Termodynamika

Podstawy

I zasada termodynamiki ★ $$\Delta U = Q + W$$

praca i ciepło w cyklu $$W = -Q$$

Gaz wraca do stanu początkowego, więc ΔU = 0 i z I zasady 0 = Q + W (tak zapisuje to karta CKE). Praca wykonana przez gaz w cyklu to –W, czyli Q.

równanie Clapeyrona (stanu gazu doskonałego) ★ $$pV = nRT$$

stała gazowa $$R = k_B N_A$$

średnia energia kinetyczna cząsteczki $$E_{śr} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$E_{śr} = \frac{s}{2} k_B T$$

Postać 3kT/2 opisuje średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczki gazu doskonałego (trzy stopnie swobody). Na karcie CKE jest uogólnienie skT/2; tutaj przyjęto s = 3.

ciepło molowe $$C = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Ciepło molowe to ciepło potrzebne do ogrzania 1 mola substancji o 1 K. Gaz doskonały ogrzewany przy stałym ciśnieniu rozszerza się i wykonuje pracę; dla tego modelu $C_p - C_v = R$. C dotyczy określonego procesu i jest stałe w rozważanym przedziale temperatur albo oznacza jego wartość średnią. Dla gazu rozróżnij ogrzewanie przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości. Gaz doskonały: molowe pojemności cieplne przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości spełniają $C_p - C_v = R$.

związek ciepeł molowych gazu doskonałego $$C_p = C_V + R$$

Ciepło molowe to ciepło potrzebne do ogrzania 1 mola substancji o 1 K. Gaz doskonały ogrzewany przy stałym ciśnieniu rozszerza się i wykonuje pracę; dla tego modelu $C_p - C_v = R$.

zmiana entropii w przemianie izotermicznej $$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Przemiana odwracalna w stałej temperaturze bezwzględnej T > 0. Q oznacza ciepło wymienione odwracalnie, dodatnie przy dopływie do układu. Dla procesu nieodwracalnego liczymy po odwracalnej drodze izotermicznej między tymi samymi stanami; gdy temperatura się zmienia, trzeba całkować.

Przemiany gazu doskonałego

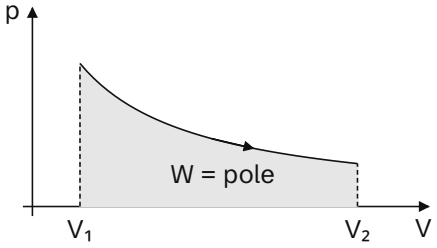
przemiana izotermiczna (T = const) $$pV = \text{const}$$

przemiana izobaryczna (p = const) $$\frac{V}{T} = \text{const}$$

przemiana izochoryczna (V = const) $$\frac{p}{T} = \text{const}$$

praca gazu przy stałym ciśnieniu $$W = p\Delta V$$

W to praca wykonana przez gaz; w pierwszej zasadzie ΔU = Q + W wstawiamy pracę nad gazem, czyli –pΔV.



rozprężanie $V_1 \to V_2$: W > 0
sprężanie $V_2 \to V_1$: W < 0

Praca gazu jako pole pod wykresem p(V). Praca wykonana przez gaz to pole pod wykresem p(V) między V_1 a V_2. Strzałka pokazuje kierunek przemiany: przy rozprężaniu objętość rośnie i praca jest dodatnia, przy sprężaniu jest ujemna.

Sprawność

sprawność $$\eta = \frac{E_{wy}}{E_{we}}$$

Sprawność to stosunek energii użytecznej (wyjściowej) do energii dostarczonej (wejściowej). Nie przekracza 1 (100%); w modelu bez strat wynosi 1, a przy stratach jest mniejsza od 1.

sprawność silnika cieplnego $$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

Warunki [1]

sprawność silnika Carnota ★ $$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Warunki [1]

Potencjały i statystyka

równanie adiabaty gazu doskonałego $$pV^\gamma = \text{const}, \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Przemiana odwracalna adiabatyczna gazu doskonałego; pojemności cieplne traktowane jako stałe.

energia swobodna Helmholtza $$F = U - TS$$

Potencjał termodynamiczny; w równowadze przy stałych T,V minimalizowany dla zamkniętego układu.

entalpia swobodna Gibbsa $$G = U + pV - TS$$

Definicja: G = H − TS, gdzie H = U + pV to entalpia. Stałe T i p dotyczą użycia G jako kryterium samorzutności przemiany, nie samej definicji.

suma statystyczna kanoniczna $$Z = \sum_i e^{-E_i/(k_B T)}$$

Układ w równowadze z termostatem, temperatura T > 0; uwzględnij degenerację stanów.

prawdopodobieństwo kanoniczne $$p_i = \frac{e^{-E_i/(k_B T)}}{Z}$$

Zespół kanoniczny; mianownik normalizuje sumę prawdopodobieństw.

zasada ekwipartycji ..... $\langle E \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

Klasyczna równowaga; f to liczba niezależnych kwadratowych składników energii. Nie stosować bezkrytycznie przy niskich temperaturach.

zmiana entropii w przemianie odwracalnej

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Temperatura bezwzględna; przy procesie nieodwracalnym wybierz odwracalną drogę między tymi samymi stanami.

entropia Boltzmanna ..... $S = k_B \ln \Omega$

Ω liczba jednakowo prawdopodobnych mikrostanów odpowiadających makrostanowi.

[1] Ciepło samorzutnie przepływa tylko od ciała cieplejszego do zimniejszego. Żaden silnik cieplny nie zamienia całego pobranego ciepła na pracę. Spośród silników pracujących między tymi samymi temperaturami grzejnicy i chłodnicy najwyższą sprawność ma silnik Carnota.

Symbole i jednostki

symbol	znaczenie	jednostka
A	stan początkowy	
B	stan końcowy	
C	ciepło molowe	$\mathrm{J/(mol \cdot K)}$
C_p	ciepło molowe przy stałym ciśnieniu	$\mathrm{J/(mol \cdot K)}$
C_p	pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu	$\mathrm{J/K}$
C_V	ciepło molowe przy stałej objętości	$\mathrm{J/(mol \cdot K)}$
C_V	pojemność cieplna przy stałej objętości	$\mathrm{J/K}$
E	średnia energia cząstki przypadająca na zliczone stopnie swobody	J
E_i	energia mikrostanu	J
E_{we}	energia dostarczona (wejściowa)	J
E_{wy}	energia użyteczna (wyjściowa)	J
$E_{\text{śr}}$	średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki	J
f	liczba składników kwadratowych	
F	energia swobodna	J
G	entalpia swobodna	J
i	indeks mikrostanu	
k_B	stała Boltzmanna, (nie mylić ze stałą elektrostatyczną) ≈ 1,38 · 10⁻²³	$\mathrm{J/K}$
n	liczba moli gazu	mol
N_A	stała Avogadra ≈ 6,02 · 10²³	$\mathrm{mol^{-1}}$
p	ciśnienie	Pa
p_i	prawdopodobieństwo mikrostanu	
Q	ciepło dostarczone do układu	J
Q_1	ciepło pobrane z grzejnicy	J
R	stała gazowa, (nie mylić ze stałą Rydberga) ≈ 8,31	$\mathrm{J/(K \cdot mol)}$
s	liczba współrzędnych opisujących położenie cząsteczki w przestrzeni (stopnie swobody; gaz jednoatomowy: 3)	1
S	entropia	$\mathrm{J/K}$
ΔS	zmiana entropii	$\mathrm{J/K}$
T	temperatura bezwzględna	K
T_1	temperatura grzejnicy	K
T_2	temperatura chłodnicy	K
ΔT	zmiana temperatury	K
U	energia wewnętrzna	J
ΔU	przyrost energii wewnętrznej układu	J
V	objętość	$\mathrm{m^3}$
ΔV	zmiana objętości gazu	$\mathrm{m^3}$
W	praca wykonana nad układem	J
Z	suma statystyczna	
γ	wykładnik adiabaty	
η	sprawność	$-$
Ω	liczba mikrostanów	