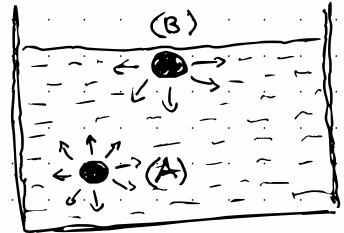


ćwiczenia #6

► NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

Krótko zasięgowe siły przyciągania między cząsteczkami powodują występowanie makroskopowych efektów widocznych zwłaszcza dla cieczy.

Jeżeli rozważymy cząsteczkę znajdującą się we wnętrzu cieczy (A) to siły ze wszystkich ze wszystkich stron pochodzące od innych cząsteczek będą się znosić.



Natomiast cząsteczki (B) znajdujące się w warstwie o grubości odpowiadającej zasięgowi oddziaływania pojawi się wypadkowa siła skierowana ku wnętrzu cieczy. Ta warstwa powierzchniowa wywiera zatem na resztę cieczy pewne ciśnienie, tj. zachowuje się analogicznie do napiętej błony, stąd nazwa napięcie powierzchniowe  $\sigma$ . W nieobecności sił zewnętrznych ciecz dąży do tego, by jej powierzchnie swobodna była minimalna. Praca wykonywana w trakcie zwiększania powierzchni granicy rozdziału faz o  $dA$ , gdy powierzchnia międzyfazowa jest określona napięciem powierzchniowym  $\sigma$  wynosi:

$$dW = \sigma dA$$

(6.1.)

Fazę nazywamy jednorodną pod względem własności fizycznych oraz chemicznych makroskopową część układu. Faza jest rozdzielona od innych wyraźnymi granicami faz.

■ ZADANIA

- 1) Termodynamiczne własności granicy pomiędzy dwoma fazami są opisywane przez funkcję stanu nazywaną napięciem powierzchniowym  $\sigma$ . Jest ono zdefiniowane w odniesieniu do pracy jaką należy wykonać, aby

Zwiększyć powierzchnię granicy faz o  $dA$ , która wynosi  $dW = \sigma dA$ .

a) Rozważając pracę wykonaną przeciw napięciu powierzchniowemu w trakcie przemiany związanej z infintymalnym zwiększeniem promienia kulistej kropli wody, pokaż, że ciśnienie wewnętrzne kropli jest większe niż ciśnienie panujące na zewnątrz o  $2\sigma/R$ , gdzie  $R$  to promień kropli. Ile wynosi ciśnienie panujące wewnątrz bańki mydlanej?

b) W wyniku kondensacji pary wodnej na stałej powierzchni pojawia się kropla wody. W tym przypadku musimy rozważyć trzy napięcia powierzchniowe:  $\sigma_{gc}$  między powietrzną (g) i cieczą (c),  $\sigma_{sc}$  między ciałem stałym (s) i cieczą (c), a także  $\sigma_{gs}$  między powietrzną (g) i ciałem stałym (s). Znajdź kąt kontaktu między wodą, a ciałem stałym (tak zwany kąt zwilżania). Jakie warunki muszą być spełnione, aby na powierzchni ciała stałego powstał cienki film wodny (nastąpiło całkowite zwilżanie)?

### Rozwiązanie:

a) Praca wykonana przez kroplę wody przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu przy zwiększeniu promienia o  $dR$  wynosi:

$$dW = (p - p_0) \cdot 4\pi R^2 dR,$$

gdzie  $p$  jest ciśnieniem wewnątrz kropli, a  $p_0$  jest ciśnieniem atmosferycznym.

W stanie równowagi praca ta powinna być równa wzrostowi energii powierzchniowej:  $\sigma dA = \sigma 8\pi R dR$ ,

gdzie  $\sigma$  to napięcie powierzchniowe, czyli

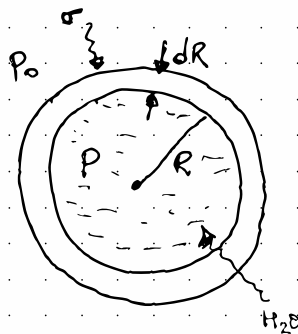
$$(p - p_0) 4\pi R^2 dR = \sigma 8\pi R dR,$$

stąd

$$p = p_0 + \frac{2\sigma}{R}$$

(6.2.)

jest to tzw. wzór Laplace'a.



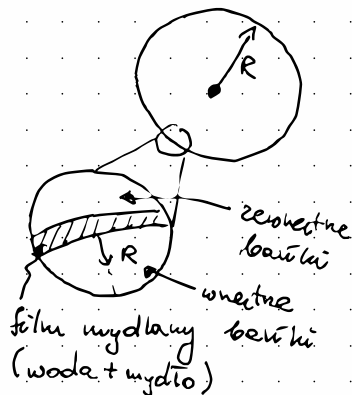
Dla bańki mydlanej mamy dwie powierzchnie powietrze - mydło (wewnętrzna i zewnętrzna) o niemal tym samym promieniu i kąt wiązania, czyli

$$P_{film} - p_0 = P_{zewnetn} - P_{film} = \frac{2\sigma}{R}$$

$$P_{film} = p_0 + \frac{2\sigma}{R}$$

$$P_{zewnetn} = P_{film} + \frac{2\sigma}{R} = p_0 + \frac{4\sigma}{R}$$

zatem we wnętrzu bańki mydlanej ciśnienie jest dwukrotnie większe niż we wnętrzu kropli wody.



b) W stanie równowagi energia związana z trzema powierzchniami powinna przyjmować minimum, czyli

$$dU = \sigma_{gc} dA_{gc} + \sigma_{go} dA_{go} + \sigma_{sc} dA_{sc} \quad (*)$$

Całkowita powierzchnia ciała stałego jest ustalona, czyli

$$dA_{go} + dA_{sc} = 0 \quad (**)$$

wyznaczymy teraz związek między  $dA_{sc}$ , a  $dA_{gc}$ .

Przyjmijmy, że kropla jest przekrojem kuli o promieniu  $R$  (patrz rysunek obok), wtedy

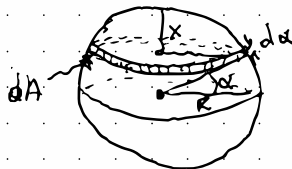
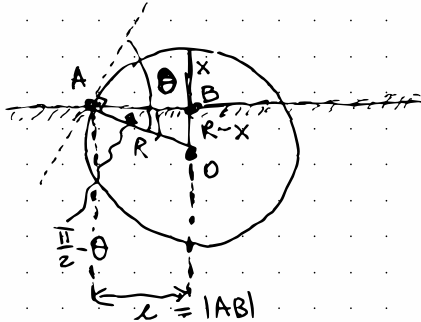
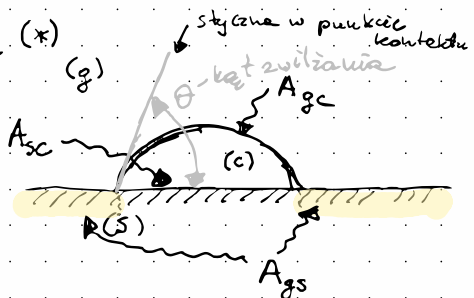
$$R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = R \sin(\theta) = l,$$

$$\text{czyli } A_{sc} = \pi l^2 = \pi R^2 \sin^2 \theta,$$

$$\text{co więcej } \frac{R-x}{R} = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \cos \theta \Rightarrow x = R(1 - \cos \theta)$$

Obliczamy pole powierzchni kropli:

$$dA = 2\pi R^2 \cos \alpha d\alpha \quad (\text{patrz rys. obok})$$



Mamy, zatem

$$A_{gc} = \int dA = 2\pi R^2 \int_{\alpha_{gr}}^{\pi/2} \cos \alpha \, d\alpha = 2\pi R^2 \sin \alpha \Big|_{\alpha_{gr}}^{\pi/2} =$$

$$\alpha_{gr} = \arccos(\sin \theta)$$

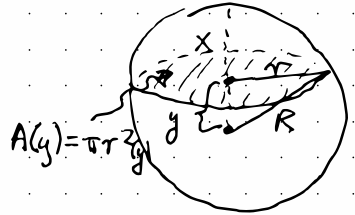
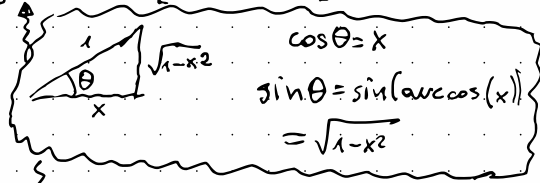
$$= 2\pi R^2 [1 - \sin(\arccos(\sin \theta))] = 2\pi R^2 [1 - \cos \theta]$$

Natomiast objętość kropli wynosi

$$V = \int_{R-x}^R A(y) dy = \left\{ \begin{array}{l} R-x = \\ R - R(1 - \cos \theta) = R \cos \theta \end{array} \right\} =$$

$$= \pi \int_{R \cos \theta}^R (R^2 - y^2) dy =$$

$$= \frac{1}{3} \pi R^3 (\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2)$$



Rozważmy niewielką zmianę

kształtu kropli związaną ze zmianą  $R$  i  $\theta$ , przy czym objętość wody w kropli pozostaje stała, czyli  $V = \text{const.}$  Stosujemy podstawienie:  $u = \cos \theta$ , wtedy

$$\begin{cases} A_{sc} = \pi R^2 (1 - u^2) \\ A_{gc} = 2\pi R^2 (1 - u) \\ V = \frac{\pi R^3}{3} (u^3 - 3u + 2) \end{cases}$$

Dostajemy następujące wariancje ze względu na  $R$  i  $u$  powyższych równań:

$$dA_{sc} = 2\pi R (1 - u^2) dR - 2\pi R^2 u du = 2\pi R \left[ \frac{dR}{du} (1 - u^2) - Ru \right] du$$

$$dA_{gc} = 4\pi R (1 - u) dR - 2\pi R^2 du = 2\pi R \left[ \frac{dR}{du} (1 - u) - R \right] du$$

$$dV = \pi R^2 \left[ \frac{dR}{du} (u^3 - 3u + 2) + R(u^2 - 1) \right] du = 0$$

Z ostatniego równania dostajemy, że

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{du} = - \frac{u^2 - 1}{u^3 - 3u + 2} = - \frac{u+1}{(u-1)(u+2)}$$

wstawiamy to do wyrażeni na  $dA_{sc}$  i  $dA_{gs}$ :

$$dA_{sc} = 2\pi R^2 \left[ \frac{(u^2-1)(u+1)}{(u-1)(u+2)} - u \right] du = 2\pi R^2 \left[ \frac{(u+1)^2 - u(u+2)}{u+2} \right] du =$$

$$= 2\pi R^2 \frac{1}{u+2} du$$

$$dA_{gc} = 2\pi R^2 \left[ \frac{2(u-1)(u+1)}{(u-1)(u+2)} - 1 \right] du = 2\pi R^2 \left[ \frac{2u+2-u-2}{u+2} \right] du =$$

$$= 2\pi R^2 \frac{u}{u+2} du, \text{ czyli}$$

$$dA_{gc} = u dA_{sc} \Rightarrow dA_{gc} = \cos\theta dA_{sc}$$

ponadto

$$\sigma_{gc} dA_{gc} + \sigma_{gs} dA_{gs} + \sigma_{sc} dA_{sc} = 0$$

oraz

$$dA_{gs} = -dA_{sc}, \text{ czyli}$$

$$\left[ \sigma_{gc} \cos\theta + \sigma_{gs} - \sigma_{sc} \right] dA_{sc} = 0 \quad \forall dA_{sc},$$

czyli

$$\sigma_{gc} \cos\theta + \sigma_{gs} - \sigma_{sc} = 0$$

(6.3.)

Możemy z równania (6.3.) wyznaczyć wartość zmienną:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{sc}}{\sigma_{gc}}$$

Warunek całkowitego zmienną odpowiada sytuacji, gdy  $\cos\theta \geq 1$ , czyli

$$\sigma_{gs} - \sigma_{sc} \geq \sigma_{gc}.$$

## ▶ II ZASADA TERMODYNAMIKI

II Zasada termodynamiki wprowadzimy postępując się sformułowanemu neo-Gibbsowskiemu opartym na czterech punktach:

1°) Postulat istnienia entropii

Istnieje funkcja stanu zwana entropią  $S$ , która jest zdefiniowana na wszystkich stanach równowagi. Entropia jest funkcją parametrów ekstensywnych określających stan układu, np. dla prostego układu jednowielocowego:  $S = S(U, V, N)$ .

2°) Zasada maksimum entropii w odniesieniu do układu izolowanego

Wartości parametrów ekstensywnych osiągnięte pod nieobecność więzów maksymalizują entropię układu izolowanego na zbiorze wszystkich stanów równowagi z więzami.

Warunki wyznaczające stan równowagi można zapisać w postaci:

$$dS = 0, d^2S < 0, \quad (6.4)$$

dla  $U = \text{const}$ , co oznacza, że odnosi się ona do układu izolowanego.

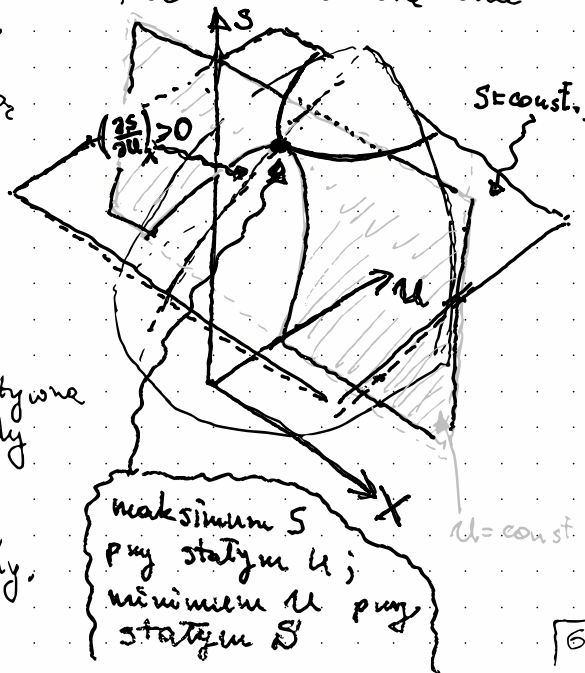
3°) Entropia jest różniczkowalną i monotonicznie rosnącą funkcją energii wewnętrznej:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N, X} > 0 \quad (6.5)$$

4°) Entropia układu złożonego z podukładów jest addytywna ze względu na podukłady

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}, \quad (6.6)$$

gdzie  $\alpha$  numeruje podukłady,



Z postulatu addytywności wynika ekstensywność entropii:

$$S(U_{\text{całk}}, V_{\text{całk}}, N_{\text{całk}}) \stackrel{\text{addytywność}}{=} \sum_{\alpha=1}^n S_{\alpha}(U_{\alpha}, V_{\alpha}, N_{\alpha}) =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^n S(U_{\alpha}, V_{\alpha}, N_{\alpha}) = n S(U, V, N)$$

przy czym  $U_{\text{całk}} = nU$

$$V_{\text{całk}} = nV$$

$$N_{\text{całk}} = nN,$$

całkowita sytuacja się zjednoczyła pod warunkiem  
 $U = U_{\alpha} = U_{\beta} \quad \forall \alpha, \beta$   
 $V = V_{\alpha} = V_{\beta}$   
 $N = N_{\alpha} = N_{\beta}$   
 $S = S_{\alpha} = S_{\beta}$

czyli

$$S(nU, nV, nN) = n S(U, V, N)$$

Różniczkując po parametrze  $n$  i kładąc  $n=1$  dostajemy, że

$$S(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V} N,$$

przy czym definiujemy:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{T} \quad \text{- temperatura bezwzględna}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} = - \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}}_{-P} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N}}_{\frac{1}{T}} = \frac{P}{T} \Rightarrow P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N}$$

- ciśnienie

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V} = - \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = - \frac{\mu}{T} \Rightarrow \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V}$$

- potencjał chemiczny

Równanie to nazywamy związkiem podstawowym w reprezentacji entropii

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N \quad (6.5)$$

ponadto możemy zapisać różniczkę zupełną entropii w zmiennych  $(U, V, N)$ :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (6.6)$$

Odwracając relacje (6.5.) i (6.6.) dostajemy związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej:

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N \quad (6.7.)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (6.8.)$$

Porównując równanie (6.8.) z I zasadą termodynamiki [równanie (5.10.) z ćwiczeń #5] widzimy, że

$$dQ = TdS \quad (6.9.)$$

lub mówiąc inaczej forma ciepła  $dQ$  posiada czynnik całkujący  $\frac{1}{T}$ .

Wniosek ten można wydedukować ze sformułowania

II zasady termodynamiki zaproponowanego przez Carna i Theodora'yego:

W dowolnym otoczeniu dowolnego stanu układu istnieją stany nieosiągalne na drodze adiabatycznej.

Dokładniej sformułowanie to będzie omawiane na kursie fizyki statystycznej w trakcie studiów magisterskich. Chętnym polecam motywy uzupełniające.

## ZADANIA

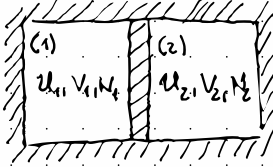
2) Postępując się II zasadą termodynamiki wyprowadzić

wzunki równowagi termicznej, mechanicznej i chemicznej. Rozważć układ, który składa się z dwóch podukładów o energii wewnętrznej  $U_i$ , objętości  $V_i$  oraz liczbie moli  $N_i$  ( $i=1,2$ ), przy czym całkowita liczba moli  $N = N_1 + N_2$ , objętość  $V = V_1 + V_2$  oraz energia wewnętrzna  $U = U_1 + U_2$  są ustalone. W stanie początkowym na układ nałożone są odpowiednie więzy, a w stanie końcowym możliwy jest kontakt termiczny, mechaniczny lub chemiczny. Przekształtować przypadek tzw. tłoka adiabatycznego.



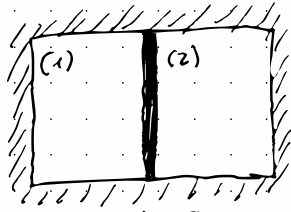
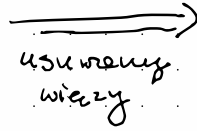
# Równowaga:

## •) równowaga termiczna



stan początkowy:  
produkty (1) i (2)

ściana oddzielona niemiedzią  
ścianką adiabatyczną



stan końcowy:

ścianka adiabatyczna  
została pionowa jest przez  
niemiedzią ścianką  
diatermiczną  
(umożliwie kontakt  
termiczny)

Entropia jest funkcją  
addytywną, czyli

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{ponadto}$$

$$U = U_1 + U_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

Korzystamy z rachunku wariacyjnego:

$$0 = dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2,$$

↑ maksimum entropii

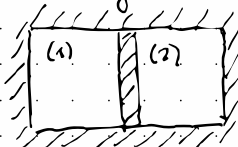
ale  $dU = dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$ , czyli

↑ układ jest izolowany

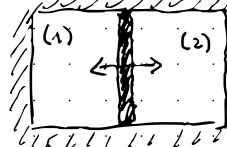
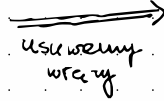
$$\forall \delta U_1: \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} \right] \delta U_1 = 0$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} \Rightarrow T_1 = T_2$$

## •) równowaga mechaniczna



stan pocz.; produkty (1) i (2) oddzielone  
niemiedzią ścianką adiabatyczną



warunek równowagi  
termicznej

stan końcowy:  
ścianka adiabat.  
została pionowa  
tłokiem.

skatenczyzny

Postępujemy analogicznie jak poprzednio:

$$U = \text{const} = U_1 + U_2, \quad V = \text{const} = V_1 + V_2$$

z zasady termodynamiki

$$0 = dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} dV_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2} dV_2$$

addytywność

$$= \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dU_1 + \left[ \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right] dV_1$$

$$dU_1 = -dU_2 \quad \forall dU_1, dV_1, dV_2$$

$$dV_1 = -dV_2$$

czyli  $T_1 = T_2$  oraz  $P_1 = P_2$

są to warunki równowagi mechanicznej.

Dla tłoka adiabatycznego nie możliwy jest kontakt cieplny, ale możliwe jest wykonanie pracy, wtedy

$$0 = dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1$$

Dla produktów (1) i (2) energia wewnętrzna zmienia się zgodnie z I zasadą termodynamiki jak:

$$dU_i = -p_i dV_i, \quad \text{czyli}$$

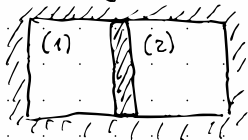
$$-\frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{P_2}{T_2} dV_2 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 = 0,$$

$$dV_1 = -dV_2$$

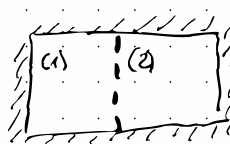
czyli widzimy, że równanie to jest spełnione także mechanicznie. Problem ten może być rozwiązany dopiero przy uwzględnieniu procesów nierównowagowych w obu produktach. Więcej na ten temat znajduje się w materiale uzupełniającym.

o) Równowaga chemiczna

jak  
wyżej



zwiększ. wężzy



ściankę adiabat.  
zastępujemy  
błoną półprzepuszczalną.

Znowu postępujemy analogicznie:

$$\text{const} = U_1 + U_2 = U \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$

$$\text{const} = N_1 + N_2 = N \Rightarrow dN_1 = -dN_2$$

$$0 = dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 =$$

$$= \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1,$$

czyli  $\forall dU_1, dN_1$ :  $T_1 = T_2$ ,  $\mu_1 = \mu_2$

warunki równowagi chemicznej.

- 3) Znajac dla gazu doskonałego barometryczne równanie stanu ( $pV = NRT$ ) oraz kalometryczne równanie stanu ( $U = \frac{3}{2}NRT$ ) znajdź równanie podstawowe w reprezentacji entropii  $S(U, V, N)$ . Pomyśl, że liczba moli gazu jest ustalona.

Rozwiązanie:

Konstanty z ekstensywności entropii:

$$S = Ns(u, v), \text{ gdzie } u = \frac{U}{N}, v = \frac{V}{N} \text{ to odpowiednio}$$

molowa energia wewnętrzna oraz objętość molowa.

Konstanty z (6.6):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

$N = \text{const}$

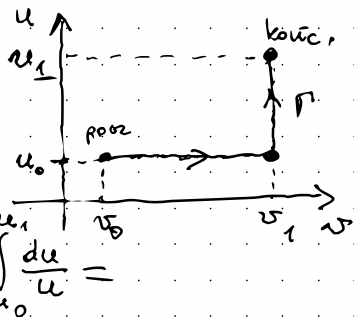
Konstanty z równań stanu:  $u = \frac{3}{2}RT$ ,  $p v = RT$ ,

czyli

$$ds = \frac{3}{2} R \frac{du}{u} + \frac{R}{v} dv$$

Odczytujemy to równanie tak, aby raz zniknął człon z  $du$ , a raz zniknął człon z  $dv$ , czyli

$$\Delta S = S_{\text{końc}} - S_{\text{pocz.}} = \int_r ds = R \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v} + \frac{3}{2} R \int_{u_0}^{u_1} \frac{du}{u} =$$



$$= R \ln\left(\frac{v_1}{v_0}\right) + \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{u_1}{u_0}\right),$$

czyli

$$s(u, v) = R \ln(v) + \frac{3}{2} R \ln(u) + \tilde{s}_0,$$

gdzie  $\tilde{s}_0 = s_0(v_0, u_0) - R \ln(v_0) - \frac{3}{2} R \ln(u_0)$ .

zatem znane konstanty ekstensywności dostajemy:

$$\tilde{S}(U, V, N) = Ns(v, u) = NR \ln V + \frac{3}{2} RN \ln U + N\tilde{s}_0$$

stałą  $\tilde{s}_0$  można wyznaczyć w ramach funkcji statystycznej (ćwiczenia #11).

4) Konstanty z równania podstawowego w reprezentacji energii wewnętrznej wyprowadź relację Gibbsa-Duhema w reprezentacji energetycznej:

$$d\mu = -s dT + v dp$$

Rozwiązanie:

Wykonujemy równanie podstawowe  $U(S, V, N)$ :

$$U = TS - pV + \mu N, \text{ a stąd}$$

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

wstawiamy różniczkę zupełną  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ , wtedy

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0,$$

wyznając to równanie w wielkościach molowych

$$s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N} \text{ otrzymujemy:}$$

$$d\mu = -s dT + v dp$$

(6.10)

relacja Gibbsa-Duhema.

5) Wyznacz potencjał chemiczny gazu doskonałego, którego barometryczne i kalorymetryczne równanie stanu ma postać:  
 $pV = RT$  oraz  $u = \frac{3}{2} RT$

Rozwiązanie:

Wychodimy od równania podstawowego w reprezentacji entropii:

$$S(u, v, N) = \frac{1}{T} u + \frac{p}{T} v - \frac{\mu}{T} N$$

Linijny wzimek tego wyrażenia:

$$ds = \frac{1}{T} du + u d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dv + v d\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\mu}{T} dN - N d\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

pryrowując do wzimeki zupełnej  $ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv - \frac{\mu}{T} dN$  otrzymujemy:

$$u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

Wyzajając powyższe równanie za pomocą wielkości molowych  $u = \frac{U}{N}$ ,  $v = \frac{V}{N}$  otrzymujemy zależę Gibbsa - Duhema w reprezentacji entropowej:

$$u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) = d\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (6.11.)$$

Konystając z równań stanu otrzymujemy:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{3}{2} RT d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{RT}{p} d\left(\frac{p}{T}\right) = \\ = d\left[\frac{3}{2} R \ln\left(\frac{1}{T}\right) + R \ln\left(\frac{p}{T}\right)\right], \text{ czyli}$$

$$\mu(T, p) = -\frac{5}{2} RT \ln(T) + RT \ln(p) + \mu_0$$

6) 1 mol gazu doskonałego rozpręża się od objętości początkowej  $V_1$  do objętości końcowej  $V_2$  w ten sposób, że  $p = \alpha V$ , gdzie  $\alpha$  to stała. Znaleźć zależność temperatury od entropii oraz ciepło dostarczone w trakcie tego procesu.

Rozwiązanie:

Zgodnie z wynikiem zadania 3 mamy:

$$S(U, V, N) = \frac{3}{2} NR \ln(U) + NR \ln V + N\tilde{s}_0$$

$$N = 1 \text{ mol} \quad \text{oraz} \quad U = \frac{3}{2} RTN, \quad \text{czyli}$$

$$S(T, V) = \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{3}{2} RT\right) + NR \ln(V) + N\tilde{s}_0 =$$

$$= \frac{3}{2} R \ln(T) + R \ln(V) + \bar{s}_0,$$

ponieważ  $pV = RT$  oraz  $p = \alpha V$ , więc

$$\alpha V^2 = RT, \quad \text{czyli} \quad V(T) = \sqrt{\frac{RT}{\alpha}},$$

zatem

$$S(T, V) = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{1}{2} R \ln T + \bar{s}_0, \quad \text{gdzie}$$

$$\bar{s}_0 = \tilde{s}_0 + \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{3}{2} R\right) + \frac{1}{2} R \ln R - \frac{1}{2} R \ln \alpha.$$

$$S(T, V) = 2R \ln T + \bar{s}_0, \quad \text{czyli}$$

$$\exp\left[\frac{S - \bar{s}_0}{2R}\right] = T(S)$$

Obliczamy ciepło  $Q(S)$  korzystając z relacji  $dQ = TdS$ ,  
czyli

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS = \int_{S_1}^{S_2} \exp\left(\frac{S - \bar{s}_0}{2R}\right) dS = 2R \exp\left[\frac{S - \bar{s}_0}{2R}\right] \Big|_{S(T_1)}^{S(T_2)} =$$

$$= 2R (T_2 - T_1) = 2(p_2 V_2 - p_1 V_1) = 2\alpha (V_2^2 - V_1^2).$$

# ► JAKOBIANY I TOŻSAMOŚCI TERMODYNAMICZNE

Wygodnym formalizmem pozwalającym na sprawne dowodzenie tożsamości termodynamicznych jest formalizm jacobianów. Jacobian będziemy oznaczać jako:

$$\frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix},$$

przy ich pomocy możemy zapisywać pochodne termodynamiczne i wykonywać na nich przekształcenia.

Mamy, więc

$$1^\circ) \quad \frac{\partial(A, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y$$

$$2^\circ) \quad \frac{\partial(y, A)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(A, y)}{\partial(y, x)} = - \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y$$

$$3^\circ) \quad \frac{\partial(A, B)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(A, B)}{\partial(k, l)} \bigg/ \frac{\partial(x, y)}{\partial(k, l)}$$

Więcej na ten temat można przeczytać w materiałach uzupełniających.

## ■ ZADANIA

7) Wyprowadzić tożsamość:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

Rozwiązanie:

Wypiszemy różniczkę zupełnej entropii  $S(T, V)$  i energii wewnętrznej  $u(T, V)$ :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

wykonyujemy I zasadę termodynamiki:

$$dU = TdS - PdV,$$

wtedy wstawiając  $dS$  i  $dU$  do I z.T. mamy:

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

ponieważ  $dT$  i  $dV$  są dowolne, więc

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (*)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (**)$$

$dS$  jest różniczką zupełną, więc spełnione są dla niej relacje Maxwella:

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V \quad (***)$$

Wstawiając do lewej strony równania (\*) mamy:

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V$$

wstawiając do prawej strony równania (\*\*) mamy:

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \right) \right]_V = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V +$$

Porównując równania dostajemy:

$$-\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0,$$

czyli

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

(6.12.)

8) Wykazać, że

$$\chi_T (C_b - C_a) = C_b (\chi_T - \chi_S),$$

gdzie  $C_A = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_A$  - pojemność cieplna przy stałym A,

$\chi_B = \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_B$  - podatność magnetyczna przy stałym B.



## Rozwiązanie:

Wykonamy stary formalizm jacobianów:

$$L = x_T(C_b - C_M) = T \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_b - \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \right] =$$
$$= T \left[ \frac{\partial(M, T)}{\partial(b, T)} \frac{\partial(S, b)}{\partial(T, b)} - \frac{\partial(M, T)}{\partial(b, T)} \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, M)} \right] =$$

$$= T \left[ \frac{\partial(M, T)}{\partial(b, T)} \frac{\partial(S, b)}{\partial(T, b)} - \frac{\partial(M, T)}{\partial(b, T)} \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, M)} \frac{\partial(S, b)}{\partial(S, M)} \right] =$$

$$= T \left[ \frac{\partial(M, T)}{\partial(b, T)} \frac{\partial(S, b)}{\partial(T, b)} - \frac{\partial(M, T)}{\partial(M, T)} \frac{\partial(S, b)}{\partial(T, b)} \frac{\partial(S, M)}{\partial(S, b)} \right] =$$

$$= T \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_b - \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_b \right] = C_b (x_T - x_S) = P,$$

co trzeba było pokazać.

## ▶ ENTROPIA I PROCESY NIEODWRACALNE

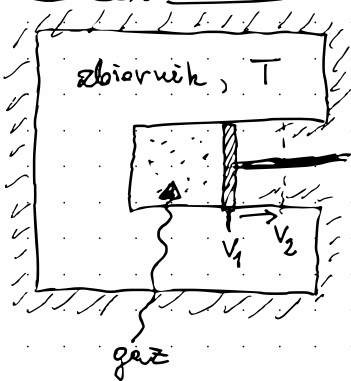
Jednym z wniosków płynących z II zasady termodynamiki jest istnienie procesów nieodwracalnych, co wynika z postulatu wzrostu entropii. Załóżmy, że prowadzimy proces w układzie izolowanym od stanu początkowego A do stanu końcowego B w trakcie którego entropia wzrosła  $S_B > S_A$ . Jeżeli badek chciał wrócić spontanie do stanu A manipulując tylko wierzami dzieje się, że nie będzie to możliwe, bo entropia układu musiałaby zmaleć, a to jest sprzeczne z postulatem wzrostu energii. Oznacza to, że tylko te procesy izolowane w których zmiana entropii wynosi 0 są procesami odwracalnymi.

Dla układu w kontakcie z otoczeniem mówimy, że proces jest odwracalny jeżeli stan układu i stopienia wracając do stanu początkowego.

# ZADANIA

9) Rozważyć odwracalne, izotermiczne rozprężanie gazu doskonałego w temperaturze  $T$  od objętości  $V_1$  do objętości  $V_2$ . Obliczyć zmianę entropii gazu w tym procesie, zmianę entropii otoczenia (zakładać, że jest to duży zbiornik, którego temperatura jest stała i wynosi  $T$ ) i pokazać, że sumaryczna entropia układu gaz-zbiornik nie ulega zmianie. Korzystając z tego wyniku obliczyć zmianę entropii gazu doskonałego podczas nieodwracalnego rozprężania do próżni (czyli od  $V_1$  do  $V_2$  przy temperaturze  $T$ ). Pokazać, że w tym przypadku sumaryczna entropia układu gaz-otoczenie wzrasta.

Rozwiązanie:



Jest to gaz doskonały, więc  $\Delta U = 0$ , bo  $T = \text{const}$ ,

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV =$$

$$= NRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Proces jest odwracalny, zatem

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} = NR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{zbiornik}} = -\frac{Q}{T} = -NR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \begin{array}{l} \text{ciepło jest dostarczane} \\ \text{do gazu} \end{array}$$

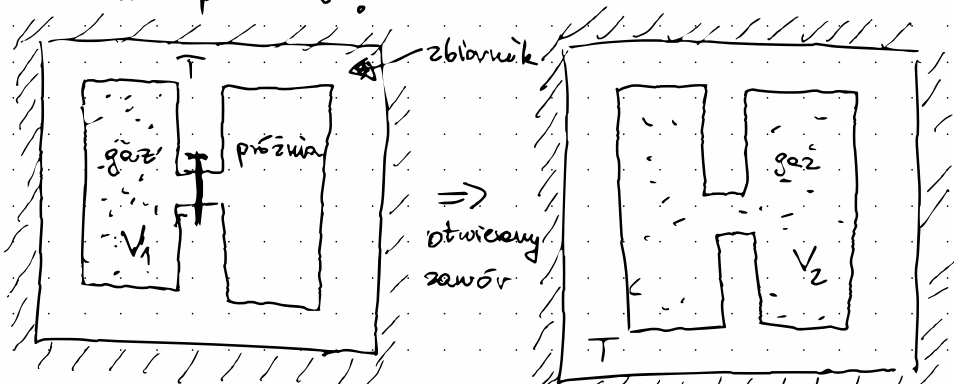
ciepło jest pobierane ze zbiornika

cykli

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{zbiornik}} = 0$$

Sumaryczna entropia nie zmienia się, czyli możliwe jest przeprowadzenie procesu odwrótnego.

Co jeśli będziemy rozprężać gaz izotermicznie w próżni?



Proces ten nie jest procesem kwazistatycznym, ani równowagowym. Jedyne stany początkowy i końcowy są stanami równowagi. Nie możemy tutaj wykorzystać wzoru  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ , bo nie jest on spełniony w tej sytuacji. Jednakże, gdy umiejemy skonstruować proces równowagowy i kwazistatyczny o tym samym stanie początkowym i końcowym okazało się, że entropia jest funkcją stanu będzie ona dokładnie taka sama w obu procesach.

W tym przypadku dokładnie tak jest, bo

$$\Delta S_{\text{gazu}} = NR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ale  $W=0$  w tym procesie, bo nie ma ciśnienia przeciw któremu miałby pracować gaz tym samym także  $Q=0$ , czyli zmiana entropii zbiornika wynosi:

$$\Delta S_{\text{zbiornika}} = 0, \quad (\text{zbiornik nie oddaje ciepła})$$

czyli  $\Delta S = NR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ , zatem proces ten jest nieodwracalny dla gazu i odwracalny dla zbiornika.