

## Przegląd termodynamiki II

W poprzednim wykładzie po wprowadzeniu podstawowych pojęć i wielkości, omówione zostały pierwsza i druga zasada termodynamiki. Tutaj wykorzystamy te zasady, aby opisać pewne własności gazów, wprowadzimy także trzecią zasadę termodynamiki i poznamy jej konsekwencje.

### Niezależność energii gazu doskonałego od objętości

- Zupełność różniczki entropii pozwala udowodnić na gruncie termodynamiki wielokrotnie wykorzystywany fakt niezależności energii gazu doskonałego od objętości przy stałej temperaturze, tzn.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (1)$$

- Korzystając z pierwszej i drugiej zasady termodynamiki piszemy

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (2)$$

- Skoro  $dS$  jest różniczką zupełną to zachodzi

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right)_V. \quad (3)$$

- Obliczając pochodne w równaniu (3) i korzystając z własności pochodnej, mówiącej, że

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V, \quad (4)$$

znajdujemy warunek

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = 0, \quad (5)$$

który po skorzystaniu z równania gazu doskonałego

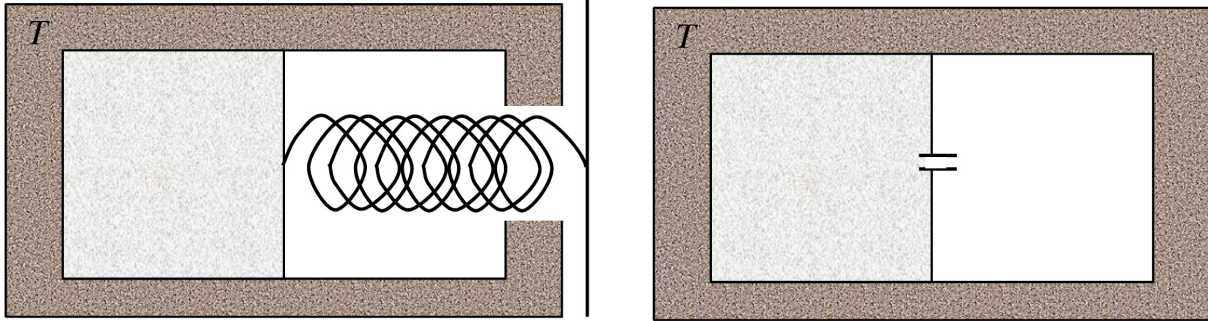
$$pV = nRT, \quad (6)$$

daje poszukiwaną równość (1).

- Relacja (1) jest trywialnie spełniona, jeśli pamiętamy, że energia gazu idealnego znaleziona na gruncie mechaniki statystycznej wynosi  $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ . Jest zaś naruszana, gdy uwzględnimy oddziaływanie między cząsteczkami gazu, które zależy od ich wzajemnej odległości, co sprawia, że energia gazu przy stałej temperaturze zmienia się z objętością.

### Zmiana entropii przy izotermicznym rozprężaniu gazu

Dla ilustracji działania drugiej zasady termodynamiki rozważymy izotermiczne rozprężanie gazu idealnego. W pierwszym wypadku gaz rozprężając się przesunie przegrodę, powodując ściśnięcie sprężyny - mamy wtedy do czynienia z procesem odwracalnym, w drugim gaz rozpręża się w próżnię, co jest procesem nieodwracalnym, patrz Rys. 1. Stany początkowe i końcowe gazu są w obu wypadkach jednakowe. Jeśli scharakteryzować je temperaturą i objętością, w rozważanych procesach zachodzi  $(T, V_1) \rightarrow (T, V_2)$ .



Rysunek 1: Odwracalne i nieodwracalne rozprężanie gazu.

- Przy odwracalnym rozprężaniu gazu, zmiana entropii gazu dana jest wzorem

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}, \quad (7)$$

gdzie uwzględniliśmy, że proces jest izotermiczny. Ponieważ energia wewnętrzna gazu zgodnie z własnością (1) nie ulega zmianie,  $Q$  jest równe wykonanej pracy  $W$  wynoszącej

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8)$$

A zatem

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9)$$

- Zmiana entropii gazu przy nieodwracalnym rozprężaniu w próżnię jest taka sama, bo entropia jest funkcją stanu. Gdzie zatem występuje różnica?
- Poza samym gazem mamy jego otoczenie w postaci termostatu i ewentualnie sprężyny (w przypadku rozprężania odwracalnego). Gdy rozprężanie zachodzi w próżnię, otoczenie nie podlega żadnym zmianom, więc  $\Delta S_{\text{otoczenie}} = 0$ . Gdy rozprężanie jest odwracalne i następuje ściskanie sprężyny, wykonywana jest praca kosztem pobieranego z termostatu ciepła. Dochodzimy więc do wniosku, że  $\Delta S_{\text{otoczenie}} = -\Delta S_{\text{gaz}}$ .
- Stwierdzamy, że całkowita zmiana entropii  $\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{otoczenie}}$  jest zerowa w przypadku rozprężania odwracalnego i dodatnia, wynosząca  $\Delta S_{\text{gaz}}$ , kiedy proces jest nieodwracalny.

## Pojemność cieplna

- Pojemność cieplna układu równa jest ilości ciepła potrzebnej do zmiany temperatury o jeden stopień. Pojemność cieplna zależy od warunków, przy których dostarczamy ciepło.
- Pojemność cieplna przy stałej objętości zdefiniowana jest jako

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad (10)$$

co należy rozumieć jako pochodną  $Q$  po  $T$  przy stałej  $V$ . Ponieważ ciepło nie jest funkcją stanu, należałoby w jego akurat wypadku mówić nie tyle o pochodnej, lecz raczej o porcji ciepła odpowiadającej przyrostowi temperatury.

- Pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu zdefiniowana jest jako

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p. \quad (11)$$

- Rozważmy gaz, którego stan określamy dwoma z trzech parametrów  $(p, V, T)$ . Aby wyznaczyć  $C_V$ , wybieramy  $(V, T)$ , a dla  $C_p$  przyjmujemy jako zmienne niezależne  $(p, T)$ .
- Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki, która daje  $dQ = dU + pdV$ , mamy

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (12)$$

gdy zmiennymi niezależnymi są  $(V, T)$  oraz

$$dQ = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp, \quad (13)$$

gdy zmiennymi niezależnymi są  $(p, T)$ .

- Pojemności cieplne znajdujemy jako

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (14)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (15)$$

gdzie funkcja  $H \equiv U + pV$  nazywana jest entalpią.

- Ciepłem właściwym nazywamy pojemność cieplną na jednostkę ilości substancji np. na mol.

### Równanie Mayera<sup>1</sup>

- Dzięki relacji (1) wyrażenie na  $C_V$  upraszcza się do postaci

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad (16)$$

co pozwala zapisać

$$U = C_V T, \quad (17)$$

jeśli

$$\frac{dC_V}{dT} = 0 \quad \text{oraz} \quad U(T=0) = 0. \quad (18)$$

- Pamiętając o znanym wyrażeniu na energię gazu idealnego  $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ , uzyskanym na gruncie mechaniki statystycznej, znajdujemy

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B, \quad (19)$$

co pokazuje, że pojemność cieplna faktycznie nie zależy od temperatury.

<sup>1</sup>Julius Robert Mayer (1814 - 1878) - niemiecki lekarz i fizyk, odkrywca zasady zachowania energii.

- Skorzystawszy z wyrażenia (17) i równania stanu gazu doskonałego (6), entalpię zapisujemy jako

$$H \equiv U + pV = (C_V + nR)T, \quad (20)$$

co daje równanie Mayera

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_V + nR, \quad (21)$$

zapisywane zwykle w formie

$$C_p - C_V = nR > 0. \quad (22)$$

- Zgodnie z oczekiwaniami, pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu jest większa niż pojemność przy stałej objętości.

### Równanie adiabaty gazu doskonałego

- Gdy zachodzi proces adiabatyczny ( $dQ = 0$ ), pierwsza zasada termodynamiki orzeka, że

$$dU + pdV = 0. \quad (23)$$

- Korzystając z wyrażenia (17) i równania stanu gazu doskonałego (6), równanie (23) przepisujemy jako

$$\frac{dT}{T} = -\gamma \frac{dV}{V}, \quad (24)$$

gdzie  $\gamma \equiv \frac{nR}{C_V}$ . Całkując równanie (24), dostajemy

$$\ln T = -\gamma \ln V + \text{const.}, \quad (25)$$

gdzie const. oznacza stałą dowolną. Równanie (25) można zapisać jako

$$TV^\gamma = \text{const.} \quad (26)$$

lub korzystając z równania stanu (6) w postaci

$$pV^{1+\gamma} = \text{const.} \quad (27)$$

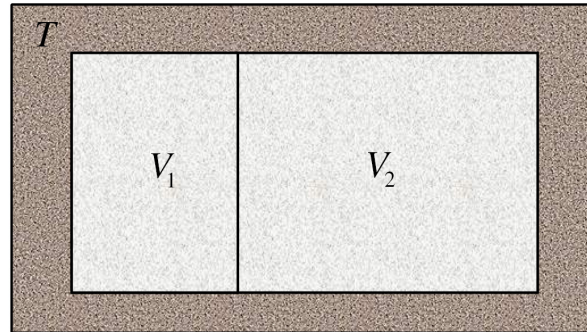
W równaniach (25, 26, 27) “const.” oznacza za każdym razem inną stałą.

- Równanie (27) jasno pokazuje, że zgodnie z oczekiwaniem ciśnienie przy sprężaniu adiabatycznym rośnie szybciej niż przy sprężaniu izotermicznym.

### Trzecia zasada termodynamiki

Druga zasada termodynamiki określa różnicę entropii danego układu w dwóch różnych stanach. Trzecia zasada pozwala określić absolutną wartość entropii.

- Trzecia zasada termodynamiki mówi, że entropia każdego układu w temperaturze zera bezwzględnego jest stałą uniwersalną, którą można wybrać jako równą zero.



Rysunek 2: Co określa pozycję przegrody?

- Z trzeciej zasady wynika, że pojemność cieplna  $C_p$ ,  $C_V$  lub jeszcze jakaś inna, którą oznaczmy jako  $C$ , znika w temperaturze zera bezwzględnego. Wynika to z następującego rozumowania. Zapisując  $dQ$  jako  $dQ = C(T)dT$ , gdzie dopuszczamy zależność pojemności cieplnej od temperatury, entropia jako funkcja  $T$  przyjmuje postać

$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T')}{T'} dT'. \quad (28)$$

Gdy  $T \rightarrow 0$ , odcinek po którym całkujemy jest krótki, więc pojemność cieplną w obszarze niskich temperatur możemy zawsze przybliżyć wyrażeniem

$$C(T) = aT^\alpha, \quad (29)$$

gdzie  $a$  nie zależy od  $T$ . Podstawiając (29) do formuły (28) i wykonując całkowanie, otrzymujemy

$$S(T) = \frac{a}{\alpha} T^\alpha. \quad (30)$$

Skoro  $S(T) \rightarrow 0$ , gdy  $T \rightarrow 0$ , więc wykładnik  $\alpha$  musi być dodatni. To zaś oznacza, że  $C(T) \rightarrow 0$ , gdy  $T \rightarrow 0$ .

- Znikanie pojemności cieplnej w temperaturze zera bezwzględnego jest niezgodne z niezależnością od temperatury formuły (19), odnoszącej się do gazu doskonałego. Formułę (19) wyprowadza się na gruncie klasycznej mechaniki statystycznej, a dopiero uwzględnienie efektów kwantowych, odgrywających kluczową rolę w obszarze niskich temperatur, usuwa niezgodność.
- Znikanie pojemności cieplnej w  $T = 0$  pokazuje nieosiągalność zerowej temperatury. Im mniejsza jest bowiem temperatura, tym większy jej wzrost powoduje ta sama porcja ciepła. Przy zerowej pojemności każda skończona porcja ciepła powoduje nieskończenie wielki wzrost temperatury.

## Energia swobodna

Dotychczas wprowadziliśmy już trzy termodynamiczne funkcje stanu: energię, entropię, entalpię. Wyjaśnimy teraz powody dla wprowadzenia kolejnej.

- Energia swobodną  $F$  definiujemy jako  $F \equiv U - TS$ .
- Użyteczność energii swobodnej wynika z faktu, że stan układu o ustalonych wartościach  $T$  i  $V$  odpowiada minimum  $F$ .

- Wykażemy najpierw, że przy ustalonych  $T$  i  $V$  wartość  $F$  osiąga ekstremum. W tym celu obliczamy różniczkę  $F$

$$dF = dU - SdT - TdS = -pdV - SdT, \quad (31)$$

gdzie skorzystaliśmy z pierwszej i drugiej zasady termodynamiki. Przyrównując  $dQ$  do  $TdS$  przyjęliśmy, że przepływ ciepła ma charakter odwracalny. Równanie (31) jasno pokazuje, że przy ustalonych  $T$  i  $V$ , kiedy  $dV = 0$  i  $dT = 0$ , różniczka  $dF$  znika. A zatem wartość  $F$  jest wtedy ekstremalna.

- Pokażemy teraz, że przy ustalonych  $T$  i  $V$  wartość  $F$  jest minimalna. Jeśli przepływ ciepła nie ma charakteru odwracalnego  $dQ \leq TdS$  i dla  $dV = dT = 0$  dostajemy

$$dF = dQ - TdS \leq 0. \quad (32)$$

A zatem przyrost energii swobodnej jest *ujemny*, co oznacza, że przy ustalonych  $T$  i  $V$  wartość  $F$  jest minimalna.

- Jako proste zastosowanie warunku minimalności  $F$  rozważmy zbiornik z gazem w kontakcie z termostatem. Zbiornik jest przedzielony ruchomą przegrodą na dwie części o objętościach  $V_1$  i  $V_2$ , przy czym całkowita objętość zbiornika  $V = V_1 + V_2$  jest ustalona, patrz Rys. 2. Ponieważ całkowita objętość  $V$  i temperatura  $T$  układu są ustalone, pozycję przegrody określa minimum  $F$ . Zobaczmy czemu to minimum odpowiada. Jako że energia swobodna jest wielkością ekstensywną, energia swobodna całego układu jest sumą energii swobodnych jego części. A zatem mamy  $F = F_1(V_1) + F_2(V - V_1)$ . Warunek minimum  $F$  ma postać

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T = 0, \quad (33)$$

co przepiszemy jako

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T. \quad (34)$$

Wzór (31) podpowiada, że

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (35)$$

A zatem warunek (33) przybiera postać równości ciśnień po obu stronach przegrody

$$p_1 = p_2, \quad (36)$$

czyli warunku mechanicznej równowagi, który można było wydedukować, nie mając nawet pojęcia o termodynamice.

## Entalpia swobodna

Dyskusja energii swobodnej sugeruje, że przechodząc od ustalonych wartości  $(V, T)$  do innych, np.  $(p, T)$ , potrzebna nam będzie inna funkcja, której ekstremum określi stan układu. W przypadku  $(p, T)$  jest to entalpia swobodna.

- Entalpię swobodną  $G$  definiujemy jako  $G = F + pV$ .
- Stan układu o ustalonych wartościach  $T$  i  $p$  odpowiada minimum  $G$ , co dowodzimy analogicznie jak warunek minimalności  $F$  przy określonych wartościach  $T$  i  $V$ .

Na tym kończymy ten krótki przegląd termodynamiki fenomenologicznej, nauki pięknej, użytecznej i rozległej. Warto więc by się w niej pewnie głębiej zanurzyć. Czas nam jednak ku mechanice statystycznej zdążyć.