym razie ilość ciepła potrzebna do ogrzania układu o dT zależałaby od drogi po jakiej przebiega proces i definicja byłaby niejednoznaczna. Inaczej mówiąc, wymagamy aby pojemność cieplna była funkcją stanu.

Pojemności cieplne przy stałej objętości i stałym ciśnieniu

Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki można łatwo pokazać, że elementarne ciepło jest różniczką zupełną gdy objętość układu jest stała lub gdy ciśnienie jest stałe. Możemy więc jednoznacznie zdefiniować pojemność cieplną przy stałej objętości oraz pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu.

Jeżeli $V = \text{const}$, czyli $dV = 0$ to

$$\delta Q = dU + p dV = dU$$

a zatem pojemność cieplna przy stałej objętości zdefiniowana jest wzorem

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

Dla $p = \text{const}$, czyli $dp = 0$ otrzymujemy

$$\delta Q = dH - V dp = dH$$

czyli pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu jest określona jako

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

Związek pomiędzy pojemnościami cieplnymi

Rozważamy układ charakteryzowany przez parametry p , V , T . Są one związane ze sobą przez równanie stanu, a zatem tylko dwa z nich są zmiennymi niezależnymi. Wybierając jako parametry niezależne V , T możemy energię wewnętrzną zapisać jako

$$U = U(T, V), \text{ a jej różniczkę zupełną } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.$$

Uwzględniając definicję pojemności cieplnej przy stałej objętości

$$\delta Q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.$$

Pojemność cieplną przy stałym parametrze x możemy wyrazić jako

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x.$$

Jeśli wybierzemy jako parametr stały ciśnienie to

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

Związek pomiędzy C_p i C_V dla gazu doskonałego

Ogólnie

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

Energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od objętości (przy $T = const$) czyli

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

Z równania stanu

$$V = \frac{nRT}{p}$$
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}.$$

W rezultacie

$$C_p = C_V + nR.$$

Powyższy związek nazywa się równaniem Mayera.

Klasyczna teoria ciepła właściwego

Klasyczna teoria ciepła właściwego opiera się na zasadzie ekwipartycji energii (Boltzmann).

Zasada ekwipartycji energii głosi, że średnia energia *kinetyczna* przypadająca na jeden stopień swobody układu, znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej, wynosi $kT/2$.

Średnia energia przypadająca na jeden stopień swobody oscylacji (jednowymiarowy oscylator harmoniczny) wynosi kT , ponieważ jest sumą średniej energii kinetycznej ($kT/2$) i średniej energii potencjalnej ($kT/2$).

Zasadę ekwipartycji energii formułuje się też tak, że na każdy stopień swobody ruchu postępowego oraz obrotowego przypada średnia energia $kT/2$, a na każdy stopień swobody oscylacji (drgań) energia kT .

Zasadę ekwipartycji energii można wyprowadzić w ramach klasycznej fizyki statystycznej: jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi, to każdy niezależny wyraz we wzorze na energię (hamiltonian) zawierający kwadrat pędu lub współrzędnej ma tę samą średnią równą $kT/2$.

Ciepło właściwe gazu doskonałego

Rozważamy gaz doskonały (brak oddziaływania pomiędzy punktowymi cząstkami) znajdujący się w stanie równowagi termodynamicznej, dla którego równanie stanu ma postać $pV = nRT$.

Punktowa cząstka posiada trzy stopnie swobody ruchu postępowego. Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii, średnia energia cząstki wynosi $3/2 kT$, a zatem energia wewnętrzna jednego mola gazu

$$U_m = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT.$$

Molowe ciepło właściwe

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R, \quad C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{5}{2} R, \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

Powyższe wartości bardzo dobrze zgadzają się z danymi doświadczalnymi dla gazów jednoatomowych (np. gazy szlachetne, pary metali) w warunkach zbliżonych do normalnych.

Gaz	$C_{p,m}/R$
Ar	2.50
Ne	2.50
N ₂	3.50
O ₂	3.53
H ₂	3.59
Para H ₂ O (100°C)	4.37
Amoniak	4.29
Benzen	9.83

Ciśnienie atmosferyczne,
temperatura 25°C.

Ciepło właściwe gazu dwuatomowego

W najprostszym modelu gazu dwuatomowego, cząsteczkę traktujemy jako dwie związane ze sobą masy punktowe. Podobnie jak dla gazu doskonałego przyjmujemy, że cząsteczki gazu nie oddziałują między sobą. Taki gaz nazywany jest niekiedy gazem doskonałym dwuatomowym.

Cząsteczka dwuatomowa może poruszać się jako całość ruchem postępowym (3 stopnie swobody), wykonywać obrót (2 stopnie swobody) oraz oscylacje wzdłuż linii łączącej atomy. Zatem jej średnia energia całkowita wynosi

$$\langle E \rangle = 3 \frac{1}{2} kT + 2 \frac{1}{2} kT + kT = \frac{7}{2} kT$$

i otrzymujemy

$$U_m = \frac{7}{2} RT$$

$$C_{V,m} = \frac{7}{2} R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{9}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

Ciepło właściwe gazu dwuatomowego

Eksperymentalne wartości ciepła właściwego gazów dwuatomowych są na ogół mniejsze niż przewidywana wartość $C_{V,m} = 7/2 R$ i zależą od temperatury. Na przykład, dla wodoru H_2 w niskiej temperaturze (rzędu 50 K) $C_{V,m}$ wynosi $3/2 R$, w temperaturze pokojowej $5/2 R$, a w bardzo wysokiej temperaturze ($\sim 10^4$ K) staje się równe $7/2 R$. W niskich temperaturach cząsteczka zachowuje się jak cząstka punktowa (3 stopnie swobody ruchu postępowego). Powyżej temperatury charakterystycznej dla ruchu obrotowego T_{obr} , cząsteczka może wykonywać dodatkowo ruch obrotowy (+2 stopnie), a w bardzo wysokich temperaturach $T > T_{osc}$ dochodzą jeszcze oscylacje atomów. Efekt „wyłączania” poszczególnych stopni swobody cząsteczki przy malejącej temperaturze znajduje wyjaśnienie w fizyce kwantowej.

Energie ruchów obrotowego i drgającego są skwantowane (widmo dyskretne):

- dla ruchu obrotowego

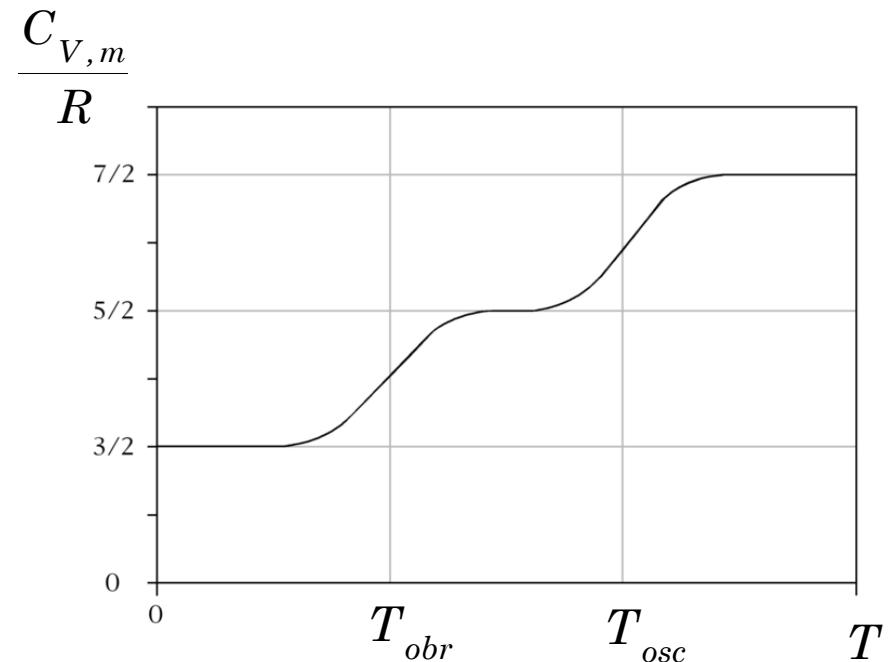
$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2 \dots \quad \Rightarrow \quad T_{obr} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

Temperatura rotacji

- dla oscylacji

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad \Rightarrow \quad T_{osc} = \hbar\omega/k$$

Temperatura oscylacji



Energia rotacji

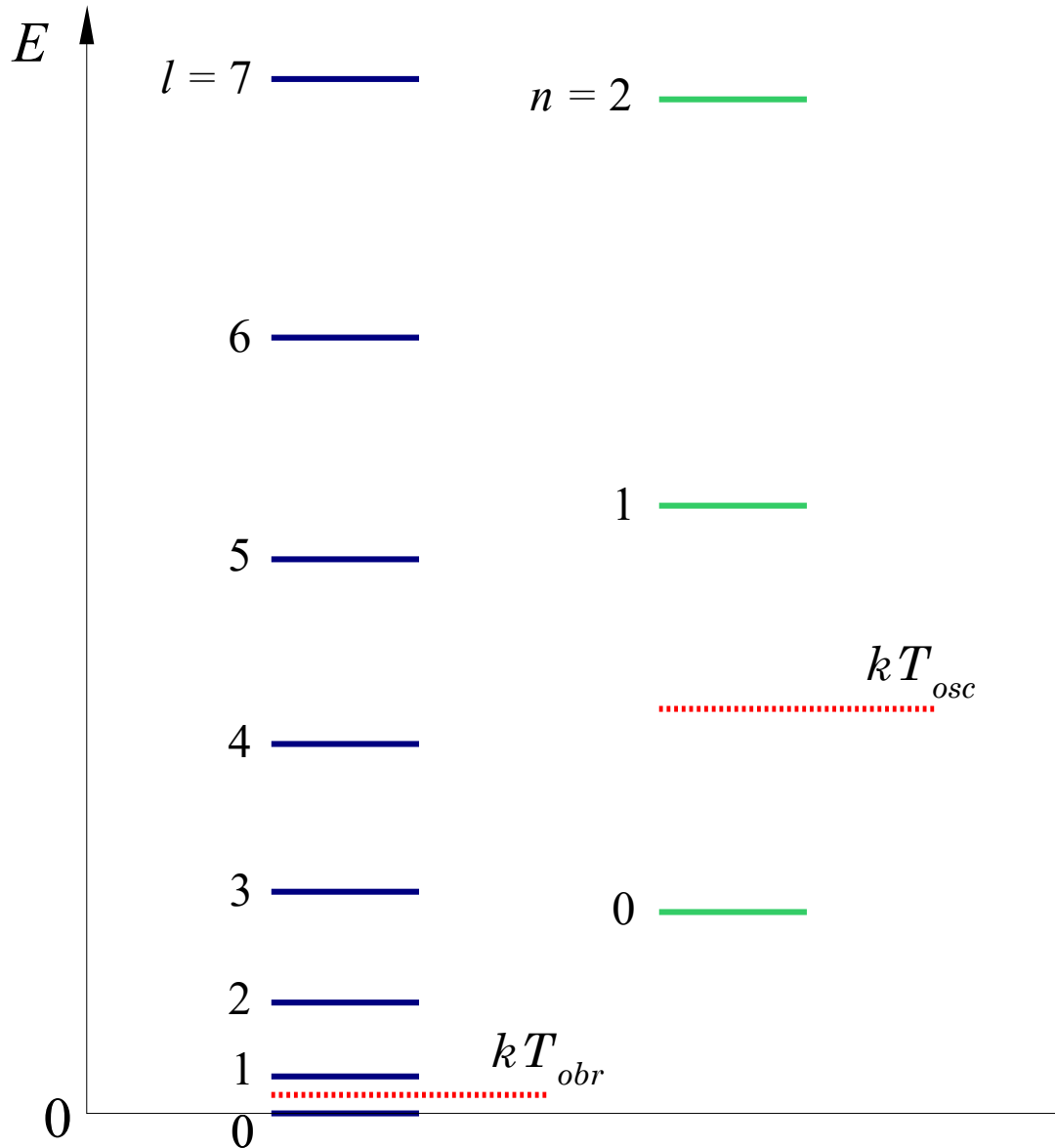
$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

Energia oscylacji

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Prawdopodobieństwo
(rozkład Boltzmann)

$$P(E_i) \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$



Gaz	T_{obr} [K]	T_{osc} [K]
N ₂	2.86	3340
O ₂	2.09	2260
H ₂	85.5	6140

Ciepło właściwe gazów wieloatomowych

Ogólnie, cząsteczka składająca się z N atomów posiada $3N$ stopni swobody, ponieważ każdy atom wnosi wkład 3 stopni swobody. Spośród wszystkich $3N$ stopni swobody, 3 stopnie przypadają na ruch postępowy cząsteczki (ruch środka masy), a pozostałe $3N-3$ stopni na rotację i oscylacje.

Jeżeli cząsteczka jest liniowa, czyli gdy atomy są rozmieszczone na jednej prostej (np. cząsteczka dwuatomowa, CO_2 , N_2O) to na rotację przypadają 2 stopnie swobody, a na oscylacje $3N-5$ stopni. Średnia energia całkowita takiej cząsteczki wynosi zatem

$$\langle E \rangle = 3 \frac{1}{2} kT + 2 \frac{1}{2} kT + (3N - 5)kT = \frac{6N - 5}{2} kT \quad \Rightarrow \quad C_{V,m} = \frac{6N - 5}{2} R$$

W przypadku cząsteczki nieliniowej (np. H_2O , SO_2) na rotację przypadają 3 stopnie swobody, a na oscylacje $3N-6$ stopni. Otrzymujemy

$$\langle E \rangle = 3 \frac{1}{2} kT + 3 \frac{1}{2} kT + (3N - 6)kT = 3(N - 1) kT \quad \Rightarrow \quad C_{V,m} = 3(N - 1) R$$

Powyższe przewidywania odnoszą się do bardzo wysokich temperatur $T \gg T_{osc} \gg T_{obr}$.

Dla gazów doskonałych jednoatomowych i wieloatomowych (brak oddziaływań pomiędzy cząstkami) stosuje się to samo równanie stanu $pV = nRT$ oraz równanie Mayera $C_{p,m} = C_{V,m} + R$.

Ciepło właściwe ciał stałych

W ciałach stałych atomy oscylują wokół pewnych ustalonych w przestrzeni położeń równowagi. Każdy atom ma trzy oscylacyjne stopnie swobody. W klasycznym opisie, stosującym zasadę ekwipartycji energii, średnia energia atomu związana z tymi oscylacjami wynosi $3kT$, a zatem molowe ciepło właściwe jest równe

$$C_{V,m} = 3R.$$

Dla wielu ciał stałych w temperaturach pokojowych i wyższych, ciepło właściwe jest w przybliżeniu jednakowe, zgodnie z powyższym wzorem (prawo Dulonga-Petita). W zakresie niskich temperatur ciepło właściwe maleje wraz z obniżaniem się temperatury. Przyczyną tego są efekty kwantowe.

