

Wykład 1 i 2

Termodynamika klasyczna, gaz doskonały

dr hab. Agata Fronczak, prof. PW

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska

1 stycznia 2017

Plan prezentacji

- 1 Zasady termodynamiki
- 2 Podstawowe pojęcia termodynamiki
- 3 Klasyczny gaz doskonały
- 4 Entropia
- 5 Pytania kontrolne

Zasady termodynamiki

Zerowa zasada termodynamiki

Jeśli dwa układy są w stanie równowagi termodynamicznej z trzecim układem, wtedy są w równowadze również względem siebie. Istnieje wielkość termodynamiczna, zwana **temperaturą**, którą można się posłużyć by określić, czy układy są w stanie równowagi, czy nie.

Pierwsza zasada termodynamiki

Istnieje wielkość termodynamiczna charakteryzująca układ zwana **energią wewnętrzną**. W układach izolowanych i zamkniętych jest spełniona zasada zachowania energii wewnętrznej. Energię wewnętrzną można zmieniać np. poprzez dostarczenie ciepła do układu lub wykonując pracę nad układem.

Zasady termodynamiki cd.

Druga zasada termodynamiki

Istnieje wielkość termodynamiczna charakteryzująca układ w stanie równowagi zwana **entropią**. Jeśli układ jest izolowany i zamknięty, wtedy, w wyniku spontanicznych procesów termodynamicznych zachodzących w takim układzie, entropia *rośnie* lub pozostaje *stała* tj.

$$\Delta S \geq 0. \quad (1)$$

Oznacza to, że w stanie równowagi termodynamicznej entropia układu izolowanego osiąga *stałą maksymalną wartość*.

Trzecia zasada termodynamiki

W temperaturze zera bezwzględnego, entropia układu termodynamicznego ma najmniejszą możliwą wartość.

Podstawowe pojęcia (1)

Równowaga termodynamiczna

O układzie mówimy, że jest w *stanie równowagi termodynamicznej*, gdy jego stan nie zależy od czasu (tzn. gdy makroskopowe wielkości charakteryzujące układ nie zależą od czasu) i gdy w układzie nie ma strumieni (ukierunkowanych przepływów) energii i materii.

Parametry, zmienne i funkcje stanu

Parametrami stanu (odpowiednio: *zmiennymi* lub *funkcjami stanu*) układu termodynamicznego nazywamy wielkości makroskopowe, które wykorzystujemy do opisu układu, gdy jest on w *stanie równowagi*. Wtedy wielkości te są jednoznacznie określone. Przykładami takich zmiennych i funkcji są: liczba cząstek, temperatura T , ciśnienie p , objętość V , energia wewnętrzna $E = E(T, V, N)$, entropia $S = S(E, V, N)$ i.in.

Parametry, zmienne i funkcje procesu

Parametrami, zmiennymi lub funkcjami procesu termodynamicznego nazywamy wielkości, które charakteryzują procesy termodynamiczne. Przykładami takich funkcji są *ciepło* i *praca*, które nie są funkcjami stanu, ale zależą od procesów termodynamicznych.

Podstawowe pojęcia (2)

Zmienne intensywne i ekstensywne

Rozróżniamy dwa rodzaje parametrów (zmiennych lub funkcji) stanu układu termodynamicznego: *zmienne intensywne i ekstensywne*. Zmienne intensywne, np. T , p , $n = N/V$, nie zależą od wielkości układu termodynamicznego. Przykładem zmiennych ekstensywnych, które zależą od wielkości układu, są E i S .

Proces quasistatyczny (odwracalny)

Proces quasistatyczny (lub odwracalny) to taki proces termodynamiczny w wyniku którego stan układu zmienia się ze stanu a do b , ale dzieje się to bardzo powoli i w taki sposób, że podczas trwania procesu badany układ cały czas jest w stanie równowagi termodynamicznej. Mówiąc dokładniej, układ przechodzi przez różne stany równowagi, w których jego parametry i funkcje stanu są dobrze określone.

Podstawowe pojęcia (3)

Energia wewnętrzna

Energia wewnętrzna układu termodynamicznego, E , to suma energii kinetycznej drobin składających się na badany układ termodynamiczny oraz energii potencjalnej różnorodnych oddziaływań (np. grawitacyjnych, elektrostatycznych, magnetycznych) między tymi drobinami. Do energii wewnętrznej układu nie wlicza się energii kinetycznej układu traktowanego jako makroskopowa całość, ani też energii potencjalnej wynikającej z działania na układ sił zewnętrznych.

Praca i ciepło

W termodynamice, pod pojęciem *pracy*, ΔW , rozumiemy *transfer energii* wynikający z zastosowania siły zewnętrznej. Podobnie, pod pojęciem *przekazu ciepła*, ΔQ , rozumiemy zmianę energii wewnętrznej wynikającą z transferu energii kinetycznej drobin jednego ciała do drugiego poprzez ich powierzchnię.

Podstawowe wzory: zasada zachowania energii

Zasada zachowania energii

Pierwsza zasada termodynamiki może być zapisana w postaci równania:

$$dE = dQ + dW, \quad (2)$$

gdzie

dE oznacza zmianę energii wewnętrznej układu podczas pewnego procesu termodynamicznego,

dQ jest ciepłem dostarczonemu (lub odebranemu) układowi,

dW jest pracą wykonaną nad układem (lub przez układ) w czasie tego procesu

Podstawowe wzory: praca i ciepło

Praca objętościowa w procesie quasistatycznym

Gdy mamy do czynienia z quasistatycznym sprężaniem (lub rozprężaniem) gazu, wtedy *elementarna praca*, dW , jest równa:

$$dW = -pdV. \quad (3)$$

Ciepło w procesie quasistatycznym

W procesach quasistatycznych ^a:

$$dQ = \left(\frac{dS}{T} \right)_q, \quad (4)$$

gdzie dS jest *zmianą entropii układu*, zaś T oznacza temperaturę układu, która w procesie quasistatycznym jest równa temperaturze otoczenia.

^adolny indeks q w równ. (4) oznacza proces quasistatyczny;

Klasyczny gaz doskonały: równanie stanu

Równanie stanu gazu doskonałego

Równanie stanu gazu doskonałego, zwane również równaniem Clapeyrona, ma postać:

$$pV = NkT, \quad (5)$$

gdzie p ciśnienie gazu, V objętość, N liczba cząstek, T temperatura, $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K jest tzw. stałą Boltzmanna.

Klasyczny gaz doskonały: ciśnienie

Ciśnienie gazu doskonałego

Ciśnienie, jakie wywiera gaz na ścianki naczynia można wyznaczyć z definicji ciśnienia, jako średniej normalnej siły wywieranej przez cząsteczki gazu na jednostkę powierzchni ściany. Można pokazać, że

$$p = \frac{1}{3}mn\langle v^2 \rangle, \quad (6)$$

gdzie m jest masą pojedynczej cząstki gazu, $n = N/V$ to gęstość gazu, zaś $\langle v^2 \rangle$ oznacza uśredniony po wszystkich cząsteczkach gazu kwadrat prędkości, tzn.

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} (v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_N^2) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (7)$$

Klasyczny gaz doskonały: energia wewnętrzna

Energia wewnętrzna gazu doskonałego

Energia wewnętrzna gazu doskonałego jest równa sumie energii kinetycznych wszystkich cząstek:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} = \frac{m}{2} N \langle v^2 \rangle. \quad (8)$$

Podstawiając do powyższej zależności równ. (6) dostajemy:

$$E = \frac{3}{2} pV. \quad (9)$$

Następnie, korzystając z równania Clapeyrona (5) dostajemy wyrażenie na energię wewnętrzną monoatomowego gazu doskonałego:

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (10)$$

Klasyczny gaz doskonały: entropia

Entropia gazu doskonałego

Entropię gazu doskonałego można wyznaczyć z definicji przyrostu entropii w procesie quasistatycznym, równ. (4),

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_q = \frac{dE + pdV}{T}. \quad (11)$$

Korzystając ze wzoru na energię gazu, $E = \frac{3}{2}pV$, oraz z równania stanu, $pV = NkT$, dostajemy:

$$\left(\frac{dQ}{T} \right)_q = \frac{3}{2} \frac{d(pV)}{T} + p \frac{dV}{T} = \frac{5}{2} p \frac{dV}{T} + \frac{3}{2} V \frac{dp}{T} = Nk \left(\frac{5}{2} \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \frac{dp}{p} \right), \quad (12)$$

skąd po obustronnym scałkowaniu mamy:

$$\Delta S = \int_a^b \left(\frac{dQ}{T} \right)_q = \left[\frac{3}{2} Nk \ln \left(pV^{\frac{5}{3}} \right) \right]_a^b. \quad (13)$$

Klasyczny gaz doskonały: entropia cd.

Ostatecznie, wyrażenie opisujące entropię gazu doskonałego ma postać:

$$S(p, V, N) = Nk \ln \left(p^{\frac{3}{2}} V^{\frac{5}{2}} \right) + \text{const}, \quad (14)$$

Wyrażenie (14) można również zapisać w poniższej postaci, z której wyraźnie widać, że entropia jest ekstensywną funkcją stanu:

$$S(p, V, N) = Nk \ln \left(\frac{p^{\frac{3}{2}} V^{\frac{5}{2}}}{CN^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (15)$$

Entropia w procesach odwracalnych

W termodynamicznych procesach quasistatycznych zmiana entropii jest równa

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_q . \quad (16)$$

Przypominamy, że w procesach quasistatycznych temperatura układu jest równa temperaturze otoczenia.

Entropia w procesach nieodwracalnych

W procesach niequasistatycznych (nieodwracalnych) zmiana entropii układu jest równa:

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (17)$$

gdzie dS_e jest zmianą entropii związaną z przekazem ciepła (z otoczenia do układu lub w przeciwnym kierunku)

$$dS_e = \frac{dQ}{T}, \quad (18)$$

gdzie T jest temperaturą otoczenia, zaś dS_i jest zmianą entropii, która wynika z procesów nieodwracalnych zachodzących wewnątrz układu. dS_i nosi nazwę produkcji entropii. Można pokazać, że w każdym procesie spełniona jest relacja:

$$dS_i \geq 0, \quad (19)$$

gdzie równość obowiązuje dla procesów quasistatycznych (odwracalnych).

Dolne indeksy e oraz i przy zmianie entropii, dS , mają pochodzenie anglojęzyczne i można je odczytywać jako *external* oraz *internal*.

Kilka ważanych uwag nt. entropii

- Gdy w równ. (18) $dQ < 0$, tzn. ciepło jest przekazywane przez układ do otoczenia, wtedy $dS_e < 0$.
- W sytuacji j.w. może się zdarzyć, że całkowita zmiana entropii układu $dS = dS_e + dS_i$ będzie może być $dS < 0$. Nie stoi to jednak w sprzeczności z drugą zasadą termodynamiki w jej podstawowym sformułowaniu, ponieważ badany układ nie jest izolowany, $dQ \neq 0$.
- W układach zamkniętych i izolowanych $dS = dS_i$, dlatego w takich układach entropia rośnie.
- Najważniejszym wnioskiem dotyczącym entropii dowolnych układów termodynamicznych (izolowanych i nieizolowanych, zamkniętych i otwartych) jest to, że **w dowolnych procesach spontanicznych (nieodwracalnych) produkcja entropii jest większa od zera. Jest ona równa zero tylko w procesach odwracalnych.**

Pytania kontrolne

- ❶ Omów pierwszą, drugą i trzecią zasadę termodynamiki.
- ❷ Co to jest gaz doskonały?
Opisz termodynamiczne własności tego gazu.
- ❸ Co to jest proces quasistatyczny?
Jak zmienia się entropia układu termodynamicznego podczas takiego procesu?
- ❹ Jak zmienia się entropia układu podczas procesu nieodwracalnego?