Rozwiązania zadań z drugiego kolokwium z Termodynamiki Fenomenologicznej. Rok akademicki 2005/2006.

Zadania, które tu rozwiązuję na pewno można było zrobić inaczej, być może lepiej czy bardziej elegancko alibo wreszcie łatwiej. Jeśli ktoś nie wpadnie na inszy pomysł, to oto moje:

Zadanie 1. Niech Q_v będzie ciepłem jakie należy dostarczyć układowi aby przeprowadzić go ze stanu (1) do (2) przy V=const. nie wykonując nad układem pracy nieobjętościowej. Wykazać, że pomiędzy Q_v i pracą W jaką należy wykonać nad układem, aby przeprowadzić go odwracalnie z (1) do (2) przy T, V=const. zachodzi związek

$$W = Q_v + T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V .$$

Propozycja rozwiązania:

Wobec braku pracy nieobjętościowej (jak jest w treści) i objętościowej (V=const) zmiana energii wewnętrznej układu następuje wyłącznie w wyniku wymiany ciepła przez układ

$$\Delta U_{1,2} = Q_v. \qquad [\mathbf{1pkt}]$$

Z drugiej strony można od stanu (1) do (2) przejść odwracalnie wykonując pracę W. Z Pierwszej Zasady Termodynamiki mamy $\Delta U_{1,2} = W + Q_{od}$ gdzie korzystamy z faktu, że U jest funkcją stanu układu. W jest całkowitą wykonaną pracą nad układem, a Q_{od} — dostarczonym ciepłem. Obie wielkości odnoszą się do odwracalnej przemiany między stanami (1) i (2). W przemianie odwracalnej spełnione jest $Q = \int TdS$. Korzystając z izotermiczności badanego procesu mamy $Q = T\Delta S$ i ostatecznie

$$Q_v = W + T\Delta S. \qquad [\mathbf{0,5}]$$

Następny, ważny krok to zauważenie, że w izotermicznej przemianie odwracalnej

$$d_{\text{kreślone}}W = dU - d_{\text{kreślone}}Q = dU - TdS - 0 = dU - TdS - SdT = dF, \quad W = \Delta F \qquad [\mathbf{0,5}]$$

i przywołanie pochodnej (jeśli prócz V układ opisują i inne zmienne ekstensywne, to należy uważać je za ustalone)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \qquad [\mathbf{0,5}]$$

Nadszedł czas żniw.

$$W = \Delta U - Q_{od} = Q_v - T\Delta S = Q_v + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = Q - vQ - v + \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V . \qquad [\mathbf{0,5}]$$

Zadanie 2. Niech τ będzie temperaturą empiryczną. Wykazać, że związek $T = T(\tau)$ między tą temperaturą a temperaturą bezwzględną T ma postać

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -\int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial \tau'}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right)_{\tau'}}\, d\tau',$$

gdzie Q jest ciepłem jakie należy dostarczyć do układu w kwazistatycznym procesie izotermicznym.

Propozycja:

W procesie kwazistatycznym (bo jest on odwracalny) $Q = \int T dS$, a jeżeli ponadto izotermiczny, to $Q = T\Delta S$ oraz

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{\tau'} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\tau'} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T,$$

gdzie ostatnia równość wynika z $T = T(\tau)$. Różniczkując po T i p entalpię swobodną Gibbsa lub zmieniając zmienne w $0 = ddU = dT \wedge dS - dp \wedge dV$ następująco

$$0 + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dT \wedge dp = dT \wedge dS = dp \wedge dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \wedge dT + 0 = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \wedge dp,$$

tak czy siak

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

i mamy (skorzystawszy z powyższych i czysto matematycznych tożsamości łączących pochodne)

$$-\int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau'}\right)_p}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{\tau'}}\, d\tau' = \int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau'}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}\, d\tau' = \int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau'}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p d\tau' = \int\limits_{T(\tau_0)=T_0}^{T(\tau)=T} \frac{1}{T'}\frac{dT'}{d\tau'}\frac{d\tau'}{dT'}\, dT'$$

i ostatecznie

$$-\int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau'}\right)_p}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{\tau'}}\, d\tau' = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

Zadanie 3. Wyznaczyć maksymalną pracę jaką można uzyskać ochładzając N moli gazu doskonałego od temperatury T do temperatury ośrodka T_0 i jednocześnie rozprężając tak, że jego ciśnienie zmienia się od p do ciśnienia ośrodka p_0. Ciepło właściwe c_V gazu nie zależy od temperatury.

$$\boxed{T, p, N}$$

$$T_0, p_0$$

djby nuytk6t45yjykqjmqm:

Kiedy można wycisnąć najlepszą cenę za dom na stabilnym rynku? Jeśli jest naprawdę dobrze zrównoważony, to nie pójdzi „sprzedać drogo, odkupić za grosze”. Wszystko co możemy, to sprzedać tak, by później móc odkupić (uwaga: pomijamy wszelkie „wicherki” na rynku, paniki, nagłe odkrycia uskoków tektonicznych itd.), a więc sprzedać odwracalnie. Wówczas dostaniemy najwięcej — zarobek maksymalny pracę maksymalną (spuszczenie wody = wylanie dziecka z kąpielą przez ściankę diatermiczną, jest nieodwracalne — coś jak opylenie w panice, np. by oddać dług zanim przyjdą w towarzystwie panów ze pałami). Skoro ma być odwracalnie, to całkowita entropia (układu + zewnętrza) wzrosnąć nie może

$$\Delta(S + S_z) = 0.$$

Mamy ponadto $T_z = T_0 = \text{const}$, a zatem

$$Q = -T_z \Delta S_z = T_0 \Delta S,$$

co jest spełnione, gdyż ciepło musi przepływać kwazistatycznie, jeżeli proces ma być odwracalny

$$\overline{W}_{\max} = -\Delta U + Q - p_0 \Delta V = -\Delta U + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V,$$

gdzie jako ostatni człon odjęliśmy minimalną ilość pracy objętościowej, jaką układ musi koniecznie wykonać nad otoczeniem. Z uwagi na to, że układ składa się z N moli gazu doskonałego o pewnym stałym c_V, mamy:

$$\Delta U = N c_V \Delta T, \quad \Delta V = R \Delta \left(\frac{T}{p} \right), \quad \Delta S = N \left(c_p \Delta \ln T - R \Delta \ln p \right),$$

gdzie $c_p = c_V + R$ — jest to to równanie Meyera, które jest prawdziwe dla gazu doskonałego. Pozwala to znaleźć maksymalną pracę jaką możemy „wyciągnąć” z układu w postaci

$$\overline{W}_{\max} = N \left[-c_V (T_0 - T) - RT \frac{p_0}{p} + RT_0 + T_0 \left(c_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right) \right].$$