

Podstawy termodynamiki

Ewa Banachowicz, Zakład Biofizyki Molekularnej, Wydział Fizyki UAM Poznań, 2018/2019

[R.Hołyśt] R.Hoyst, A.Poniewierski, A.Ciach, „Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów”
Wydawnictwo Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego, 2005

[Ferchminowie] I.Danielewicz-Ferchmin, A.R. Ferchmin, „Ciepło” t.I, Wydawnictwo Naukowe UAM,
1995

[Halliday] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, „Podstawy Fizyki”, t.II, PWN

[Kurzyński] wykłady dostępne na stronie: <http://kurzphys.home.amu.edu.pl/lectures.html>

- Wykład 1 (podst1.pdf): <http://kurzphys.home.amu.edu.pl/lectures/podst1.pdf>
- Wykład 2 (ci2.pdf): <http://kurzphys.home.amu.edu.pl/lectures/ci2.pdf>
- Wykład 3 (ci3.pdf): <http://kurzphys.home.amu.edu.pl/lectures/ci3.pdf>

1. Układ

- Wyodrębnienie układu z otoczenia
 - Układ: otwarty, zamknięty, izolowany
 - Otoczenie
 - Granica/osłona/ścianka: otwarta, adiabatyczna, diatermiczna
- Oddziaływanie układu z otoczeniem
 - Przepływ ciepła
 - Przepływ cząsteczek (transport masy)
 - Praca otoczenia nad układem: praca mechaniczna (objętościowa, ekspansji), praca pól (pole elektryczne – orientacja dipoli elektrycznych)

2. Opis układu

- Parametry opisujące układ (parametry termodynamiczne) [Ferchminowie, „Ciepło”, s.12]
 - Parametry ekstensywne (zależne od wielkości układu: m , V , U)
 - Parametry intensywne (T , p , ρ , ...)
 - Parametry zewnętrzne (związane z możliwością wpływu otoczenia na układ: V)
 - Parametry zależne (zależne od innych parametrów: U , en. wewnętrzna nie jest mierzona bezpośrednio, jest funkcją stanu)
 - Parametry niezależne (mierzone bezpośrednio: T , p , V ,)
 - Parametry stanu (parametry niezależne od historii układu ($T, p, n, V, \dots$))
 - Parametry zależne od drogi procesu (nie są parametrami stanu: W , Q)

3. Stan układu – stan równowagi

[Ferchminowie, „Ciepło”, s.15]

- Stan równowagi (cieplnej = termicznej = termodynamicznej), stan układu, który można opisać parametrami stanu (= parametrami niezależnymi od jego historii: p , T , V , n).
 - Równowaga pełna
 - Równowaga niepełna
 - Równowaga względna
- Stan stacjonarny
- Tranzytywność -> „zerowa” zasada termodynamiki

Dla układu jednoskładnikowego zwykle wystarczą dwa parametry (bo równanie stanu):

$$V = f(n, p, T) \text{ lub } p = f(n, V, T)$$

- Notacja stanu

4. Równanie stanu

- Gaz doskonały – równanie Clapeyrona
- Gaz rzeczywisty – równanie Van der Waalsa

5. Proces

- Proces zmiany stanu – transformacja, zmiana stanu termodynamicznego układu z czasem określa ścieżkę (drogę procesu)
 - Proces odwracalny
 - Proces nieodwracalny
 - Proces cykliczny
 - Proces adiabaticzny ($Q=0$)
 - Proces izochoryczny ($V=\text{const}$)
 - Proces izobaryczny ($p=\text{const}$)
 - Proces izotermiczny ($T=\text{const}$)
 - Proces quasi-statyczny
- Ścieżka/Droga procesu – sekwencja stanów pośrednich
- Notacja

6. Ciepło

- Ciepło – forma energii wymienianej między układem a otoczeniem, Q [J], nie jest funkcją stanu (nie jest różniczką zupełną – zależy od drogi procesu)
 - Pojemność cieplna
 - Ciepło właściwe
 - Ciepło molowe

- Ciepło właściwe dla $p=\text{const}$ (izobaryczne)
- Ciepło właściwe dla $V=\text{const}$ (izochoryczne)
- Ciepło przemiany
- Mechanizm przekazywania ciepła
 - Przewodnictwo
 - Konwekcja
 - Promieniowanie

7. Praca

- Praca – forma energii jaką układ wymienia z otoczeniem zmieniając swoje parametry makroskopowe, W [J], nie jest funkcją stanu (nie jest różniczką zupełną – zależy od drogi procesu):
 - V – praca objętościowa (zmiana położenia tłoka)
 - Praca nieobjętościowa (np. praca pola elektrycznego – przepływ ładunku, orientacja dipoli,...)
- Praca gazu (przykład z rozprężaniem)
- Praca jako różniczka niezupełna (zależność od drogi/ścieżki procesu)

8. Energia wewnętrzna

- Energia wewnętrzna – funkcja stanu, niemierzalna bezpośrednio, suma en. potencjalnej i kinetycznej wszystkich atomów i cząsteczek torzących układ
- Zmiana energii wewnętrznej :
 - Praca nad układem (objętościowa)
 - Praca pól zewnętrznych (elektrycznego, magnetycznego,...)
 - Przepływ ciepła
 - Przepływ materii
- **Pierwsza zasada Termodynamiki**
- Szczególne przypadki (pierwszej zasady termodynamiki)
 - Przemiana adiabatyczna ($Q=0$)
 - Przemiana izochoryczna ($V=\text{const} \rightarrow W=0$)
 - Proces cykliczny
 - Rozprężanie swobodne
- I zasada termodynamiki wg Calussiusa (zasada zachowania energii Wszechświata)

9. Przemiany gazowe

- Gazy doskonałe (cechy)
- Przemiany gazowe:
 - Gay-Lussaca ($p=\text{const}$)
 - Charlesa ($V=\text{const}$)
 - Boye'a i Mariotte'a ($T=\text{const}$)
 - adiabatyczna ($Q=0$) – równanie Poissona
- Równanie Calpeyrona (równanie stanu gazu doskonałego)
- Równanie Van der Waalsa (równanie stanu gazu rzeczywistego)

10. Kinetyczna teoria gazów

[Halliday, tom II]

- Powiązanie parametrów makroskopowych (T , p) z mikroskopowymi (energia kinetyczna cząsteczek, średnia kwadratowa prędkość cząsteczek)
 - Ciśnienie a prędkość
 - Prędkość średnia kwadratowa
 - Energia kinetyczna cząsteczek i związek z temperaturą
 - Średnia droga swobodna
 - Rozkład prędkości (Maxwella)

11. Molowe ciepło właściwe

- Energia wewnętrzna gazu doskonałego
- Ciepło właściwe/molowe ciepło właściwe, pojemności cieplne
 - W przemianie izochorycznej ($V=\text{const}$)
 - W przemianie izobarycznej ($p=\text{const}$)
 - W przemianie adiabatycznej ($Q=0$)
- Energia wewnętrzna i ciepło właściwe dla f -stopni swobody
- Zasada ekwipartycji energii
- Entalpia – ciepło izobaryczne

12. Entropia

- Entropia – kierunek procesu
 - proces odwracalny
 - proces nieodwracalny
- Definicja
 - Fenomenologiczna (związana z ilością ciepła)
 - Statystyczna (związana z liczbą stanów)
- Entropia jako funkcja stanu
- Wzrost entropii w wyniku nieodwracalnego przepływu ciepła
- Wzrost entropii w procesie swobodnego rozprężania gazów

13. Druga zasada termodynamiki

- Definicja wg. Clausiusa
- Definicja wg. Thomsona
- Definicja z entropią (układ adiabatyczny dochodzący do równowagi)

14. Silniki cieplne

- Silnik i chłodziarka (schemat)
- Procesy w cyklu Carnotta
- Sprawność silnika Carnotta

15. Trzecia zasada termodynamiki

- Trzecia zasada termodynamiki
- Temperatura bezwzględna

16. Potencjały termodynamiczne

- Energia swobodna Helmholtza – F
- Energia swobodna Gibbsa – G
- Równanie Gibbsa-Duhema
- Entalpia – H
- Wielki potencjał termodynamiczny - Ω

17. Wprowadzenie do termodynamiki statystycznej

[Kurzyński]

- Determinizm fizyczny i równania ruchu,
 - niestabilność ruchu jako przyczyna nieodwracalności,
 - własność mieszania i dążenie do stanu równowagi termodynamicznej (rozdział 1.6),
 - definicja entropii Boltzmanna-Gibbsa,
 - mechanizm wzrostu entropii (rozdział 1.7), prawo wielkich liczb (rozdział 1.8),
 - znaczenie ergodyczności oraz czasowego zaniku korelacji
-
- Stan termodynamiczny: zmienne termodynamiczne (rozdział 2.1),
 - Równowaga termodynamiczna pełna i częściowa (rozdział 2.2)
 - cztery postulowane własności entropii Clausiusa (rozdział 2.3),
 - definicja temperatury (rozdział 2.4), definicja sił termodynamicznych (rozdział 2.5),
 - równania stanu i równanie Eulera (rozdział 2.6)
 - trzy równania stanu gazu doskonałego (rozdział 2.7).
-
- Procesy termodynamiczne: definicja pracy, ciepła i dyssypacji (rozdział 3.1)
 - Energia swobodna i związana
 - transformacja Legendre'a,
 - potencjały termodynamiczne,
 - definicja pojemności i podatności.

(zagadnienia niezrealizowane na zajęciach)

- Elementy termodynamiki statystycznej: mikrokanoniczny i kanoniczny rozkład prawdopodobieństwa, statystyczna interpretacja termodynamiki, suma stanów klasycznego gazu doskonałego, wielki kanoniczny rozkład prawdopodobieństwa, statystyki Bosego-Einsteina i Fermiego-Diraca, termodynamika promieniowania elektromagnetycznego, niezwykle własności gazów kwantowych.