

Ćwiczenia #5

► WSPÓŁCZYNNIKI MATERIAŁOWE

Zdefiniujemy teraz kilka ważnych wielkości termodynamicznych:

1° Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej: $\gamma_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

2° Współczynnik ściśniętości izotermicznej: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

3° Izochoryczny współt. temperaturowej zmiany ciśnienia: $\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Pochodne cząstkowe nie są niezależne. Na przykład, gdy spełnione jest równanie $z = z(x, y)$, wtedy

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y / \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

a także $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$, gdy $\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \neq 0$. $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_x \neq 0$

Korzystając z tych tożsamości dostajemy, że:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \beta_V = \frac{1}{p} \frac{\gamma_p}{\kappa_T} \Rightarrow \gamma_p = \kappa_T \beta_V p$$

Gdy wprowadzimy tzw. równanie podstawowe, wtedy przedyskutujemy także inne przykłady współczynników materiałowych.

ZADANIA

1) Dany jest gaz, którego zachowanie w pewnym zakresie parametrów opisuje równanie stanu

$$pV = RT \cdot \exp \left[-\frac{a}{TV} \right], \quad (*)$$

gdzie R i a to stałe. Znajdź współczynniki: rozszerzalności objętościowej $\gamma_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ oraz izotermicznej ściśniętości $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ dla tego gazu.

Rozwiązanie:

Obliczmy współczynnik κ_T licząc różniczkę (*) przy $T = \text{const}$:

$$Vdp + pdV = RT e^{-a/TV} \left(-\frac{a}{T}\right) \left(-\frac{1}{V^2}\right) dV,$$

czyli

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[p - RT e^{-a/TV} \frac{a}{TV^2} \right] = -V$$

$$\Rightarrow \alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(p - RT e^{-a/TV} \frac{a}{TV^2} \right)^{-1} \overset{\substack{\uparrow \\ \text{równanie} \\ \text{stanu}}}{=} \frac{1}{p \left(1 - \frac{a}{TV}\right)}$$

Chciałoby się uzyskać wyrażenie dane tylko przez p i T , ale równanie wyjściowe jest przestępne i nie da się wyznaczyć z niego $V = V(p, T)$ inaczej niż numerycznie.

Teraz obliczamy współczynnik γ_p tą samą metodą, tym razem przyjmując $p = \text{const.}$:

$$pdV = R \left[e^{-a/TV} + T e^{-\frac{a}{TV}} \left(-\frac{a}{V}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) \right] dT + RT e^{-\frac{a}{TV}} \left(-\frac{a}{T}\right) \left(-\frac{1}{V^2}\right) dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[p - RT e^{-a/TV} \frac{a}{TV^2} \right] = R e^{-a/TV} \left(1 + \frac{a}{TV}\right)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\frac{RT}{V} e^{-a/TV} - RT e^{-a/TV} \frac{a}{TV^2} \right] = R e^{-a/TV} \left(1 + \frac{a}{TV}\right)$$

równanie
stanu

$$\Rightarrow \gamma_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1 + \frac{a}{TV}}{T \left(1 - \frac{a}{TV}\right)}$$

(2) Znajdź ogólną postać równania stanu substancji, której współczynniki rozszerzalności objętościowej γ_p oraz izotermicznej ścisłości α_T spełniają równania:

$$\gamma_p = \frac{aT^2}{p}, \quad \alpha_T = \frac{bT^3}{p^2} \quad (**)$$

Wyznacz stosunek a/b .

Rozwiązanie:

Szukamy równania stanu gazu $f(p, T, V) = 0$ dla

którego spełnione są relacje (**). Konystamy z definicji współczynników:

$$\bullet) \chi_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \frac{aT^2}{p}, \text{ stąd mamy}$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{a}{p} T^2 dT, \text{ przy czym } p = \text{const}, \text{ czyli}$$

$$\int \frac{dV}{V} = \frac{a}{p} \int T^2 dT \Rightarrow \ln V = \frac{a}{3p} T^3 + \tilde{f}(p)$$

~ pewna funkcja p

$$\bullet) \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V \frac{bT^3}{p^2}, \text{ stąd mamy}$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{bT^3}{p^2} dp, \text{ przy czym } T = \text{const}, \text{ czyli}$$

$$\int \frac{dV}{V} = -bT^3 \int \frac{dp}{p^2} \Rightarrow \ln V = \frac{bT^3}{p} + \tilde{g}(T)$$

Odejmujemy zatem:

$$V(p, T) = f(p) \exp\left[\frac{aT^3}{3p}\right] = g(T) \exp\left[\frac{bT^3}{p}\right],$$

gdzie $f(p) = \exp(\tilde{f}(p))$ oraz $g(T) = \exp(\tilde{g}(T))$. Odejmowana relacja powinna być spełniona dla dowolnego p i T , czyli

$$f(p) = g(T) = \text{const} = V_0, \text{ a także } a/b = 3,$$

wtedy

$$V(p, T) = V_0 \exp\left[\frac{bT^3}{p}\right]$$

Komentarz:

Zauważmy, że dV jest różniczką zupełną, tzn.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = V(\chi_p dT - \chi_T dp)$$

jest to cecha tzn. funkcji stanu takich jak objętość, ciśnienie, temperatura, energia wewnętrzna, entropia, etc. W dalszej części tych ćwiczeń przyjrzymy się im dokładniej.

Należy pamiętać, że różniczką zupełną nie jest $\frac{dV}{V}$, czyli

$$\ln V \neq \frac{a}{p} \int T^2 dT - bT^3 \int \frac{dp}{p^2}.$$

► FUNKCJE JEDNORODNE, EKSTENSYWNOŚĆ I ADDYTYWNOŚĆ

Stan równowagi układu jednorodnego możemy określić przy pomocy kilku wielkości fizycznych nazywanych parametrami stanu.

Parametry ekstensywne są proporcjonalne do wielkości układu. Przykładami parametrów ekstensywnych są: objętość układu V , liczby moli N_i ($i=1, 2, \dots, m$) poszczególnych składników chemicznych układu (uwaga: od tej pory duża litera N reserved na oznaczenie liczby moli, a dopiero pod koniec semestru będziemy tego oznaczenia stosować w fizyce statystycznej jako liczby cząstek), energia wewnętrzna U , entropia S , etc. Wielkości ekstensywne będziemy oznaczać dużymi literami (nie dotyczy to temperatury T z powodów historycznych). Pomiar wielkości ekstensywnych odnosi się do całego układu.

Parametry intensywne nie zależą od wielkości układu. Przykładem takiej wielkości jest temperatura T , ciśnienie p , a także wielkości właściwe takie jak:

- objętość molowa $v = V / \sum_{i=1}^m N_i$
- utatek molowy k -tego składnika $x_k = N_k / \sum_{i=1}^m N_i$
- stężenie molowe k -tego składnika $n_k = N_k / V$

Wielkości właściwe powstają z wielkości ekstensywnych w wyniku odniesienia do wielkości układu. Wielkości intensywne będziemy oznaczać małymi literami (za wyjątkiem T). Pomiar tych wielkości odbywa się lokalnie.

Funkcja f zmiennych ekstensywnych X_1, \dots, X_n oraz zmiennych intensywnych y_{n+1}, \dots, y_e nazywamy funkcją jednorodną stopnia α , jeżeli dla wszystkich dodatnich liczb rzeczywistych λ zachodzi:

$$f(\lambda X_1, \dots, \lambda X_n, y_{n+1}, \dots, y_e) = \lambda^\alpha f(X_1, \dots, X_n, y_{n+1}, \dots, y_e) \quad (5.1)$$

Funkcje jednorodne I stopnia nazywamy funkcjami ekstensywnymi (i oznaczamy je dużymi literami), a funkcje jednorodne 0 stopnia nazywamy funkcjami intensywnymi (ozn. je małymi literami).

Dla funkcji jednorodnej I rzędu:

$$F(\{\lambda X_i\}_{i=1}^n, \{y_j\}_{j=n+1}^l) = \lambda F(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_j\}_{j=n+1}^l)$$

różniczkując to równanie względem λ i kładąc $\lambda=1$ dostajemy:

$$F(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_j\}_{j=n+1}^l) = \sum_{k=1}^n X_k \left(\frac{\partial F}{\partial X_k} \right)_{\{X_i\}_{i \neq k}, \{y_m\}} \quad (5.2.)$$

Analogicznie dla funkcji jednorodnej 0 rzędu:

$$g(\{\lambda X_i\}_{i=1}^n, \{y_j\}_{j=n+1}^l) = g(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_j\}_{j=n+1}^l)$$

różniczkując po λ i kładąc $\lambda=1$ dostajemy:

$$0 = \sum_{k=1}^n X_k \left(\frac{\partial g}{\partial X_k} \right)_{\{X_i\}_{i \neq k}, \{y_m\}} \quad (5.3)$$

Równanie (5.2.) nazywa się twierdzeniem Eulera o funkcjach jednorodnych i odgrywa ono ważną rolę w termodynamice.

Gdy wartości danego parametru stanu układu złożonego z n podukładów jest sumą wartości tego parametru w poszczególnych podukładach, wtedy własność taką nazywamy addytywnością. Parametry ekstensywne są addytywne, natomiast parametry intensywne nie są addytywne ze względu na podukłady.

ZADANIA

3) Rozważmy gaz van der Waalsa opisany kalorymetrycznym i barometrycznym równaniem stanu:

$$u(T, V, N) = N c_v T + \frac{a N^2}{V}, \quad p(T, V, N) = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

gdzie $c_v = \text{const.}$ Pokazać, że spełnione są relacje:

$$u(T, V, N) = N \left(\frac{\partial u}{\partial N} \right)_{V, T} + V \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_{N, T} \quad \text{oraz} \quad N \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V, T} + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{N, T} = 0.$$

Rozwiązanie:

Li czymy odpowiednie pochodne cząstkowe:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial N} \right)_{V, T} = c_v T + \frac{2aN}{V}, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_{N, T} = -\frac{aN^2}{V^2}, \quad \text{czyli}$$

$$N \left(c_v T + \frac{2aN}{V} \right) + V \left(-\frac{aN^2}{V^2} \right) = N c_v T + \frac{aN^2}{V} = u(T, V, N).$$

Podobnie postępujemy w drugim przypadku:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{VT} = \frac{RT}{V-bN} + \frac{NRTb}{(V-bN)^2} - 2 \frac{aN}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{NT} = -\frac{NRT}{(V-bN)^2} + 2 \frac{aN^2}{V^3}, \text{ czyli}$$

$$\begin{aligned} N \left[\frac{RT}{V-bN} + \frac{NRTb}{(V-bN)^2} - 2 \frac{aN}{V^2} \right] + V \left[2 \frac{aN^2}{V^3} - \frac{NRT}{(V-bN)^2} \right] &= \\ = \frac{NRT}{V-bN} + \frac{N^2RTb}{(V-bN)^2} - \frac{VNRT}{(V-bN)^2} &= \frac{NRT}{V-bN} + NRT \frac{Nb-V}{(V-bN)^2} = 0 \end{aligned}$$

4) Pokaż, że funkcja g parametrów ekstensywnych $\{X_i\}_{i=1}^n$ oraz parametrów intensywnych $\{y_k\}_{k=n+1}^l$ może zależeć jedynie od wielkości intensywnych (w tym wielkości własnych). Pokaż, że do określenia ekstensywnej funkcji F parametrów ekstensywnych $\{X_i\}_{i=1}^n$ oraz parametrów intensywnych $\{y_k\}_{k=n+1}^l$ wystarczy podanie tylko jednej wielkości ekstensywnej ze zbioru $\{X_i\}$.

Rozwiązanie:

Zaczniemy od funkcji $g(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l)$ dla której wiemy, że spełnione jest relacja:

$$g(\{\lambda X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l) = g(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l),$$

ponieważ równanie to jest spełnione dla dowolnego $\lambda \in \mathbb{R}_+$, więc jako λ wybieram np. $1/X_1$, wtedy

$$g(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l) = g\left(1, \left\{\frac{X_i}{X_1}\right\}_{i=2}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l\right),$$

warto zauważyć, że X_i/X_1 są wielkościami własnymi, czyli są one intensywne.

Dla funkcji $F(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l)$ postępujemy analogicznie, tzn.

$$F(\{\lambda X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l) = \lambda F(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l),$$

czyli znowu wybierając $\lambda = 1/X_1$ dostajemy, że

$$F(\{X_i\}_{i=1}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l) = X_1 F\left(1, \left\{\frac{X_i}{X_1}\right\}_{i=2}^n, \{y_k\}_{k=n+1}^l\right),$$

co pokazuje, że wystarczy podanie jednej w. ekstensywnej

oraz l-1 wielkości intensywne w tym n-1 jest wielkością własnym. Własności te charak. się nam w przyszłości przydadzą.

▶ FUNKCJE STANU I FUNKCJE PROCESU. FORMY RÓŻNICZKOWE

Do opisu stanu termodynamicznego układu będziemy wykorzystywać funkcje, których argumentami są wyłącznie parametry stanu. Funkcje takie nazywamy funkcjami stanu. Wartości funkcji stanu zależą tylko od aktualnego stanu układu, a nie od sposobu w jaki został osiągnięty.

Funkcjami procesu nazywamy te funkcje, których wartość zależy od sposobu osiągnięcia stanu w którym znajduje się układ.

W obliczeniach termodynamicznych wygodnym narzędziem jest wykorzystanie form różniczkowych, przy czym szczególnie rolę pełnią 1-formy (różniczki) o postaci:

$$\omega = \sum_{i=1}^n f_i(x_1, \dots, x_n, a_1, \dots, a_k) dx_i$$

gdzie f_i są zmiennymi $(x_1, \dots, x_n) \in \mathcal{O}$ (zdefiniowanymi na otwartym podzbiore $\mathcal{O} \in \mathbb{R}^n$), natomiast $(a_1, \dots, a_k) \in \mathbb{R}^k$ to parametry zewnętrzne. Parametry $\{x_i\}$ określają waleńskopowy stan układu, natomiast $\{a_j\}$ są ustalonymi parametrami określającymi warunki zewnętrzne, cykle parametrami otoczenia układu (np. współczynnikiem tarcia lub zewnętrznym ciśnieniem gazu w otoczeniu).

1-forme zależą tylko od parametrów wewnętrznych (x_1, \dots, x_n) nazywamy formą Pfaffa i oznaczamy jako:

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

Jeżeli istnieje taka funkcja F określona na \mathcal{O} , że

$$\omega = dF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{\{x_j, j \neq i\}} dx_i$$

taką formę nazywamy formą (różniczką) zupełną.

Aby forma Pfaffa była zupełna spełnione musi być

$$f_i(x_1, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{\{x_j, j \neq i\}}$$

Zelbadając, że funkcja F jest przynajmniej dwukrotnie różniczkowalna, wtedy korzystając z symetrii drugich pochodnych dostajemy warunki konieczny (ale nie dostateczny), aby 1-forma była zupełna:

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_{\{x_k, k \neq i, j\}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} \right)_{\{x_k, k \neq i, j\}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\{x_k, k \neq i, j\}} = \left(\frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right)_{\{x_k, k \neq i, j\}}$$

Warunkiem koniecznym jest spełnienie $n(n-1)/2$ dla wszystkich par indeksów i, j o postaci:

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_{\{x_k, k \neq i, j\}} = \left(\frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right)_{\{x_k, k \neq i, j\}} \quad (5.4)$$

W termodynamice równania te nazywają się tożsamościami Maxwella.

Ponadto 0-forma nazywamy po prostu funkcją skalarną, 2-forma ma postać:

$$\omega = \sum_{i=1}^n g_{ij}(x_1, \dots, x_n) dx_i \wedge dx_j,$$

gdzie dx_i to formy bazowe, a \wedge to iloczyn zewnętrzny form o następującej własności:

$$\omega \wedge \eta = (-1)^{kl} \eta \wedge \omega,$$

gdzie k jest stopniem formy ω , a l jest stopniem η . Wynika stąd, że

$$dx_i \wedge dx_j = -dx_j \wedge dx_i \quad (i \neq j)$$

$$\text{oraz} \quad dx_i \wedge dx_i = 0.$$

Pochodną zewnętrzną k -formy ω jest $(k+1)$ -forma $d\omega$.

Do jej wykonania wykorzystujemy fakt, że pochodna zewnętrzna 0-formy $F(x_i)$ jest formą zupełną:

$$dF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{\{x_k, k \neq i\}} dx_i$$

ponadto $ddF = 0$ oraz spełniona jest reguła Leibniza =

$$d(\omega_1 \wedge \omega_2) = d\omega_1 \wedge \omega_2 + (-1)^k \omega_1 \wedge d\omega_2,$$

gdzie ω_1 jest k -formą.

W praktyce formalizm form różniczkowych jest mało użyteczny w zwykłych rachunkach termodynamicznych i wprowadzimy wygodniejszy formalizm jacobianów na następnych ćwiczeniach.

Formę różniczkową możemy odcałkować wzdłuż gładkiej krzywej Γ . Parametryzujemy ją parametrem:

$$[0,1] \ni t \mapsto x_i(t), \quad i=1, \dots, n$$

Całką formy dL wzdłuż Γ używamy:

$$\int_{\Gamma} dL = \sum_{i=1}^n \int_0^1 dt \frac{dx_i}{dt} f_i(x_1(t), \dots, x_n(t))$$

Całką to w ogólności zależy od wyboru drogi całkowania Γ . Natomiast dla różniczki zupełnej zawsze spełnione jest równanie (tw. Stokesa dla 1-formy):

$$\forall \Gamma: \int^B dF = F(B) - F(A) = \Delta F, \quad (5.5)$$

gdzie A to początek krzywej Γ , a B to jej koniec. Dla krzywej zamkniętej mamy:

$$\oint dF = 0.$$

Z tego powodu różniczki zupełne odpowiadają w termodynamice funkcjom stanu, a formy Pfaffa funkcjom procesu takim jak na przykład praca objętościowa:

$$dW = -pdV, \quad (5.6)$$

gdzie znak minus oznacza, że przy zmniejszeniu objętości zwiększamy energię gazu w układzie.

Wiecej o zastosowaniu form różniczkowych w termodynamice można znaleźć w materiałach uzupełniających.

ZADANIA

- ⑤ Znaleźć pracę wykonaną przy izotermicznym sprężaniu 1 dm^3 gazu doskonałego i bloku miedzianego o tej samej objętości od ciśnienia $p_1 = 1 \text{ atm}$ do $p_2 = 5 \text{ atm}$. Moduł Younga miedzi wynosi 130 GPa .

Rozwiązanie:

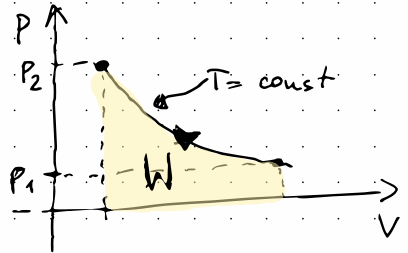
-) Zaczynamy od polowania pracy dla gazu doskonałego. Dla przemiany izotermicznej $p_0 V_0 = pV$, czyli

$$W = \int_{P_2}^{P_1} dW = - \int_{P_2}^{P_1} p dV = \left\{ dV = - \frac{p_0 V_0}{p^2} dp \right\} = - \int_{P_1}^{P_2} p \left(- \frac{p_0 V_0}{p^2} \right) dp =$$
$$= p_0 V_0 \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{p} = p_0 V_0 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Alternatywna metoda: $pV = \text{const}$, gdyż $T = \text{const}$, czyli

$$d(pV) = 0 = V dp + p dV \Rightarrow p dV = -V dp, \text{ czyli}$$
$$W = - \int_{P_1}^{P_2} p dV = \int_{P_1}^{P_2} V dp = p_0 V_0 \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{p} = p_0 V_0 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$W = 1013 \text{ hPa} (0,1 \text{ m})^3 \cdot \ln \left(\frac{5 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right) =$$
$$= 163,04 \text{ J}$$



-) Dla bloku miedzianego mamy:

Prawo Hooke'a: $\left(\begin{smallmatrix} \text{przytzone} \\ \text{naprężenie} \end{smallmatrix} \right) = E \left(\begin{smallmatrix} \text{względne} \\ \text{wydłużenie} \\ \text{pręta} \end{smallmatrix} \right)$

czyli

$$\Delta p = E \frac{\Delta l}{l_0}$$

gdzie $\Delta p = \frac{F}{A}$ to $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{moduł} \\ \text{Younga} \\ \text{naprężenia} \end{smallmatrix} \right\}$, czyli

dla infinitesimalnych wydłużeń mamy: $-dl = \frac{l_0 dp}{E}$,
a stąd $-dV = -A dl = S \cdot l_0 \frac{dp}{E} = -V_0 \frac{dp}{E}$, czyli praca wynosi

$$W = \int dW = - \int p dV = \frac{V_0}{E} \int_{P_1}^{P_2} p dp = \frac{1}{2} \frac{V_0}{E} (P_2^2 - P_1^2), \text{ czyli}$$

$$W = \frac{1}{2} \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{130 \cdot 10^9 \text{ Pa}} \left((5 \cdot 1013 \text{ hPa})^2 - (1013 \text{ hPa})^2 \right) = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$



- 6) Sprawdzić zależności między pochodnymi termodynamicznymi:

$$a) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 1 / \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

$$b) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1,$$

dla układu dla którego spełnione jest równanie stanu $f(p, V, T) = 0$.

Rozwiązanie:

Najpierw policzymy różniczki zupełne funkcji $T(p, V)$, $p(V, T)$ oraz $V(p, T)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (*)$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \quad (**)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (***)$$

a) Zaczniemy od policzenia $dV \wedge dT$ rozwiązując dV :

$$dV \wedge dT = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \wedge dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \underbrace{dT \wedge dT}_{=0} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \wedge dT$$

wstawiamy różniczkę dp i dostajemy:

$$dV \wedge dT = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \wedge dT = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \wedge dT, \text{ czyli}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 1 / \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

To samo można otrzymać układem $dT=0$, bo $T = \text{const}$ i przyrównując $(*)$ do $(**)$.

b) Tym razem zaczniemy od 2-formy $dp \wedge dV$ najpierw wstawiamy $(**)$:

$$dp \wedge dV = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \underbrace{dV \wedge dV}_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \wedge dV = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \wedge dV$$

teraz wstawiamy $(*)$:

$$dp \wedge dV = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dT \wedge dp$$

ostatecznie wstawiamy $(***)$:

$$dp \wedge dV = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \wedge dp = -dV \wedge dp, \text{ czyli}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$$

7) N moli gazu doskonałego poddano dwóm przemianom ze stanu początkowego opisanego parametrami T_1, V_1 do stanu końcowego o objętości V_2 ($V_2 > V_1$) w ten sposób, że:

$$a) p(V) = \gamma - \alpha (V - V_1)$$

$$b) p(V) = \gamma - \beta (V - V_1)^2$$

Współczynniki α, β i γ dobrane tak, aby ciśnienie końcowe w obu przemianach było jednakowe. Oblicz: zależność $T(V)$, temperaturę końcową T_2 oraz pracę wykonaną przez siły zewnętrzne w obu przypadkach. Kiedy $T_2 > T_1$?

Rozwiążmy:

Widzimy od razu, że dla $V = V_1$ mamy $p = p_1 = \frac{NR_1}{V_1}$ dla obu przemian. Ponadto mamy:

$$p_2 = p(V_2) = p_1 - \alpha (V_2 - V_1) \Rightarrow \alpha = - \frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1} \quad \text{dla a)}$$

$$p_2 = p(V_2) = p_1 - \beta (V_2 - V_1)^2 \Rightarrow \beta = - \frac{p_2 - p_1}{(V_2 - V_1)^2} \quad \text{dla b)}$$

a) Szukamy $T(V)$ korzystając z równania stanu:

$$\begin{aligned} T &= \frac{pV}{NR} = [\gamma - \alpha(V - V_1)] \frac{V}{NR} = T_1 \frac{V}{V_1} - \frac{\alpha}{NR} (V - V_1)V = \\ &= T_1 \frac{V}{V_1} - \frac{p_1 - p_2}{NR} \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} V = T_1 \frac{V}{V_1} - \left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{p_2}{NR} \right) \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} V \end{aligned}$$

Teraz znajdziemy $T_2 = T(V_2)$:

$$T_2 = T(V_2) = T_1 \frac{V_2}{V_1} - \left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{p_2}{NR} \right) V_2 = \frac{p_2 V_2}{NR} \quad \text{jest to}$$

oczywiste z równania stanu układu.

Teraz obliczymy pracę w tym procesie:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -\gamma (V_2 - V_1) + \frac{\alpha}{2} (V_2 - V_1)^2 =$$

$$= \left[-p_1 + \frac{\alpha}{2} (V_2 - V_1) \right] (V_2 - V_1) = - \frac{(p_1 + p_2)}{2} (V_2 - V_1)$$

b) Szukamy teraz dla drugiego procesu $T(V)$

z równania stanu:

$$T(V) = \frac{PV}{NR} = [\gamma - \beta(V - V_1)^2] \frac{V}{NR} = T_1 \frac{V}{V_1} - \left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{P_2}{NR} \right) \frac{(V - V_1)^2}{(V_2 - V_1)^2} \cdot V$$

Teraz znowu znajdujemy $T_2 = T(V_2)$:

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} - \left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{P_2}{NR} \right) V_2 = \frac{P_2 V_2}{NR}$$

Obliczamy pracę:

$$\begin{aligned} W &= \int dW = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -\gamma(V_2 - V_1) + \frac{\beta}{3}(V_2 - V_1)^3 = \\ &= \left[-P_1 + \frac{\beta}{3}(V_2 - V_1)^2 \right] (V_2 - V_1) = \left[-P_1 + \frac{P_1 - P_2}{3} \right] (V_2 - V_1) = \\ &= - \frac{2P_1 + P_2}{3} (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

Po pierwsze widzimy, że aby $T_2 > T_1$ musi zachodzić

$P_2 > P_1$, czyli $\alpha, \beta < 0$.

Ponadto widzimy, że funkcje stanu takie jak temperatura nie zależą od sposobu prowadzenia procesu, czyli

$$T_a(V_2) = T_b(V_2) = \frac{P_2 V_2}{NR}$$

Praca jako funkcja procesu zależy od sposobu prowadzenia procesu, czyli

$$W_a \neq W_b$$

► I ZASADA TERMODYNAMIKI

Ścianki adiabatyczne to takie, które pozwalają na zmianę stanu układu jedynie poprzez wykonanie pracy mechanicznej nad nim.

Istnieje addytywna funkcja stanu U zwana energią wewnętrzną, której zmiana w procesie adiabatycznym (czyli takim zachodzącym w układzie ośrodkowym ściankami adiabatycznymi) jest równa pracy wykonanej nad układem.

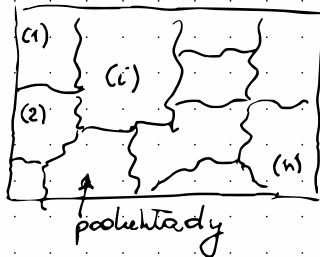
$$\Delta U = U_{\text{konc.}} - U_{\text{pocz.}} = W|_{\text{ad}}$$

(5.7.)

Oznacza to, że praca w procesie adiabaticznym nie zależy od sposobu prowadzenia procesu.

Addytywność oznacza, że jeżeli rozważamy układ składający się z n podukładów w których energia wewnętrzna wynosi $U^{(i)}$ dla i -tego z nich, wtedy energia wewnętrzna całego układu wynosi:

$$U = \sum_{i=1}^n U^{(i)} \quad (5.8.)$$



Dla dowolnego procesu nie będącego procesem adiabaticznym energia wewnętrzna porostaje funkcją stanu, ale praca nią nie jest oznacza to, że należy wprowadzić wielkość zwana ciepłem Q , która wspólnie z pracą będzie funkcją stanu, tzn.

$$\Delta U = W + Q \quad (5.9.)$$

W przypadku przemiany infinytesymalnej mamy:

$$dU = dW + dQ \quad (5.10.)$$

Formułę Pfaffa pracy w równaniu (5.10.) możemy uogólnić za pomocą zestawu uogólnionych przemieszczeń $\{X_i\}$ oraz sprzężonych z nimi uogólnionych sił $\{f_i\}$:

$$dW = \sum_i f_i dX_i \quad (5.11.)$$

przykłady są pokazane w tabeli poniżej:

| Układ | siła uogólniona, f_i | przemieszczenie uogólnione, X_i |
|------------------------------------|---|-----------------------------------|
| przewód | napięcie, f | długość, L |
| powierzchnia | napięcie powierzchniowe, σ | powierzchnia, A |
| plyn | ciśnienie, $-p$ | objętość, V |
| względny | indukcja magnetyczna, $\vec{b} = \mu_0 \vec{h}$ | magnetyzacja całkowita, \vec{M} |
| dielektryk | natężenie elektryczne, \vec{e} | polaryzacja całkowita, \vec{P} |
| układy o zmiennej t. o. cz. i stek | potencjał chemiczny, μ | liczba moli, N |

Dodatkowo definiujemy podatności:

-) Podatność magnetyczna przy stałym X : $\chi_X^{(m)} = \left(\frac{\partial M}{\partial b}\right)_X$
-) Podatność elektryczna przy stałym X : $\chi_X^{(el)} = \left(\frac{\partial P}{\partial e}\right)_X$
-) Pojemność cieplna przy stałym X : $C_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X$
-) Ciepło molowe przy stałym X : $c_X = \frac{C_X}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X$

Wielkości te są ważne, bo bezpośrednio wiążą się z wynikiem pomiarów dla układu termodynamicznego. Są to także przybliżone wielkości molekularnych.

Więcej o subtelnościach I zasady termodynamiki można przeczytać w materiałach uzupełniających.

ZADANIA

8) Jeden mól gazu doskonałego przeszedł ze stanu opisanego parametrami p_0, V_0 do stanu o objętości $V_1 = 2V_0$. Przemiana prowadzona była tak, że przez cały czas $p^2V = \text{const}$. Znajdź: wykonaną pracę, ciepło wymienione z otoczeniem i zmianę energii wewnętrznej tego gazu. Załóż, że molowe ciepło właściwe gazu c_V jest znane.

Rozwiązanie:

W rozważanym procesie mamy $p^2V = p_0^2V_0 = \text{const}$, czyli

$$p(V) = p_0 \sqrt{\frac{V_0}{V}}$$

Szukamy wykonanej pracy w tym przypadku:

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV = - p_0 \sqrt{V_0} \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{\sqrt{V}} = - 2 p_0 V_0 \left(\sqrt{\frac{V_1}{V_0}} - 1 \right) = - 2(\sqrt{2} - 1) p_0 V_0$$

Aby obliczyć zmianę energii wewnętrznej gazu $\Delta U = N c_V \Delta T$ musimy znaleźć zmianę ΔT :

$$T_0 = \frac{p_0 R_0}{R}, \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{R} = \frac{p_0 V_0}{R} \sqrt{\frac{V_1}{V_0}} = \frac{p_0 V_0}{R} \sqrt{2}$$

czyli

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= \frac{p_0^2 V_0}{p_1} = p_1 V_0 \sqrt{\frac{V_1}{V_0}} \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta T = \frac{p_0 V_0}{R} \left(\sqrt{\frac{V_1}{V_0}} - 1 \right) = \frac{p_0 V_0}{R} (\sqrt{2} - 1), \text{ a zatem}$$

zmiana energii wewnętrznej wynosi:

$$\Delta U = \frac{C_V}{R} p_0 V_0 (\sqrt{2} - 1)$$

Korzystając z I zasady termodynamiki:

$$Q = \Delta U - W = \left(\frac{C_V}{R} + 2 \right) p_0 V_0 (\sqrt{2} - 1)$$

Ciepło molowe znajdujemy z definicji:

$$C_{p^2V=const} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p^2V=const} = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_{p^2V=const} = C_V + 2R = const$$

Premianę dla której ciepło molowe jest stałe nazywamy przemianą politropową.

9) Premiane gazów, w której ciepło molowe jest stałe nazywamy przemianą politropową. Wielkość typowych procesów dla gazów doskonałego jest podana w premianach politropowych:

- w przemianie izochorycznej ciepło molowe wynosi C_V ,
- w przemianie izobarycznej ciepło molowe wynosi $c_p = C_V + R$,
- w przemianie adiabatycznej $\delta Q = 0$, czyli ciepło molowe $C = 0$,
- w przemianie izotermicznej $dT = 0$, czyli ciepło molowe $C_T = \infty$.

Wyprowadź wzór na ciepło molowe C_X przy stałym X (gdzie X jest pewną funkcją zmiennych stanu), a następnie wyprowadź ogólne równanie politropy gazów doskonałego. Policz pracę w tej przemianie.

Rozwiązanie: ($N=1 \text{ mol}$)

Korzystamy z I zasady termodynamiki oraz z różniczki zupełnej dU :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dQ = dU - dW = dU + pdV =$$

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

ponieważ $(dQ)_V = dU$ ($dW=0$, bo $V=const$), więc w czynie $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ rozpoznajemy $c_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$:

$$C_X = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X \quad (5.12.)$$

Dla gazu doskonałego $U = U(T)$, czyli $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, stąd

$$C_X - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X, \quad (*)$$

ponieważ

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

wiec dostajemy, że

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_X$$

Dla gazu doskonałego mamy: $V = \frac{RT}{p}$, czyli

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} \quad \text{wstawiając to do}$$

równania (*) dostajemy, że

$$C_X = C_V + p \frac{R}{p} - \frac{RT}{p^2} p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_X = \underbrace{C_V + R}_{C_p} - \underbrace{\frac{RT}{p}}_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_X,$$

czyli

$$C_X - C_p = -V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_X \quad (**)$$

Wydaje się, że (*) i (**) są tak samo niewygodne do znalezienia równania politropy. Jednak biorąc stosunek (*) i (**) można łatwo otrzymać:

$$\frac{C_X - C_p}{C_X - C_V} = -\frac{V}{p} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_X}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X} = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_X$$

Dla politropy C_X jest stałe, czyli lewa strona powyższego równania także. Po prawej stronie mamy

$\frac{(dp)_X}{(dV)_X}$, czyli możemy rozseparować zmienne.

Wprowadzamy oznaczenie: $n = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v}$, wtedy

$$n \frac{\delta V}{V} = - \frac{\delta p}{p} \Rightarrow \delta \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = - \ln\left(\frac{p}{p_0}\right),$$

a stała mamy:

$$pV^n = p_0V_0^n = \text{const} \quad (5.13.)$$

jest to równanie politropny; co więcej mamy także:

$$(*) \quad c_x = \frac{n c_v - c_p}{n - 1} = c_v \frac{n - \gamma}{n - 1}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

W szczególności:

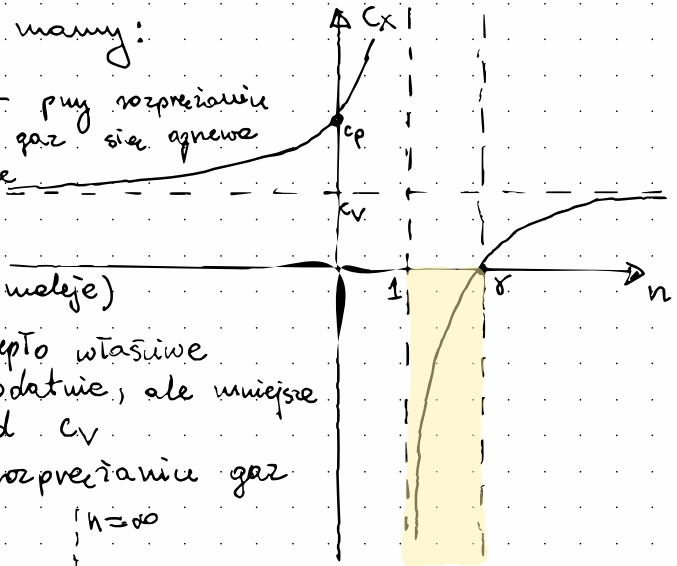
-) $n = 0$, $p = \text{const}$, $c_x = c_p$, izobara
-) $n = 1$, $pV = \text{const}$, $c_x = \infty$, izoterma
-) $n = \gamma = \frac{c_p}{c_v}$, $pV^\gamma = \text{const}$, $c_x = 0$, adiabata
-) $n = \infty$, $V = \text{const}$, $c_x = c_v$, izochora

Konstatając z (*) mamy:

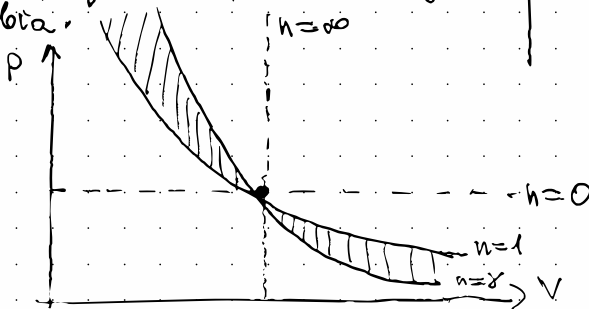
1°) $n \in]0, 1[$, $c_x \in]c_p, \infty[$ - przy rozprężaniu gaz się ogrzewa

2°) $n \in]1, \gamma[$, $c_x < 0$ - ujemne ciepło właściwe (przy dostarczeniu ciepła temp. gazu maleje)

3°) $n > \gamma$, $c_x \in]0, c_v[$ - ciepło właściwe dodatnie, ale mniejsze od c_v



Dla $n > 1$ przy rozprężaniu gaz się ochładza.



Praca w przemianie politropowej: ($n \neq 1$)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} p_1 V_1^n V^{1-n} \Big|_{V_1}^{V_2} =$$

$$\left\{ p_1 V_1^n = p V^n = \text{const} \right\}$$

$$= \frac{p_1 V_1^n}{n-1} \frac{1}{V_1^{n-1}} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right] = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

lub

$$W = \frac{1}{n-1} \left[\frac{p_1 V_1^n}{V_2^{n-1}} - \frac{p_1 V_1^n}{V_1^{n-1}} \right] = \frac{1}{n-1} \left[\frac{p V_2^n}{V_2^{n-1}} - p_1 V_1 \right] =$$

$$= \frac{1}{n-1} [p_2 V_2 - p_1 V_1] = \frac{R}{n-1} [T_2 - T_1]$$

dla $n=1$ mamy:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = - p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R T_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right),$$

$$\left\{ p_1 V_1 = \text{const} = p V \right\}$$

10 Pokaż, że forma ciepła dQ dla układu, którego równanie stanu ma postać $f(p, V, T) = 0$, nie jest formą całkowitą, tzn. $d \oint Q \neq 0$.

Rozwiązanie:

Korzystając z I zasady termodynamiki mamy:

$$dQ = dU - dW = dU + p dV, \text{ stąd}$$

z reguły Leibniza:

$$d(dQ) = \underbrace{d dU}_0 + d(p dV) = dp \wedge dV + p \underbrace{d dV}_0 = dp \wedge dV$$

Korzystając z $p(V, T)$ mamy:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

stad mamy:

$$d\dot{Q} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \wedge dV, \text{ bo } dV \wedge dV = 0.$$

Forma ta byta by zniekształcona, gdyby ciśnienie gazu nie zależało od temperatury w stałej objętości, czyli $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$, ale z doświadczenia wiadomo, że tak nie jest. Dla gazu doskonałego pVT, gdy $V = \text{const}$.

Jest to inny sposób pokazania, że \dot{Q} nie jest formą zupełną, czyli że Q jest funkcją procesu.