

Wykład 3

Entropia i potencjały termodynamiczne

dr hab. Agata Fronczak, prof. PW

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska

1 stycznia 2017

Plan prezentacji

- 1 Podstawowe równanie termodynamiki
- 2 Druga zasada termodynamiki w układach, które mogą oddziaływać z otoczeniem poprzez wymianę energii i/lub materii
- 3 Potencjały termodynamiczne
- 4 Pytania kontrolne

Podstawowe równanie termodynamiki w postaci różniczkowej (1)

Pierwsza zasada termodynamiki w procesach odwracalnych

$$dE = dQ + dW = TdS - pdV \quad (1)$$

Zmiana energii w układach zamkniętych w procesach nieodwracalnych

ma taką samą postać, jak w równ. (1), tzn.

$$dE = TdS - pdV, \quad (2)$$

ale

$$dQ \neq TdS \quad \text{ i } \quad dW \neq -pdV. \quad (3)$$

Poprawność równ. (2) wynika stąd, że w równaniu tym pojawiają się jedynie funkcje i parametry stanu układu termodynamicznego, które, gdy układ jest w stanie równowagi, są jednoznacznie określone.

Równ. (2) nosi nazwę **podstawowego równania termodynamiki** w postaci różniczkowej dla układów zamkniętych, $N = \text{const.}$

Podstawowe równanie termodynamiki w postaci różniczkowej (2)

Zmiana energii w układach otwartych w procesach nieodwracalnych

Gdy $N \neq \text{const}$ wtedy podstawowe równanie termodynamiki zapisujemy w postaci

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (4)$$

gdzie μ jest nowym parametrem intensywnym, określającym stan układu w równowadze termodynamicznej. Parametr ten nosi nazwę *potencjału chemicznego*. Kontroluje on przepływ cząstek z układu do otoczenia i w przeciwnym kierunku.

Równ. (4) można przepisać w postaci:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (5)$$

skąd dostajemy:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad (6)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad (7)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (8)$$

Gdybyśmy znali matematyczne wyrażenie na entropię układu termodynamicznego, przy pomocy wzorów (6)-(8), potrafilibyśmy wyznaczyć jego temperaturę, ciśnienie i potencjał chemiczny.

Podstawowe równanie termodynamiki w postaci scałkowanej

W stanie równowagi termodynamicznej, gdy parametry intensywne charakteryzujące układ są stale,

$$T, p, \mu = \text{const}, \quad (9)$$

wtedy całkując **podstawowe równanie termodynamiki w postaci różniczkowej**, tzn.

$$dE = TdS - pdV + \mu dN,$$

dostajemy wyrażenie na energię wewnętrzną:

$$E = TS - pV + \mu N + \text{const}. \quad (10)$$

Wyrażenie (10), zamiennie z równ. (4), jest nazywane **podstawowym równaniem termodynamiki**.

Potencjał chemiczny

Kilka uwag nt. potencjału chemicznego

- W układach otwartych, które mogą wymieniać cząstki z otoczeniem, **potencjał chemiczny** pełni podobną funkcję do tej, jaką odgrywa **temperatura** w układach zamkniętych, które mogą wymieniać ciepło z otoczeniem.
- Gdy potencjały chemiczne układu, μ , i otoczenia, μ_r , różnią się, wówczas obserwujemy *przepływ cząstek w kierunku mniejszego potencjału*. Z reguły, kierunek ten jest zgodny z kierunkiem, w którym gęstość cząstek maleje.

Potencjał chemiczny gazu doskonałego

Potencjał chemiczny gazu doskonałego można policzyć ze wzoru (8):

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = kT \ln \left(\frac{N}{V} \frac{C e^{5/2}}{(kT)^{3/2}} \right) = kT \ln (n \lambda_T^3), \quad (11)$$

gdzie

- $n = \frac{N}{V}$ jest gęstością gazu, zaś
- $\lambda_T = \sqrt[3]{\frac{C e^{5/2}}{(kT)^{3/2}}}$ jest *długością termicznej fali de'Broglie'a*.

Druga zasada termodynamiki ...

...w układach zamkniętych i izolowanych adiabatycznie od otoczenia

- Zasada ta stwierdza, że w stanie równowagi termodynamicznej, *układ izolowany cieplnie i zamknięty maksymalizuje swoją entropię.*
- Oznacza to, że wszelkie *spontaniczne procesy termodynamiczne zachodzące w takich układach przebiegają w kierunku wzrostu entropii.*

Druga zasada termodynamiki ...

... w układach, które wymieniają energię i/lub cząstki z otoczeniem

- Drugą zasadę termodynamiki, w jej podstawowym sformułowaniu j.w., można zastosować do **układu + otoczenie** traktowanych jako **izolowana całość**. W wyniku takiego postępowania uzyskujemy 2-gą zasadę w następującym brzmieniu:
- W układach oddziałujących z otoczeniem procesy spontaniczne przebiegają w taki sposób, by zmiana:

$$\Delta A = \Delta E - T_r \Delta S + p_r \Delta V - \mu_r \Delta N \quad (12)$$

pewnej funkcji

$$A = E - T_r S + p_r V - \mu_r N, \quad (13)$$

gdzie T_r, p_r, μ_r są parametrami otoczenia, była mniejsza od zera, tj.

$$\Delta A \leq 0. \quad (14)$$

- Oznacza to, że w stanie równowagi, gdy parametry układu (T, p, μ) są takie same, jak otoczenia $(T = T_r, \dots)$ minimalizowana jest funkcja stanu zdefiniowana jako:

$$A = E - TS + pV - \mu N. \quad (15)$$

Wyprowadzenie wzorów (12) - (15)

Druga zasada termodynamiki dla **układu + otoczenie = izolowany nadukład** ma postać:

$$\Delta S + \Delta S_r \geq 0, \quad \text{gdzie } \Delta S \text{ entropia układu, } \Delta S_r \text{ entropia otoczenia.} \quad (16)$$

Założenie: Otoczenie jest znacznie większe od układu i jest w stanie równowagi. Podstawowe równanie termodynamiki dla otoczenia ma postać:

$$T_r \Delta S_r = \Delta E_r + p_r \Delta V_r - \mu_r \Delta N_r, \quad (17)$$

Wstawiając (17) do (16) dostajemy

$$T_r \Delta S + \Delta E_r + p_r \Delta V_r - \mu_r \Delta N_r \geq 0. \quad (18)$$

Następnie, podstawiając w (18): $\Delta E_r = -\Delta E$, $\Delta V_r = -\Delta V$ oraz $\Delta N_r = -\Delta N$ otrzymujemy zależność:

$$T_r \Delta S - \Delta E - p_r \Delta V + \mu_r \Delta N \geq 0. \quad (19)$$

Ostatnią zależność można przekształcić do równ. (14):

$$\Delta A = \Delta E - T_r \Delta S + p_r \Delta V - \mu_r \Delta N \leq 0. \quad (20)$$

Równ. (20) można scałkować uzyskując w ten sposób równ. (15):

$$A = E - T_r S + p_r V - \mu_r N. \quad (21)$$

Potencjały termodynamiczne

W większości interesujących nas przypadków, tzn. na potrzeby konkretnych sytuacji termodynamicznych, posługujemy się *uproszczonymi* postaciami funkcji A i jej zmiany ΔA .

Przypomnijmy, że w ogólnym przypadku mamy:

$$\Delta A = \Delta E - T_r \Delta S + p_r \Delta V - \mu_r \Delta N, \quad (22)$$

co w stanie równowagi daje nam:

$$A = E - TS + pV - \mu N. \quad (23)$$

Potencjały termodynamiczne

Takie uproszczone funkcje noszą nazwę *potencjałów termodynamicznych* lub *energii swobodnych*.

Najbardziej znanymi potencjałami są:

- (gdy $\Delta V = 0$ i $\Delta N = 0$) energia swobodna Helmholtza, $F(T, V, N) = E - TS = -pV + \mu N$,
- (gdy $\Delta S = \Delta Q = 0$ i $\Delta N = 0$) entalpia, $H(S, p, N) = E + pV = TS + \mu N$,
- (gdy $\Delta N = 0$) energia swobodna Gibbsa, $G(T, p, N) = E - TS + pV = \mu N$,
- (gdy $\Delta V = 0$) wielki potencjał termodynamiczny, $\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = pV$.

Energia swobodna Helmholtza

Energia swobodna Helmholtza

Gdy $\Delta V = 0$ oraz $\Delta N = 0$ wtedy funkcja A upraszcza się do tzw. *energii swobodnej Helmholtza*:

$$\Delta F = \Delta E - T_r \Delta S, \quad (24)$$

$$F = E - TS = -pV + \mu N. \quad (25)$$

Różniczka zupełna tej funkcji jest równa:

$$dF = d(E - TS) = (TdS - pdV + \mu dN) - (TdS + SdT) = SdT - pdV + \mu dN, \quad (26)$$

skąd wynika, że *naturalnymi zmiennymi* energii swobodnej Helmholtza są T, V, N :

$$F = F(T, V, N). \quad (27)$$

Z rozważań nt. drugiej zasady termodynamiki w układach nieizolowanych wynika, że w stanie równowagi, w układzie zamkniętym, $N = \text{const}$, który ma stałą objętość, $V = \text{const}$, i wymienia ciepło ($\Delta S \neq 0$) z otoczeniem o stałej temperaturze, $T = \text{const}$, energia swobodna Helmholtza osiąga minimalną wartość.

Entalpia, ...

Entalpia

Gdy układ termodynamiczny oddziałuje z otoczeniem w warunkach $\Delta S = 0$ oraz $\Delta N = 0$ (tzn. nie wymienia ciepła z otoczeniem i jest zamknięty) wtedy użyteczną funkcją stanu, która jest minimalizowana w stanie równowagi, jest *entalpia*:

$$H = E + pV = TS + \mu N. \quad (28)$$

Różniczka zupełna entalpii jest równa:

$$dH = d(E + pV) = \dots = TdS + Vdp + \mu dN. \quad (29)$$

Energia swobodna Gibbsa

patrz skrypt i ćwiczenia rachunkowe;

Wielki potencjał termodynamiczny

patrz skrypt i ćwiczenia rachunkowe;

Zasada pracy minimalnej ...

Z pierwszej zasady termodynamiki wiemy, że w dowolnym procesie zmiana energii układu jest równa:

$$dE = dQ + dW + dZ. \quad (30)$$

- $dZ = \mu dN$ jest zmianą wynikającą ze zmiany liczby cząstek,
- $dW = -pdV + dW'$, gdzie dW' oznacza pracę, różną od objętościowej, jaką otoczenie musi wykonać nad układem, by zmienić jego stan,
- $dQ = TdS - TdS_i \geq TdS$.

Równ. (30) można przepisać w postaci:

$$dW' \geq dE - TdS + pdV - \mu dN \quad \text{lub} \quad W' \geq \Delta E - T\Delta S + p\Delta V - \mu\Delta N = \Delta A, \quad (31)$$

gdzie ΔA (12) jest zmianą określonego potencjału termodynamicznego.

Zasada pracy minimalnej

Z równ. (31) wynika, że aby zmienić stan układu z a do b , której to zmianie odpowiada zmiana energii wewnętrznej: $\Delta E = E_b - E_a$, zmiana entropii: $\Delta S = S_b - S_a$, oraz odpowiednie zmiany objętości układu i liczby cząstek, należy wykonać pracę większą bądź równą W' . Minimalną wartość tej pracy, równą prawej stronie wyrażenia (31), uzyskujemy podczas procesów odwracalnych. Gdy procesy mają charakter nieodwracalny, aby uzyskać porządaną zmianę stanu trzeba wykonać większą pracę.

Pytania kontrolne

- 1 Omów podstawowe równanie termodynamiki dla układów, które mogą wymieniać cząstki z otoczeniem.
- 2 Omów drugą zasadę termodynamiki układach, które nie mogą wymieniać energii (w postaci ciepła i/lub pracy) oraz cząstki z otoczeniem.
- 3 W jaki sposób pojęcie *potencjał termodynamiczny* wiąże się z zasadą pracy minimalnej?