

## Krótki przegląd termodynamiki

Termodynamika fenomenologiczna oferuje makroskopowy opis układów statystycznych w stanie równowagi termodynamicznej bądź w stanach jemu bliskich. Zapożyczony ze słownika filozofii termin *fenomenologiczna* oznacza skupienie się na zjawiskach (fenomenach) jako takich, nie zaś na (domniemanych) mechanizmach, które za nimi stoją. To co jest słabością termodynamiki, a więc brak odniesienia do mikroskopowej struktury materii, stanowi jednocześnie o jej sile i pięknie. Pokazuje bowiem, jak wiele można zrozumieć, nic nie wiedząc o budowie fizycznego układu.

Termodynamiczny opis formułowany jest za pomocą wielkości (parametrów) termodynamicznych i polega na określeniu ich wzajemnych relacji. Niektóre wielkości termodynamiczne, takie jak ciśnienie czy objętość, mają prosty sens mechaniczny czy geometryczny, inne jak temperatura lub entropia, są wielkościami pojawiającymi się właśnie na gruncie termodynamiki, więc wymagają wprowadzenia i objaśnienia.

### Wielkości termodynamiczne

- Wszelkie wielkości termodynamiczne dzielimy na ekstensywne, których wartość jest proporcjonalna do ilości substancji i intensywne niezależne od ilości substancji. Przykładem wielkości ekstensywnej jest masa układu, a intensywnej gęstość masy.
- Pamiętając, że ciśnienie  $p$  równe jest sile na jednostkę powierzchni, stwierdzamy, że (infinitesimalnie mała) praca  $dW$  związana ze zmianą objętości gazu  $V$  wynosi

$$dW = pdV. \quad (1)$$

Zauważmy, że praca wykonywana nad układem związana z jego sprężaniem ( $dV < 0$ ) ma znak ujemny, a pracą przy rozprężaniu gazu ( $dV > 0$ ) znak dodatni.

- Ciepło  $Q$  pobierane lub oddawane przez układ równe jest przekazywanej energii, jeśli nie towarzyszy temu wykonanie pracy. Sens ciepła właściwie określa omówiona dalej pierwsza zasada termodynamiki.
- Temperatura  $T$  jest wielkością charakteryzującą stan równowagi. Jej określenie na gruncie termodynamiki napotyka pewne trudności. Więcej o temperaturze będziemy mogli powiedzieć wprowadziliśmy zerową i drugą zasadę termodynamiki oraz pojęcie gazu idealnego. Nie zawadzi, oczywiście, pamiętać o temperaturze jako o mierze średniej energii kinetycznej molekuł, o czym poucza nas mechanika statystyczna.

### Równanie stanu

- Wyobraźmy sobie, że mamy pewną liczbę parametrów termodynamicznych opisujących układ. Równanie stanu pozwala wyrazić jeden parametr przez pozostałe.
- W przypadku gazu parametrami są zwykle  $p, V, T$ . Równanie stanu postaci

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2)$$

pozwała wyznaczyć jeden parametr jako funkcję dwóch innych.

## Gaz idealny

- Na gruncie termodynamiki gaz idealny definiujemy poprzez jego równanie stanu

$$pV = nRT, \quad (3)$$

gdzie  $n$  jest liczbą moli gazu, a  $R$  *stałą gazową*,  $R \approx 8.3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ . Jak wiadomo, zachodzi równość

$$nR = Nk_B, \quad (4)$$

w której  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$  jest *stałą Boltzmanna*, a  $N$  jest liczbą atomów gazu, na których istnienie jednak w termodynamice zwykle się nie powołujemy.

- Równanie stanu gazu idealnego określa absolutną skalę temperatury, której zero odpowiada (wyekstrapolowanemu) punktowi znikania ciśnienia.

## Zerowa zasada termodynamiki

- Mówimy, że dwa układy są w kontakcie cieplnym, jeśli możliwy jest przepływ ciepła między układami.
- Układy  $A$  i  $B$  będące w kontakcie cieplnym są w równowadze cieplnej, jeśli nie zachodzi między nimi przepływ ciepła.
- Zerowa zasada termodynamiki stwierdza: Jeśli układ  $A$  jest w równowadze cieplnej z układem  $B$ , a  $B$  jest w równowadze z układem  $C$ , to  $A$  jest w równowadze z  $C$ .
- Temperaturę układu możemy określić doprowadzając go do równowagi cieplnej z gazem idealnym.

## Procesy termodynamiczne

- W termodynamice rozważamy rozliczne procesy, w których dany układ doświadcza zmian warunków zewnętrznych - jest sprężany bądź rozprężany, podgrzewany lub ochładzany. Zakładamy przy tym zawsze, że procesy owe są quasi-stacjonarne, czyli tak powolne, że układ przez cały czas pozostaje w stanie równowagi termodynamicznej. W języku mechaniki statystycznej powiedzielibyśmy, że charakterystyczny czas zmiany warunków zewnętrznych jest dużo dłuższy od charakterystycznego czasu przywracania równowagi.
- Procesy zachodzące przy stałej objętości nazywamy izochorycznymi, przy stałej temperaturze izotermicznymi, przy stałym ciśnieniu izobarycznymi, a bez wymiany ciepła adiabatycznymi.
- Proces jest odwracalny, jeśli zamiana warunków początkowych i końcowych powoduje przebieg procesu w odwrotnym kierunku. W przeciwnym razie mamy do czynienia z procesem nieodwracalnym.

## Różniczka zupełna

- Różniczką zupełną funkcji  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  nazywamy wyrażenie

$$df = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n, \quad (5)$$

takie że

$$\frac{dX_i}{dx_j} = \frac{dX_j}{dx_i}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (6)$$

Sens warunku (6) łatwo zrozumieć, pamiętając, że różniczka zupełna funkcji  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  wynosi

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n. \quad (7)$$

Warunek (6) jest wówczas trywialnie spełniony ze względu na znaną własność pochodnej

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}. \quad (8)$$

- Ważną własnością różniczki zupełnej jest niezależność od drogi całki

$$\int_A^B df = f(B) - f(A) \quad (9)$$

gdzie  $A$  i  $B$  oznaczają, odpowiednio, początkowy i końcowy zbiór wartości zmiennych  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ .

## Termodynamiczna funkcja stanu

- Funkcją stanu nazywamy wielkość, która jest całkowicie określona przez stan danego układu, nie zależy zaś od procesu, w efekcie którego ten stan został osiągnięty.
- Jeśli  $F$  jest funkcją stanu, to  $dF$  jest różniczką zupełną.

## Pierwsza zasada termodynamiki

- Pierwszą zasadę termodynamiki można sformułować następująco: Energia wewnętrzna układu  $U$  jest funkcją stanu, a jej różniczka zupełna dana jest wzorem

$$dU = dQ - dW. \quad (10)$$

- Zwróćmy uwagę, że  $dU$  jest różniczką zupełną, chociaż ani  $dQ$ , ani  $dW$  nie mają tej własności, jako że  $Q$  i  $W$  nie są funkcjami stanu.
- Z pierwszej zasady wynika możliwość zamiany ciepła na pracę i odwrotnie. Trudno przecenić praktyczne znaczenie wykorzystania tej możliwości dla rozwoju naszej cywilizacji.

## Druga zasada termodynamiki

Sercem całej termodynamiki, jej kluczową ideą jest druga zasada, którą sformułujemy następująco:

- Wyrażenie  $dS = \frac{dQ}{T}$ , gdzie  $dQ$  jest przekazem ciepła w procesie odwracalnym, jest różniczką zupełną, co sprawia, że wielkość  $S$  zwana entropią jest funkcją stanu, przy czym

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (11)$$

gdzie równość zachodzi dla procesu odwracalnego przeprowadzającego układ ze stanu  $A$  w stan  $B$ . Drugą zasadę termodynamiki zapisuje się często w postaci relacji  $dQ \leq TdS$ .

- W przypadku procesu adiabatycznego ( $dQ = 0$ ) mamy  $S(A) \leq S(B)$ , co prowadzi do słynnego stwierdzenia, że entropia układu izolowanego nie maleje.

## 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 zeru.
- Z trzeciej zasady wynika, że pojemność cieplna, 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

$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T')}{T'} dT'. \quad (12)$$

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

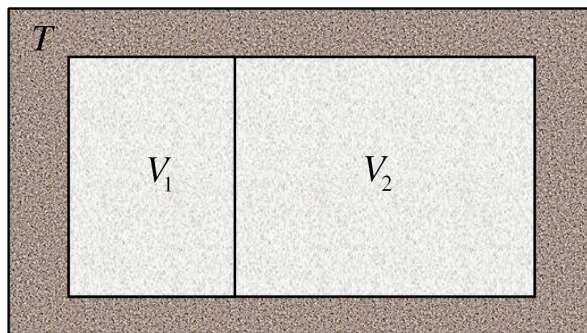
$$C(T) = aT^\alpha, \quad (13)$$

gdzie  $a$  nie zależy od  $T$ . Podstawiając (13) do formuły (12) i wykonując całkowanie, otrzymujemy

$$S(T) = \frac{a}{\alpha} T^\alpha. \quad (14)$$

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  $T = 0$  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.



Rysunek 1: Co określa pozycję przegrody?

## Energia swobodna

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

- Energię 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  $F$

$$dF = dU - SdT - TdS = -pdV - SdT, \quad (15)$$

gdzie skorzystaliśmy z pierwszej i drugiej zasady termodynamiki. Przyrównując  $dQ$  do  $TdS$  przyjęliśmy, że przepływ ciepła ma charakter odwracalny. Równanie (15) 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

$$dF = dQ - TdS \leq 0. \quad (16)$$

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. 1. 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

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T = 0, \quad (17)$$

co przepisujemy jako

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_T = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_T. \quad (18)$$

Wzór (15) podpowiada, że

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (19)$$

A zatem warunek (17) przybiera postać równości ciśnień po obu stronach przegrody

$$p_1 = p_2, \quad (20)$$

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  $V$ .