

1. Układy termodynamiczne i zasady termodynamiki

1.1. Z jaką prędkością powinna lecieć ołowiana kulka, aby przy uderzeniu o niesprężystą ścianę uległa stopieniu, jeżeli jej temperatura początkowa wynosi T_0 , a temperatura topnienia i ciepło topnienia dla ołowiu wynoszą odpowiednio T_t i c_t . Zderzenie ze ścianą traktować jako doskonale niesprężyste. Ciepło właściwe dla ołowiu wynosi c .

Rozwiązanie

Wychodzimy z wzoru na energię kinetyczną E_k dla kulki poruszającej się z prędkością v :

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2.$$

Ciepło potrzebne do ogrzania kulki do temperatury topnienia ołowiu i stopienia jej bez dalszej zmiany temperatury jest równe:

$$\Delta Q = mc\Delta t + mc_t = mc(T_t - T_0) + mc_t.$$

Ciepło to jest równoważne pracy mierzonej w dżulach

$$\Delta W = [mc(T_t - T_0) + mc_t].$$

Przyrównując tę pracę do energii kinetycznej kulki, mamy:

$$\frac{mv^2}{2} = mc(T_t - T_0) + mc_t.$$

Stąd otrzymujemy poszukiwaną prędkość kulki:

$$v = \sqrt{2c(T_t - T_0) + 2c_t}.$$

1.2. Maszyna wykonująca n obrotów na minutę jest hamowana hamulcem chłodzonym wodą. Moment siły tarcia wynosi M . w czasie hamowania zużywa na chłodzenie w ciągu godziny objętość V_0 wody o temperaturze T_0 . Jaką temperaturę T będzie mieć odpływająca woda, jeśli 75% pracy sił tarcia idzie na podwyższenie energii wewnętrznej wody?

Rozwiązanie

Praca w momencie siły M na drodze kątowej φ jest równa:

$$W = M\varphi.$$

Zatem praca W_0 , która idzie na podwyższenie energii wewnętrznej wody jest określona przez wyrażenie:

$$W_0 = 0.75W = 0.75M\varphi,$$

przy czym $\varphi = 2\pi nt$.

Ilość ciepła, która powstanie z tej pracy oznaczmy przez Q , wtedy

$$W_0 = Q.$$

Ciepło potrzebne do ogrzania masy m wody o ΔT jest równe: $Q = mc\Delta T$.

Podstawiając do poprzedniego wzoru otrzymujemy równanie:

$$mc\Delta T = 0.75M\varphi.$$

Stąd znajdujemy poszukiwaną zmianę temperatury wypływającej wody:

$$\Delta T = \frac{2\pi \cdot 0.75nMt}{mc}, \quad \Rightarrow T = T_0 + \frac{2\pi \cdot 0.75nMt}{mc}.$$

1.3. W ciągu godziny kompresor zasysa V_0 metrów sześciennych powietrza atmosferycznego i spręża go do ciśnienia p_1 . Kompresor jest chłodzony wodą tak, że sprężanie jest izotermiczne. Obliczyć ilość wody, która przepływa przez urządzenie chłodzące w ciągu godziny, jeżeli temperatura wody wzrosła od T_0 do T_1 , a ciśnienie zewnętrzne powietrza wynosi p_0 .

Rozwiązanie

Sprężanie izotermiczne:

$(V_0 \Rightarrow V, T_0 \Rightarrow T_0, p_0 \Rightarrow p_1)$ $m = ?$ - masa wody chłodzącej.

$\Delta T = T_1 - T_0$ - zmiana temperatury chłodzącej wody.

Ciepło potrzebne do ogrzania masy m wody o ΔT jest równe:

$$Q = mc\Delta T \quad \Rightarrow \quad m = \frac{Q}{c\Delta T}.$$

Ciepło to zamienia się na pracę dA' , mamy zatem:

$$dQ = dA' = -pdV.$$

Całkując to równanie stronami mamy:

$$Q = -\int pdV,$$

gdzie: $p = \frac{p_0 V_0}{V}$, $T = \text{const}$.

Podstawienie tego wzoru pod znak całki prowadzi kolejno do związków:

$$Q = -p_0 V_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = -p_0 V_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = p_0 V_0 \ln \frac{V_0}{V_1}.$$

Z drugiej strony mamy związek dla przemiany izotermicznej:

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{p_1}{p_0}.$$

Stąd na ciepło Q otrzymujemy wyrażenie:

$$Q = p_0 V_0 \ln \frac{p_1}{p_0}.$$

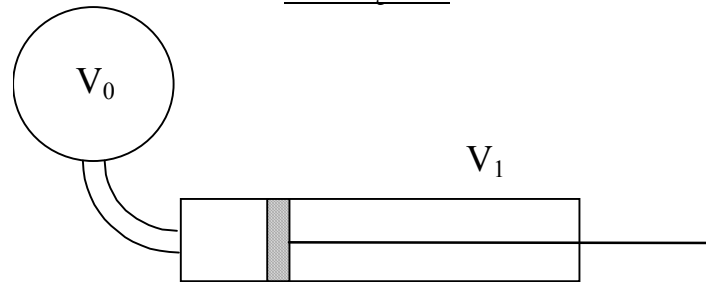
Podstawiając otrzymane wyrażenie na ciepło do wzoru na masę wody mamy ostatecznie:

$$m = \frac{p_0 V_0 \ln \frac{p_1}{p_0}}{c\Delta T}.$$

1.4. Komora pompy próżniowej ma objętość V_1 , a klosz z którego usuwamy powietrze ma objętość V_0 . Jakie będzie ciśnienie i masa właściwa powietrza pod kloszem po n -tym ruchu tłoka, jeżeli rozrzedzenie powietrza będzie przebiegać tak

powoli, że temperaturę powietrza można uważać za stałą. Po ilu ruchach tłoka ciśnienie spadnie do 0,1 ciśnienia początkowego.

Rozwiązanie



Po pierwszym ruchu tłoka do jego prawego skrajnego położenia ciśnienie w kloszu zmieni się z p_0 na p_1 , mamy zatem:

$$p_0 V_0 = p_1 (V_0 + V_1), \Rightarrow p_1 = \frac{p_0 V_0}{V_0 + V_1}.$$

Analogicznie po drugim ruchu tłoka ciśnienie p_1 zmieni się na p_2 :

$$p_1 V_0 = p_2 (V_0 + V_1), \frac{p_0 V_0}{V_0 + V_1} \cdot V_0 = p_2 (V_0 + V_1) \Rightarrow p_2 = \frac{p_0 V_0^2}{(V_0 + V_1)^2},$$

$$\dots \Rightarrow p_3 = \frac{p_0 V_0^3}{(V_0 + V_1)^3},$$

$$\dots \Rightarrow p_{n-1} = \frac{p_0 V_0^{n-1}}{(V_0 + V_1)^{n-1}},$$

$$p_{n-1} V_0 = p_n (V_0 + V_1) \Rightarrow p_n = \frac{p_{n-1} V_0}{(V_0 + V_1)}, \Rightarrow p_n = \frac{p_0 V_0^n}{(V_0 + V_1)^n}.$$

Aby policzyć po ilu ruchach tłoka ciśnienie spadnie do $p_n = 0,1 p_0$ korzystamy ze znalezionej wzoru na ciśnienie po n -tym ruchu tłoka, mamy:

$$0,1 p_0 = \frac{p_0 V_0^n}{(V_0 + V_1)^n}.$$

Stąd logarytmując obie strony tego równania po uproszczeniu wcześniej przez p_0 , otrzymujemy dla n wyrażenie:

$$n = \frac{\ln(0,1)}{\ln\left(\frac{V_0}{V_0 + V_1}\right)}.$$

Analogicznie dla gęstości gazu pod kloszem po pierwszym ruchu tłoka mamy równanie stanu:

$$\rho_0 V_0 = \rho_1 (V_0 + V_1) \Rightarrow \rho_1 = \frac{\rho_0 V_0}{V_0 + V_1} \quad \rho_n = \rho_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1}\right)^n.$$

Po drugim ruchu tłoka gęstość z ρ_1 zmieni się na ρ_2 , mamy zatem równanie stanu:

$$\rho_1 V_0 = \rho_2 (V_0 + V_1) \Rightarrow \rho_2 = \frac{\rho_1 V_0}{V_0 + V_1} \quad \rho_2 = \rho_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^2,$$

$$\dots\dots\dots \rho_3 = \rho_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^3,$$

$$\dots\dots\dots \rho_{n-1} = \rho_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^{n-1},$$

$$\rho_{n-1} V_0 = \rho_n (V_0 + V_1) \Rightarrow \rho_n = \frac{\rho_{n-1} V_0}{V_0 + V_1} \quad \rho_n = \rho_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^n.$$

Analogicznie jak w przypadku ciśnienia możemy policzyć po ilu ruchach tłoka gęstość gazu spadnie do jednej dziesiątej gęstości początkowej. Mamy:

$$n \ln \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right) = \ln 0.1 \quad n = \frac{\ln 0.1}{\ln \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)}.$$

1.5. Obliczyć ilość ciepła potrzebną do ogrzania powietrza od T_1 do T_2 , a) przy stałej objętości, jeżeli początkowo powietrze znajduje się w warunkach normalnych i zajmuje objętość V . Ciepło właściwe przyjąć za stałe. b) to samo dla stałego ciśnienia. c) Zakładając, że powietrze to wypełnia pokój izolowany termicznie, ale w ścianie znajduje się mały otwór przez który powietrze może wydostawać się na zewnątrz, gdzie ciśnienie wynosi p . Proces ogrzewania jest powolny.

Rozwiązanie

a) Masa = $M = \rho_0 V$,

$$c_v = \frac{c_p}{\chi}.$$

Ciepło potrzebne do ogrzania powietrza w stałej objętości jest równe:

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = (T_2 - T_1) C_v,$$

gdzie C_v jest pojemnością układu w stałej objętości i wyraża się przez masę układu jak następuje:

$$C_v = M c_v = M \frac{c_p}{\chi},$$

$$Q_v = M \frac{c_p}{\chi} (T_2 - T_1).$$

b) $C_p = M c_p = \chi \cdot C_v$,

$$Q_p = (T_2 - T_1)C_p.$$

Z tego, że nagrzewanie jest powolne wynika iż ciśnienia są takie same. Masa powietrza się zmienia. Zależy ona od temperatury $m = m(T)$ i może być wyliczona z równania:

$$c) \quad pV = \frac{m(T)}{\mu} RT.$$

Zapisując to równanie dla dwóch stanów o tej samej objętości i tym samym ciśnieniu lecz różnych temperaturach, mamy:

$$\left. \begin{aligned} pV &= \frac{m(T_1)}{\mu} RT_1 \\ pV &= \frac{m(T)}{\mu} RT \end{aligned} \right\} \Rightarrow m(T) = m(T_1) \cdot \frac{T_1}{T}.$$

Zatem ilość ciepła potrzebna do ogrzania powietrza w tych warunkach jest równa:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m(T)c_p dT = m(T_1)T_1 c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m(T_1)T_1 c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

1.6. Pewna ilość gazu przy ciśnieniu p_0 zajmuje objętość V_0 . Gaz poddajemy kolejno następującym przemianom: a) ogrzewamy izobarycznie aż jego objętość się podwoi, b) ogrzewamy izochorycznie aż jego ciśnienie wzrośnie dwukrotnie, c) rozprężamy adiabatycznie aż jego temperatura spadnie do temperatury początkowej. Jaką ilość ciepła pobiera gaz podczas tych przemian, jak zmieni się energia wewnętrzna i jaką pracę wykona gaz? ($\chi = 1,4$)

Rozwiązanie

$$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_0, 2V_0, T_1) \Rightarrow (p_2, 2V_0, T_2) \Rightarrow (p_3, V_3, T_0).$$

Ciepło pobrane przez gaz idzie na zmianę energii wewnętrznej dU i pracę dW wykonaną przez gaz. Zatem dla ciepła mamy następujące wyrażenia:

$$dQ = dU + dW = dU + pdV = \frac{m}{\mu} C_v dT + pdV,$$

gdzie ciepło molowe C_v i różniczka energii wewnętrznej dU są dane przez:

$$C_v = \frac{R}{\chi - 1},$$

$$dU = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\chi - 1} dT.$$

a) z równania dla przemiany opisanej w punkcie a) zadania można wyliczyć temperaturę końcową T_1 jak następuje:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_0 2V_0}{T_1} \Rightarrow T_1 = 2T_0.$$

Pracę objętościową wykonaną przez gaz liczymy całkując pracę elementarną:

$$dA_a = -pdV,$$

$$-A_a = \int_{V_0}^{2V_0} p_0 dV = p_0(2V_0 - V_0) = p_0 V_0.$$

Zmiana energii wewnętrznej w tym samym procesie jest równa:

$$\Delta U_a = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\chi - 1} \int_{T_0}^{2T_0} dT = \frac{mRT_0}{\mu(\chi - 1)} = p_0 V_0 \frac{1}{\chi - 1}.$$

Stąd pełne ciepło jakie pobrał gaz w tej przemianie jest równe:

$$Q_a = \Delta U_a + A_a = p_0 V_0 \left(1 + \frac{1}{\chi - 1} \right) = \frac{\chi}{\chi - 1} p_0 V_0.$$

b) w przemianie z punktu b) zadania, gaz nie wykonuje pracy objętościowej, a energia wewnętrzna zmienia się bo zmienia się temperatura. Mamy zatem dla tych wielkości wyrażenia:

$$A_b = 0 \quad \Delta U_b = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\chi - 1} \int_{2T_0}^{4T_0} dT = \frac{mR}{\mu(\chi - 1)} \cdot 2T_0 = \frac{2p_0 V_0}{\chi - 1}.$$

Stąd ciepło pobrane w tej przemianie jest równe zmianie energii wewnętrznej:

$$Q_b = \frac{2p_0 V_0}{\chi - 1}.$$

c) W kolejnej przemianie, adiabatycznej, temperatura i objętość spełniają równanie Poissone'a, skąd można wyznaczyć objętość końcową gazu po tej przemianie. Mamy więc:

$$\begin{aligned} T_3 V_3^{\chi-1} &= T_2 V_2^{\chi-1} & T_0 V_3^{\chi-1} &= 4T_0 (2V_0)^{\chi-1} \Rightarrow V_3^{\chi-1} = 4(2V_0)^{\chi-1}, \\ V_3 &= 4^{\frac{1}{\chi-1}} (2V_0) = 2^{\frac{2}{\chi-1}} \cdot 2V_0 = 2^{\frac{2}{\chi-1}+1} \cdot V_0 = 2^{\frac{2+\chi-1}{\chi-1}} \cdot V_0 = 2^{\frac{\chi+1}{\chi-1}} \cdot V_0, \\ V_3 &= 2^{\frac{\chi+1}{\chi-1}} \cdot V_0. \end{aligned}$$

Z drugiego równania Poissone'a wiążącego ciśnienie i objętość, wyznaczamy ciśnienie p_3 , jak następuje:

$$\begin{aligned} p_3 V_3^\chi &= p_2 V_2^\chi & p_3 &= p_2 \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\chi = 2p_0 \left(\frac{2V_0}{2^{\frac{\chi+1}{\chi-1}} \cdot V_0} \right)^\chi \\ &= 2p_0 \left(\frac{1}{2^{\frac{\chi+1-\chi+1}{\chi-1}}} \right)^\chi = 2^{\frac{-\chi+1}{\chi-1}} p_0. \end{aligned}$$

W przemianie adiabatycznej ciepło $dQ = 0$, stąd praca wykonana jest przez gaz kosztem energii wewnętrznej. Wyrażenie na pracę przyjmuje dla tej przemiany postać:

$$A_c = - \int_{T_2}^{T_0} \frac{m}{\mu} C_v dT = - \frac{m}{\mu} \frac{R}{\chi - 1} \int_{4T_0}^{T_0} dT = \frac{mR}{\mu(\chi - 1)} \cdot (4T_0 - T_0) = \frac{3p_0 V_0}{\chi - 1}.$$

Energia wewnętrzna tj. jej zmiana w wyniku tej przemiany różni się tylko znakiem, mamy zatem:

$$\Delta U_c = - \frac{3p_0 V_0}{\chi - 1}.$$

Globalne wielkości tj. całkowita praca A , zmiana energii wewnętrznej ΔU oraz pełne ciepło Q , dla tych trzech przemian razem są odpowiednio równe:

$$A = A_a + A_b + A_c = -p_0 V_0 \frac{\chi + 2}{\chi - 1}.$$

$$\Delta U = \Delta U_a + \Delta U_b + \Delta U_c = 0.$$

$$Q = \frac{p_0 V_0}{\chi - 1} (\chi + 2).$$

1.7. Jaką ilość ciepła należy odprowadzić do chłodnicy przy izotermicznym sprężaniu CO_2 o masie m i temperaturze T_1 , przy zwiększeniu jego ciśnienia od wartości p_1 do p_2 .

Rozwiązanie

$$(T_1, p_1, V_1) \Rightarrow (T_1, p_2, V_2).$$

Ponieważ temperatura jest stała, to zmiana energii wewnętrznej w tym procesie jest równa zero:

$$dU = 0.$$

Zmiana ciepła w elementarnym procesie dQ jest równa:

$$dQ = pdV, \quad pV = \frac{m}{\mu} RT.$$

Pełna ilość ciepła Q oddana do chłodnicy jest całką z tego wyrażenia, przy czym ciśnienie zmienia się zgodnie z równaniem stanu. Mamy zatem

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} pdV, \quad p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}, \quad Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Stosunek objętości występujący pod logarytmem można wyliczyć z równania:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Zatem ciepło Q i praca A' w tej przemianie są równe:

$$Q = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = A'.$$

Gaz pobiera pracę, którą oddaje w postaci ciepła na zewnątrz.

1.8. W walcu z ruchomym tłokiem znajduje się m gramów wodoru o temperaturze T_1 pod ciśnieniem p_1 . Przy sprężaniu tego wodoru do jednej trzeciej początkowej objętości trzeba wykonać pracę ΔW , odprowadzając równocześnie do chłodnicy ciepło ΔQ_0 . Obliczyć temperaturę T_2 i ciśnienie p_2 wodoru po sprężeniu.

Rozwiązanie

Z pierwszej zasady termodynamiki i definicji energii wewnętrznej dU mamy dwa wzory na tę wielkość termodynamiczną:

$$dU = dQ + dW, \quad dU = \frac{m}{\mu} C_v dT = mc_v dT.$$

W skończonym przedziale temperatur T_1 - T_2 mamy:

$$\int_{T_1}^{T_2} mc_v dT = \int_{T_1}^{T_2} dQ + \int_{T_1}^{T_2} dW = mc_v(T_2 - T_1) = \Delta Q + \Delta W.$$

Stąd temperatura końcowa T_2 jest równa:

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta Q + \Delta W}{mc_v} \quad \text{ale} \quad \Delta Q = -\Delta Q_0.$$

Zatem ostatecznie mamy wyrażenie na temperaturę końcową:

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta W - \Delta Q_0}{mc_v}.$$

Stosunek ciśnień końcowego do początkowego wyliczymy z równań stanów:

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \\ p_2 V_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{V_1}{V_2} = 3 \frac{T_2}{T_1}.$$

Stąd można wyliczyć ciśnienie p_2 , otrzymując wyrażenie:

$$p_2 = 3p_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

1.9. W balonie mamy mieszaninę dwóch gazów chemicznie obojętnych. Wyprowadź wzór na zależność ciśnienia od objętości dla tej mieszaniny w przypadku przemiany adiabatycznej.

Rozwiązanie

Energia wewnętrzna i praca w elementarnym procesie gazowym dla mieszaniny dwóch gazów jest równa sumie energii wewnętrznych i odpowiednio prac poszczególnych składników:

$$dU = dU_1 + dU_2 = n_1 C_V^{(1)} dT + n_2 C_V^{(2)} dT,$$

$$dW' = dA_1 + dA_2 = p_1 dV + p_2 dV.$$

Ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny są równe:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}.$$

Dla przemiany adiabatycznej suma energii wewnętrznych i prac wykonanych przez mieszaninę gazu przeciw siłom zewnętrznym jest równa zero. Mamy więc równanie:

$$n_1 C_V^{(1)} dT + n_2 C_V^{(2)} dT + \frac{n_1 RT}{V} dV + \frac{n_2 RT}{V} dV = dQ = 0.$$

Rozdzielając zmienne mamy:

$$\left(n_1 C_V^{(1)} + n_2 C_V^{(2)} \right) \frac{dT}{T} + R(n_1 + n_2) \frac{dV}{V} = 0.$$

Całkując to równanie otrzymujemy równość:

$$\ln T + \frac{R(n_1 + n_2)}{n_1 C_V^{(1)} + n_2 C_V^{(2)}} \ln V = k,$$

gdzie k jest stałą całkowania. Wykorzystując własność logarytmów mamy kolejno wyrażenia:

$$\ln T + \ln V^{\frac{R(n_1+n_2)}{n_1 C_V^{(1)} + n_2 C_V^{(2)}}} = k, \quad \ln \left(T \cdot V^{\frac{R(n_1+n_2)}{n_1 C_V^{(1)} + n_2 C_V^{(2)}}} \right) = k$$

lub po opuszczeniu logarytmu otrzymujemy równanie stanu dla tej mieszaniny:

$$T \cdot V^{\frac{R(n_1+n_2)}{n_1 C_V^{(1)} + n_2 C_V^{(2)}}} = \text{const.}$$

Jest to odpowiednik jednego z równań Poissona dla przemiany adiabatycznej, które wiąże ze sobą temperaturę i objętość. Drugie z tych równań otrzymamy wykorzystując równanie gazu doskonałego dla każdego ze składników mieszaniny i wyznaczając temperaturę, mamy wtedy:

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{\mu} R \quad \Rightarrow \quad T = \frac{pV}{mR} \mu = \frac{(p_1 + p_2)V(\mu_1 + \mu_2)}{(m_1 + m_2)R}$$

a równanie wiążące ciśnienie i objętość przyjmuje postać:

$$pV^{\frac{R(n_1+n_2)}{n_1 C_V^{(1)} + n_2 C_V^{(2)}} + 1} = \text{const.}$$

1.10. Obliczyć ciepło właściwe mieszaniny trzech gazów CO, N₂, O₂, których masy są równe: m₁, m₂, m₃, przyjmując, że ciepła właściwe masowe przy stałej objętości poszczególnych składników mieszaniny są znane i równe c_v¹, c_v², c_v³.

Rozwiązanie

Porównując wyrażenia na różniczkę energii wewnętrznej mieszaniny, wyrażoną raz przez ciepło właściwe przy stałej objętości, a drugi raz przez sumę energii wewnętrznych poszczególnych składników mieszaniny, mamy:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} \quad \Rightarrow \quad mc_v dT = dU = dU_1 + dU_2 + dU_3.$$

Analogicznie z definicji ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu dla mieszaniny mamy związki:

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \Rightarrow \quad mc_p dT = dQ = dQ_1 + dQ_2 + dQ_3.$$

Ciepło właściwe mieszaniny przy stałej objętości i przy stałym ciśnieniu otrzymamy z równań:

$$mc_v dT = m_1 c_v^1 dT + m_2 c_v^2 dT + m_3 c_v^3 dT,$$

$$mc_p dT = m_1 c_p^1 dT + m_2 c_p^2 dT + m_3 c_p^3 dT,$$

$$\left. \begin{aligned} c_v &= \frac{\sum_i m_i c_v^i}{m}, \\ c_p &= \frac{\sum_i m_i c_p^i}{m}. \end{aligned} \right\}$$

Dalej korzystając z wzoru Mayera: $c_p^i = c_v^i + \frac{R}{\mu_i}$, ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu dla naszej

mieszaniny przyjmuje postać ostateczną:

$$c_p = \frac{\sum_i m_i \left(c_v^i + \frac{R}{\mu_i} \right)}{m} = \frac{\sum_i m_i c_v^i + \sum_i m_i \frac{R}{\mu_i}}{m} = c_v + \frac{R}{m} \sum_i \frac{m_i}{\mu_i}.$$

Mamy więc dwa ważne związki:

$$c_v = \frac{\sum_i m_i c_v^i}{m},$$

$$c_p = c_v + \frac{R}{m} \sum_i \frac{m_i}{\mu_i}.$$

1.11. Silnik Carnota pracuje ze sprawnością $\eta_1 = 40\%$. Jak należy zmienić temperaturę źródła ciepła, aby jego sprawność wzrosła do $\eta_2 = 50\%$? Temperatura chłodnicy jest stała i wynosi T_2 .

Rozwiązanie

Wychodzimy z przytoczonych niżej definicji sprawności η dla silnika Carnota:

$$\eta = \frac{A'}{Q_1},$$

gdzie A' jest pracą wykonaną przez silnik a Q_1 jest ciepłem pobranym ze źródła o wyższej temperaturze. Korzystając definicji pracy i ciepła, ostatni wzór można przekształcić do równoważnej postaci, wyrażającej sprawność silnika przez temperatury źródła T_1 i chłodnicy T_2 :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Z ostatniego wzoru możemy wyznaczyć temperaturę źródła T_1 według następującego algorytmu:

$$\eta_1 T_1 = T_1 - T_2 \qquad T_1(1 - \eta_1) = T_2 \qquad \Rightarrow \qquad T_1 = \frac{T_2}{1 - \eta_1}.$$

Zmieniając temperaturę źródła na T_1' , silnik przy tej samej temperaturze chłodnicy będzie pracował ze sprawnością η_2 . Stosując ten sam algorytm co poprzednio, możemy napisać wzór na temperaturę źródła w tym drugim przypadku, mianowicie

$$T_1' = \frac{T_2}{1 - \eta_2}.$$

Zatem szukana różnica temperatur źródła i chłodnicy ΔT jest równa:

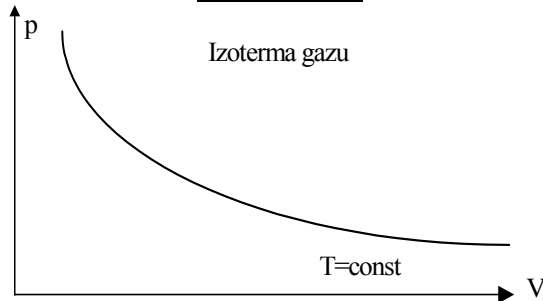
$$\begin{aligned} \Delta T &= T_1' - T_1 = T_2 \left(\frac{1}{1 - \eta_2} - \frac{1}{1 - \eta_1} \right) \\ &= T_2 \frac{1 - \eta_1 - 1 + \eta_2}{(1 - \eta_1)(1 - \eta_2)} = \frac{T_2(\eta_2 - \eta_1)}{(1 - \eta_1)(1 - \eta_2)}. \\ \Delta T &= \frac{T_2(\eta_2 - \eta_1)}{(1 - \eta_1)(1 - \eta_2)}. \end{aligned}$$

1.12. Określić ciśnienie krytyczne p_c , objętość krytyczną V_c i temperaturę krytyczną T_c dla gazu podlegającego równaniu van der Waalsa:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT, \text{ gdzie } a > 0 \text{ i } b > 0 \text{ s\u0105 sta\u0142ymi a } n \text{ oznacza liczb\u0119 moli}$$

gazu. Znale\u017c\u0107 r\u00f3wnanie stanu w zmiennych wzgl\u0119dnych P, V, T .

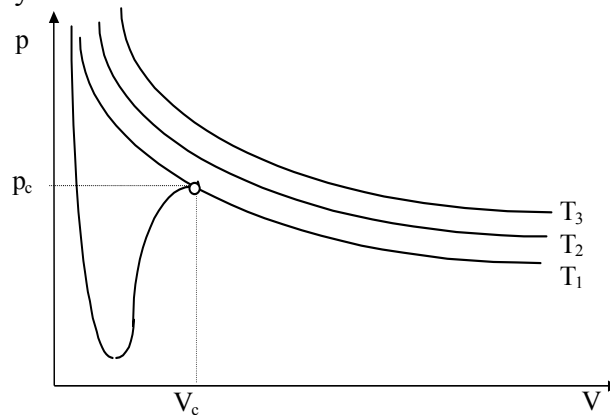
Rozwi\u0105zanie



Wykres funkcji ci\u015bnienia od obj\u0119to\u015bci, dla ustalonych temperatur wg r\u00f3wnania van der Waalsa przekszta\u0142conego do postaci:

$$p = \frac{nRT}{(V - bn)} - \frac{an^2}{V^2}$$

przedstawia przytoczony szkic.



Matematycznie funkcja $p = p(V, T = \text{const})$ przyjmuje ekstremum, gdy jej pochodna jest r\u00f3wna zeru. Mamy zatem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow \frac{-nRT}{(V - bn)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = 0, \quad \frac{RT}{(V - bn)^2} = \frac{2an}{V^3}.$$

Dalej przyr\u00f3wnuj\u0105c drug\u0105 pochodn\u0105 do zera w punkcie krytycznym (punkt przeg\u0119cia funkcji $p = p(V, T_c)$) otrzymujemy drugie r\u00f3wnanie:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \Rightarrow \frac{RT}{(V - bn)^3} = \frac{3an}{V^4}.$$

Dziel\u0105c drugie z otrzymanych w kolejno\u015bci r\u00f3wna\u0144 przez pierwsze mamy

$$V - bn = \frac{2}{3}V.$$

Sk\u0105d wyznaczamy V_c , tj. warto\u015b\u0107 krytyczn\u0105 obj\u0119to\u015bci:

$$\frac{1}{3}V = bn, \quad V_c = 3bn.$$

Podstawiaj\u0105c t\u0119 warto\u015b\u0107 do r\u00f3wnania:

$$\frac{RT}{(V - bn)^2} = \frac{2an}{V^3},$$

otrzymujemy na temperaturę krytyczną T_c kolejno wyrażenia:

$$RT_c = \frac{2an}{(3bn)^3} (3bn - bn)^2 = \frac{2an}{(3bn)^3} 4b^2 n^2 = \frac{8an^3 b^2}{27b^3 n^3},$$

$$RT_c = \frac{8a}{27b}.$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

Wstawiając znalezione wartości V_c i T_c do równania na ciśnienie p otrzymujemy ciśnienie krytyczne p_c :

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Znalezione wartości parametrów krytycznych gazu rzeczywistego są więc równe:

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3bn, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

Definiując bezwymiarowe parametry \underline{P} , \underline{V} i \underline{T} dla tego gazu wzorami:

$$\underline{P} = \frac{p}{p_c}, \quad \underline{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \underline{T} = \frac{T}{T_c},$$

możemy standardowe ich odpowiedniki zapisać jak następuje:

$$p = p_c \cdot \underline{P}, \quad V = V_c \cdot \underline{V}, \quad T = T_c \cdot \underline{T}.$$

Dalej podstawiając te parametry do równania van der Waalsa otrzymujemy to równanie w nowych zmiennych:

$$p_c \underline{P} = \frac{nRT_c \underline{T}}{V_c \underline{V} - bn} - \frac{an^2}{V_c^2 \underline{V}^2}.$$

Po podzieleniu tego równania przez p_c mamy równanie van der Waalsa w zmiennych bezwymiarowych dla ciśnienia jako funkcji temperatury i objętości:

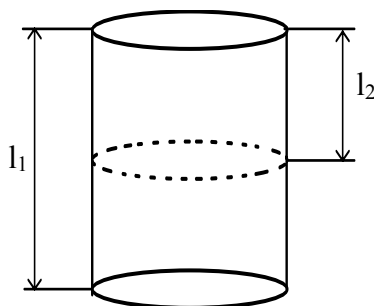
$$\underline{P} = \frac{8\underline{T}}{3\underline{V} - 1} - \frac{3}{\underline{V}^2}, \quad \Rightarrow \quad \underline{P} = \frac{8\underline{T}}{3\underline{V}} - \frac{3}{\underline{V}^2}.$$

Standardowa postać tego równania jest zatem następująca:

$$\left(\underline{P} + \frac{3}{\underline{V}} \right) (3\underline{V} - 1) = 8\underline{T}.$$

1.13. W walcu o podstawie kołowej i wysokości l_1 znajduje się powietrze o temperaturze T_1 pod ciśnieniem p_1 . Jak zmieni się ciśnienie i temperatura powietrza, gdy przy adiabatycznym sprężaniu tłok przesunie się o l_2 jak na rysunku? Dla powietrza $\chi = 1,4$.

Rozwiązanie



Objętość walca przed przemianą wynosi $V = S l_1$. Po adiabatycznym sprężeniu objętość ta będzie równa: $V_2 = S(l_1 - l_2)$. Dalej mamy:

$$T_1 \Rightarrow T_2, \quad p_1 \Rightarrow p_2.$$

Równanie Poissona dla przemiany adiabaticznej dla tego układu przyjmuje postać:

$$p_1 (S l_1)^\chi = p_2 (S(l_1 - l_2))^\chi,$$

skąd łatwo wyznaczyć ciśnienie końcowe p_2 , mamy:

$$p_2 = p_1 \left(\frac{l_1}{l_1 - l_2} \right)^\chi.$$

Z równania stanów opisanych równaniem Clapeyrona dla tej przemiany również wyznaczamy p_2 , otrzymując:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad p_2 = p_1 \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}.$$

Porównanie tych wyrażeń pozwala wyznaczyć temperaturę T_2 , zgodnie z następującym algorytmem:

$$p_1 \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = p_1 \left(\frac{l_1}{l_1 - l_2} \right)^\chi \quad \Rightarrow \quad \frac{S l_1}{S(l_1 - l_2)} \cdot \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{l_1}{l_1 - l_2} \right)^\chi.$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{l_1}{l_1 - l_2} \right)^{\chi-1}, \quad T_2 = \left(\frac{l_1}{l_1 - l_2} \right)^{\chi-1} \cdot T_1.$$

1.14. Pewna ilość helu o objętości V_0 zwiększyła przy stałym ciśnieniu p_0 swoją objętość dwukrotnie. Obliczyć ilość ciepła potrzebną do tej przemiany. Stała χ dla helu wynosi 1,67.

Rozwiązanie

Zagadnienie sformułowane w zadaniu dotyczy przemiany izobarycznej, a treść zadania można przedstawić schematycznie jak następuje:

$$\left. \begin{array}{l} V_0 \\ p_0 \\ T_0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Hel} \\ \Rightarrow \\ Q = ? \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} V = 2V_0 \\ p_0 \\ T \end{array} \right. \quad \chi = 1.67.$$

Zgodnie z treścią zadania ilość ciepła potrzebna do infinitezymalnej przemiany wyraża się równaniem:

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_v dT + p_0 dV.$$

Całkując to równanie w odpowiednich przedziałach temperatury i objętości ciepło całkowite potrzebne do tej przemiany jest równe:

$$Q = \frac{m}{\mu} C_v (T - T_0) + p_0 (2V_0 - V_0) = \frac{m}{\mu} C_v (T - T_0) + p_0 V_0.$$

Stojącą po prawej stronie wielkość $\frac{m}{\mu} (T - T_0)$ wyliczymy pisząc równania stanu

początkowego i końcowego, następnie po podzieleniu tych równań przez R odejmujemy stronami, otrzymując:

$$\left. \begin{array}{l} pV = \frac{m}{\mu} RT \\ p_0 V_0 = \frac{m}{\mu} RT_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{pV}{R} = \frac{m}{\mu} T, \\ \frac{p_0 V_0}{R} = \frac{m}{\mu} T_0. \end{array} \right.$$

Stąd otrzymujemy:

$$\frac{m}{\mu} (T - T_0) = \frac{pV}{R} - \frac{p_0 V_0}{R} = \frac{p2V_0}{R} - \frac{p_0 V_0}{R} = \frac{p_0 V_0}{R}.$$

Podstawiając otrzymany wynik do wzoru na ciepło i korzystając ze wzoru Mayera znajdujemy wyrażenie na poszukiwaną ilość ciepła:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{C_v}{R} p_0 V_0 + p_0 V_0 = \left(\frac{C_v}{R} + 1 \right) p_0 V_0 = \frac{C_v + R}{R} p_0 V_0 = \frac{C_p}{R} p_0 V_0 \\ &= \frac{C_p}{C_p - C_v} p_0 V_0 = \frac{p_0 V_0}{1 - \frac{1}{\chi}} = \frac{\chi p_0 V_0}{\chi - 1}, \end{aligned}$$

$$Q = \frac{\chi}{\chi - 1} p_0 V_0.$$

1.15. Z butli szklanej, w której znajduje się tlen pod ciśnieniem p_1 , wypuszczamy nagle taką ilość, że ciśnienie tlenu spada do p_2 . Proces ten możemy przyjąć za adiabatyczny. Po zamknięciu butli gaz pobiera ciepło z zewnątrz dotąd, aż osiągnie temperaturę, którą miał na początku. Jaki procent całkowitej ilości tlenu wypuszczono oraz jakie ciśnienie ustali się po zakończeniu procesu?

Rozwiązanie

$$\left[\begin{array}{l} p_1 \\ V_1 \\ T_1 \end{array} \right] \Rightarrow \frac{\text{wypuszczamy } \Delta m \text{ gazu}}{\text{przemiana adiabatyczna}} \Rightarrow \left[\begin{array}{l} p_2 \\ V_2 \\ T_2 \end{array} \right].$$

Dla stanu początkowego i końcowego, równania stanów pozwalają po podzieleniu ich stronami przez siebie, wyznaczyć stosunek odpowiednich ciśnień:

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \\ p_2 V_1 = \frac{m - \Delta m}{\mu} RT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{m - \Delta m} \cdot \frac{T_1}{T_2}.$$

Z drugiej strony z równania stanów wyznaczamy objętość V_2 :

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2}.$$

Ponieważ przemiana jest adiabatyczna to obowiązuje równanie Poissona. Równanie to po podstawieniu w miejsce objętości końcowej znalezionego wyrażenia, przyjmuje postać:

$$p_1 V_1^\chi = p_2 \left(\frac{p_1 V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} \right)^\chi.$$

Z tego równania można wyliczyć stosunek temperatur, potrzebny w znalezionym równaniu na stosunek ciśnień $\frac{p_1}{p_2}$. Mamy:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\chi-1}{\chi}}.$$

Zatem stosunek ciśnień przyjmuje postać:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{m - \Delta m} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\chi-1}{\chi}}.$$

Rozwiązując to równanie względem masy Δm otrzymujemy kolejno wyrażenia:

$$1 = \frac{m}{m - \Delta m} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\chi-1-\chi}{\chi}}, \quad m - \Delta m = m \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{-\frac{1}{\chi}}, \quad m \left(1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{-\frac{1}{\chi}} \right) = \Delta m.$$

Ostatecznie masa względna wypuszczonego gazu wynosi:

$$\frac{\Delta m}{m} = \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{-\frac{1}{\chi}} \right].$$

Ciśnienie jakie ustali się po tej przemianie obliczymy korzystając z równania stanów dla przemiany izochorycznej według algorytmu:

$$\frac{p_3 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_1}{T_2}, \quad p_3 = \frac{p_2 V_1}{T_2} \cdot \frac{T_1}{V_1} = p_2 \frac{T_1}{T_2}.$$

Biorąc pod uwagę znaleziony stosunek temperatur ostatecznie otrzymujemy:

$$p_3 = p_2 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\chi-1}{\chi}}.$$

1.16. Pewną objętość azotu o temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0 zwiększono dwukrotnie: a) izotermicznie, b) adiabatycznie. Obliczyć jak zmieniła się średnia kwadratowa prędkość cząstek oraz liczba cząstek gazu w jednostce objętości.

Rozwiązanie

Mamy przemianę izotermiczną, w której:

$$T = T_0 = \text{const}, \quad p_0 \Rightarrow p_1, \quad V_0 \Rightarrow 2V_0.$$

Korzystamy ze wzoru na średnią kwadratową prędkość gazu w danej temperaturze:

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$$

a) W przemianie izotermicznej temperatura jest stała, stąd średnia prędkość może być wyliczona ze wzoru:

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

W tym przypadku liczba cząstek w jednostce objętości zmieni się z n_0 na n_1 , zatem z równań stanów można wyrazić stosunek liczby cząstek w jednostce objętości przez stosunek odpowiednich ciśnień. Mamy:

$$\left. \begin{array}{l} n_0 kT = p_0 V \\ n_1 kT = p_1 V \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{n_1}{n_0} = \frac{p_1}{p_0}$$

Nieznany stosunek ciśnień w tym wyrażeniu można wyznaczyć z prawa Boyle'a-Mariotte'a:

$$p_0 V_0 = p_1 V_1 \Rightarrow \frac{p_1}{p_0} = \frac{V_0}{V_1} = \frac{V_0}{2V_0} = \frac{1}{2}$$

Stąd po podstawieniu do poprzedniego wzoru mamy ostatecznie:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{1}{2}$$

b) W przemianie adiabatycznej objętość zmienia się z V_0 na $2V_0$. Korzystamy więc z równania Poissone'a i równania Clapeyrona aby wyznaczyć temperaturę T po przemianie adiabatycznej. Mamy:

$$\left. \begin{array}{l} p_0 V_0^\gamma = pV^\gamma \\ \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \end{array} \right\} \Rightarrow T_0 V_0^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}$$

Stąd:

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

Średnia kwadratowa prędkość po tej przemianie będzie więc równa:

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT_0}{\mu}} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}}$$

Aby wyliczyć liczbę cząstek w jednostce objętości skorzystamy z równania Poissone'a dla tej przemiany, zapisanego w postaci stosunku odpowiednich ciśnień i wyliczymy ciśnienie końcowe po przemianie adiabatycznej:

$$p_0 V_0^\gamma = pV^\gamma \Rightarrow p = p_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma$$

Z równania stanu azotu po przemianie adiabatycznej znajdujemy szukaną liczbę cząstek w jednostce objętości:

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{p_0}{kT} \cdot \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma = \frac{p_0}{kT_0} \cdot \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{p_0 V_0}{kT_0 V} = \frac{1}{2} \frac{p_0}{kT_0} = \frac{1}{2} n_0$$

$$n = \frac{1}{2} n_0$$

1.17. W idealnej maszynie cieplnej, w której ciałem czynnym wykonującym pracę jest 1 mol gazu doskonałego, zachodzą trzy następujące po sobie przemiany odwracalne: 1) gaz o objętości V_1 ogrzewa się izobarycznie od T_1 do T_2 , 2) gaz

zwiększa swoją objętość adiabatycznie aż jego temperatura obniży się do temperatury T_1 ,

3) gaz jest sprężany izotermicznie do objętości początkowej V_1 . Jaka jest sprawność tej maszyny?

Rozwiązanie

Stan początkowy (V_1, T_1, p_1) zmienia się w kolejnych procesach do stanu końcowego (V_1, T_1, p_4) co schematycznie zapisujemy:

(V_1, T_1, p_1) izobaryczne ogrzewanie $\Rightarrow (V_2, T_2, p_1)$ adiabatyczne rozprężanie
 $\Rightarrow (V_3, T_1, p_3)$ izotermiczne sprężanie $\Rightarrow (V_1, T_1, p_4)$.

Sprawność będziemy liczyć ze wzoru:

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Parametry termodynamiczne końcowe i zmiany odpowiednich wielkości tj. energii wewnętrznej, pracy i ciepła wyliczamy kolejno dla poszczególnych przemian.

1. Izobaryczne ogrzewanie. z równania stanów wyznaczamy objętość końcową w funkcji temperatury i objętości początkowej:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \quad \Rightarrow \quad V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Różniczkując stronami równanie Clapeyrona wyznaczamy pracę w elementarnej przemianie:

$$\left. \begin{array}{l} pV = RT \\ pdV + Vdp = RdT \end{array} \right\} \Rightarrow pdV = RdT.$$

Całkując to równanie otrzymujemy:

$$A_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{T_1}^{T_2} RdT = R(T_2 - T_1).$$

Zmianę energii wewnętrznej jednego mola gazu możemy wyrazić przez iloczyn ciepła właściwego molowego i różnicę temperatur:

$$\Delta U_1 = U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1).$$

Stąd z pierwszej zasady termodynamiki otrzymamy wyrażenie na ciepło w tej przemianie:

$$Q_1 = A_1 + \Delta U_1 = (R + C_v)(T_2 - T_1) = C_p(T_2 - T_1).$$

2. Adiabatyczne rozprężanie. Dla tej przemiany gazowej algorytm znalezienia pracy jest analogiczny jak poprzednio, zmienia się tylko równanie stanów. w tym przypadku korzystamy z równania adiabaty w postaci wiążącej temperatury i objętości. z równania tego wyznaczamy stosunek objętości jak następuje:

$$\left. \begin{array}{l} p_1 \\ V_2 \\ T_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} p_3 \\ V_3 \\ T_3 \end{array} \right. \quad T_3 V_3^{\chi-1} = T_2 V_2^{\chi-1} = T_2 \left(V_1 \frac{T_2}{T_1} \right)^{\chi-1},$$

$$\frac{V_3}{V_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\chi}{\chi-1}}.$$

Ponieważ wewnętrzna energia jest w tym przypadku równa pracy ze znakiem minus, bo $dQ = 0$, to pracę można wyrazić podobnie jak w punkcie 1, przez ciepło molowe i różnicę temperatur:

$$A_2 = \int_{V_2}^{V_3} p dV = -\int dU = -\int_{T_2}^{T_3=T_1} C_v dT = C_v(T_2 - T_1),$$

$$Q_2 = 0.$$

3. Sprężanie izotermiczne. w tym przypadku w wyniku przemiany izotermicznej gaz wraca do stanu początkowego (V_1, p_1, T_1). Praca wykonana w tym procesie A_3 jest równa:

$$A_3 = \int_{V_3}^{V_1} p dV = \int_{V_3}^{V_1} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} = -RT_1 \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\chi}{\chi-1}} = -RT_1 \frac{\chi}{\chi-1} \ln \frac{T_2}{T_1},$$

gdzie skorzystano z równania stanu

$$p = \frac{RT}{V}$$

oraz znalezionej zależności:

$$\frac{V_3}{V_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\chi}{\chi-1}}.$$

Całkowita praca w opisanym cyklu jest zatem równa sumie poszczególnych prac i jest dana wyrażeniem:

$$A = R(T_2 - T_1) + C_v(T_2 - T_1) - RT_1 \frac{\chi}{\chi-1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Ciepło pobrane w tym cyklu przez silnik jest równe:

$$Q = Q_1 = C_p(T_2 - T_1).$$

Sprawność tego silnika jest zatem równa:

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{R(T_2 - T_1) + C_v(T_2 - T_1) - RT_1 \frac{\chi}{\chi-1} \ln \frac{T_2}{T_1}}{C_p(T_2 - T_1)}$$

$$= 1 - \frac{R \frac{C_p}{R}}{C_p} \cdot \frac{T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Ostatecznie sprawność silnika opisanego w zadaniu zależy od temperatur według formuły:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

1.18. Pewną liczbę moli powietrza o objętości V_0 , temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0 , najpierw sprężamy izotermicznie do objętości V_1 , a następnie rozprężamy adiabatycznie do objętości V_2 . Jaka będzie temperatura powietrza po zakończeniu tej przemiany i jaką pracę wykonano przy tym, jeżeli dla powietrza $\chi = 1,4$?

Rozwiązanie

$$(V_0, T_0, p_0) \Rightarrow (V_1, T_0, p_1) \Rightarrow (V_2, T_2, p_2).$$

Po przemianie izotermicznej.

$$p_0 V_0 = p_1 V_1, \quad T_1 = T_0, \quad \Rightarrow \quad p_1 = p_0 \frac{V_0}{V_1}.$$

Po przemianie adiabatycznej spełnione jest równanie:

$$T_1 V_1^{\chi-1} = T_2 V_2^{\chi-1}.$$

Z tego równania znajdujemy szukaną temperaturę T_2 :

$$T_2 = T_0 \cdot \frac{V_1^{\chi-1}}{V_2^{\chi-1}} = T_0 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\chi-1}.$$

Mamy również drugie równanie, skąd można wyznaczyć ciśnienie końcowe p_2 :

$$p_1 V_1^\chi = p_2 V_2^\chi, \quad p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\chi = p_0 \frac{V_0}{V_1} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\chi.$$

W przemianie izotermicznej pracę A_1 obliczymy jak następuje:

$$\begin{aligned} A_1 &= - \int dA_1 = - \int_{V_0}^{V_1} p dV = \\ &= - \frac{m}{\mu} R T_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = - \frac{m}{\mu} R T_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) = - p_0 V_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \end{aligned}$$

W drugim procesie, adiabatycznym, praca A_2 jest równa:

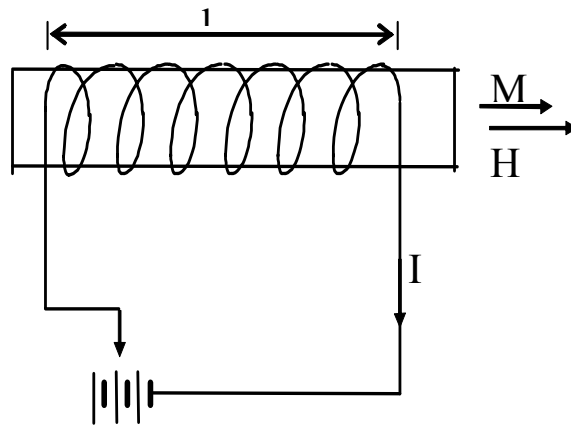
$$\begin{aligned} A_2 &= \int dA_2 = - \int dU = - \int_{T_0}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_v dT = \frac{m}{\mu} C_v (T_0 - T_2) \\ &= \frac{m}{\mu} \frac{R T_0}{\chi - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_0} \right) = \frac{p_0 V_0}{\chi - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_0} \right). \end{aligned}$$

Szukana praca całkowita jest sumą obu prac, mamy więc:

$$A = A_1 + A_2 = p_0 V_0 \left(\ln \frac{V_0}{V_1} + \frac{1}{\chi - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_0} \right) \right).$$

1.19. Rdzeń magnetyczny umieszczono wewnątrz cewki (solenoidu) i namagnesowano polem magnetycznym wytworzonym przez prąd elektryczny w cewce. Zakładając, że wewnątrz magnesowanego rdzenia pole magnetyczne H i namagnesowanie M jest jednorodne pokazać, że praca właściwa wykonywana polem elektrycznym źródła w procesie magnesowania magnetyka jest równa

$$W = \mu_0 \int_0^M H dM. \text{ (pomijamy deformację ciała).}$$



Rozwiązanie

Pole prądu:

$$H_I = n I, \text{ gdzie } n = N/l.$$

Pełne pole w cewce:

$$H = H_I + H_M,$$

gdzie H_M jest polem rozmagnesowania i dla długiego solenoidu może być pominięte w porównaniu z H_I ($H \approx H_I$).

Strumień indukcji pola magnetycznego B w solenoidzie jest równy:

$$\Phi_B = \sigma \cdot n \cdot B \cdot l = VnB,$$

gdzie $\sigma \cdot l = V$ oznacza objętość cewki. Pełne pole magnetyczne czyli wektor indukcji magnetycznej B jest równy:

$$B = \mu_0(H + M),$$

przy czym M jest namagnesowaniem rdzenia.

Dalej wiadomo, że siła elektromotoryczna samoindukcji dana jest prawem Faraday'a:

$$E_s = -\frac{d\Phi_B}{dt} = -Vn\frac{dB}{dt}.$$

Praca jaką musi wykonać źródło prądu przeciw sile elektromotorycznej samoindukcji jest zatem równa:

$$dW = -E_s Idt = Vn\frac{dB}{dt} \cdot Idt = VnIdB = VHdB.$$

Z drugiej strony indukcja magnetyczna $B = B(H, M) = \mu_0(H + M)$, zatem jej różniczka zupełna jest równa:

$$dB = \frac{\partial B}{\partial H}dH + \frac{\partial B}{\partial M}dM = \mu_0(dH + dM).$$

Wstawiając ten związek do pracy jaką wykonuje źródło przeciw sile elektromotorycznej samoindukcji, otrzymujemy:

$$dW = VHdB = V\mu_0(HdH + HdM) = d\left(\frac{1}{2}\mu_0 VH^2\right) + V\mu_0 HdM.$$

W wyrażeniu tym wielkość $d\left(\frac{1}{2}\mu_0 VH^2\right)$ jest pracą elementarną, która idzie na wytworzenie pola magnetycznego w pustej cewce, zaś wielkość $V\mu_0 HdM$ opisuje pracę elementarną, która idzie na zwiększenie namagnesowania rdzenia o dM . Praca namagnesowania jednostki objętości jest więc równa:

$$W = \mu_0 \int_0^M HdM \quad \text{cbdw.}$$

1.20. Gaz o temperaturze T_0 , znajdujący się pod ciśnieniem p_0 w objętości V_0 uległ sprężeniu. Przy sprężaniu wykonano pracę ΔW . Obliczyć objętość V , temperaturę T i ciśnienie p gazu po sprężeniu, jeżeli sprężanie było adiabatyczne.

Rozwiązanie

Dla przemiany adiabatycznej $dQ = 0$. Zatem

$$dU = dQ - pdV = -pdV.$$

Całkując to równanie stronami otrzymujemy:

$$\int dU = - \int_{V_0}^V pdV = \Delta W.$$

Z drugiej strony dla przemiany adiabatycznej mamy równanie stanów, z którego możemy wyliczyć ciśnienie jako funkcję objętości, mamy wtedy:

$$p_0 V_0^\chi = pV^\chi \quad \Rightarrow \quad p = p_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\chi.$$

Podstawienie tego związku do wyrażenia podcałkowego prowadzi do wyrażenia na pracę w przemianie adiabatycznej:

$$\Delta W = -p_0 V_0^\chi \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^\chi} = -\frac{p_0 V_0^\chi}{1-\chi} [V^{1-\chi} - V_0^{1-\chi}].$$

Stąd mamy równanie na objętość:

$$V^{1-\chi} = \frac{(\chi-1)\Delta W}{p_0 V_0^\chi} + V_0^{1-\chi}, \quad \Rightarrow \quad V = \left(\frac{V_0}{V_0^\chi} + \frac{(\chi-1)\Delta W}{p_0 V_0^\chi} \right)^{\frac{1}{1-\chi}}.$$

Ciśnienie końcowe obliczamy z równania:

$$p = p_0 \frac{V_0^\chi}{V^\chi}.$$

Temperatura końcowa T może być wyznaczona z równania stanów:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{pVT_0}{p_0 V_0},$$

$$T = T_0 \left(\frac{pV}{p_0 V_0} \right).$$

1.21. Gaz o temperaturze T_0 znajduje się pod ciśnieniem p_0 , w objętości V_0 , uległ sprężeniu. Przy sprężaniu wykonano pracę W . Obliczyć objętość, ciśnienie i temperaturę tego gazu po sprężeniu, jeżeli zmiana stanu zachodziła zgodnie z równaniem

$$pV^n = \text{const} \quad (n = 1,25).$$

Rozwiązanie

Dla przemiany politropowej $dQ \neq 0$. Zatem wyliczymy najpierw pracę w tej przemianie. Mamy:

$$dW = -pdV.$$

Całkując to równanie stronami otrzymujemy:

$$W = -\int p dV.$$

Z drugiej strony dla przemiany politropowej mamy równanie stanów, z którego możemy wyliczyć ciśnienie jako funkcję objętości, mamy:

$$p_0 V_0^n = p V^n \Rightarrow p = p_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^n.$$

Podstawienie tego związku do wyrażenia podcałkowego prowadzi do wyrażenia na pracę w przemianie politropowej:

$$W = -p_0 V_0^n \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^n} = -\frac{p_0 V_0^n}{1-n} [V^{1-n} - V_0^{1-n}],$$

$$V^{1-n} = \frac{(n-1)W + p_0 V_0}{p_0 V_0^n} = V^{\frac{1}{4}}.$$

Ciśnienie końcowe obliczamy z równania stanów dla politropy:

$$p V^n = p_0 V_0^n \Rightarrow p = p_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^n.$$

Objętość końcową gazu po sprężeniu można obliczyć z równania stanów Clapeyrona:

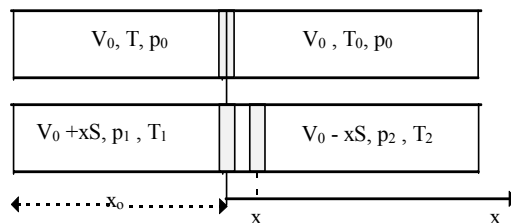
$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p V}{T} \Rightarrow V = \frac{p_0 V_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}.$$

Podstawienie tego związku do równania politropy prowadzi do związku ciśnienia i temperatury w tej przemianie, skąd można znaleźć temperaturę końcową:

$$p_0^{1-n} \cdot T_0^n = p^{1-n} \cdot T^n \Rightarrow T = \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1-n}{n}} \cdot T_0.$$

1.22. W walcu poziomym zamkniętym na obu końcach, napełnionym gazem znajduje się tłok. Tłok dzieli walec na dwie połowy, przy czym ciśnienia gazu po obu stronach tłoka są równe i wynoszą p_0 . Gdy tłok wychylimy z położenia równowagi i puścimy swobodnie, będzie on wykonywał ruch periodyczny. Pokazać, że dla małych wychyleń i procesu adiabatycznego zachodzącego w gazie ruch tłoka jest ruchem harmonicznym. Znaleźć okres tego ruchu.

Rozwiązanie



Dla lewej części objętości walca z gazem mamy:

$$p_0 V_0^\chi = p_1 (V_0 + xS)^\chi, \quad p_0 (Sx_0)^\chi = p_1 (Sx_0 + xS)^\chi, \quad p_0 x_0^\chi = p_1 (x_0 + x)^\chi.$$

Stąd ciśnienie na końcu przemiany w lewej części walca jest równe:

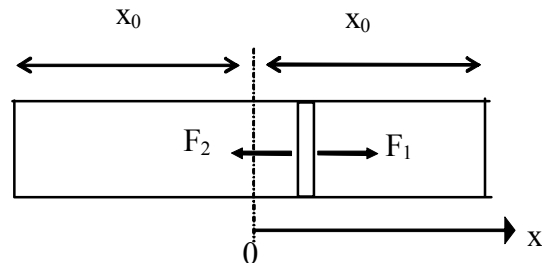
$$p_1 = p_0 \left(\frac{x_0}{x_0 + x} \right)^\chi.$$

Dla prawej części objętości:

$$p_0 V_0^\chi = p_2 (V_0 - xS)^\chi, \quad p_0 (Sx_0)^\chi = p_2 (Sx_0 - xS)^\chi, \quad p_0 x_0^\chi = p_2 (x_0 - x)^\chi.$$

Stąd ciśnienie na końcu przemiany w prawej części walca jest równe:

$$p_2 = p_0 \left(\frac{x_0}{x_0 - x} \right)^\chi.$$



Wypadkowa siła działająca na tłok jest równa różnicy parć gazu w prawej i w lewej części walca w dowolnej chwili czasu.

Wykorzystując zatem znalezione ciśnienia do obliczenia poszczególnych parć otrzymujemy ogólne wyrażenie na wartość siły działającej na tłok:

$$F = F_2 - F_1 = p_2 S - p_1 S = S p_0 x_0^\chi \left[\left(\frac{1}{x_0 - x} \right)^\chi - \left(\frac{1}{x_0 + x} \right)^\chi \right].$$

Dla małych wychyleń tłoka z położenia równowagi, po sprowadzeniu do wspólnego mianownika wyrażenia w nawiasie prostokątnym, w mianowniku powstałego w ten sposób ułamka, możemy opuścić wychylenia, jako wielkości małe w porównaniu z \$x_0\$. Wyrażenia stojące w liczniku tego ułamka możemy rozwinąć w szereg zostawiając tylko wyrazy szeregu do pierwszego rzędu włącznie. Mamy wtedy:

$$F = S p_0 x_0^\chi \cdot \frac{(x_0 + x)^\chi - (x_0 - x)^\chi}{(x_0 - x)^\chi (x_0 + x)^\chi}$$

$$\cong \frac{S p_0 x_0^\chi}{x_0^{2\chi}} \cdot \left[(x_0^\chi + \chi x_0^{\chi-1} x + \dots) - (x_0^\chi - \chi x_0^{\chi-1} x + \dots) \right].$$

Stąd wartość siły działającej na tłok jest dana przez:

$$F = 2 \cdot \frac{\chi S p_0}{x_0} \cdot x.$$

Ponieważ zwrot działania siły jest zawsze do położenia równowagi, zatem siła jest rzeczywiście dla małych wychyleń siłą harmoniczną i może być zapisana w postaci:

$$F = -\frac{2\chi S p_0}{x_0} \cdot x = -kx,$$

a dla siły harmoniczej mamy związek:

$$\omega^2 = \frac{k}{m}.$$

Stąd okres drgań dla tego ruchu jest równy:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m x_0}{2\chi p_0 S}}.$$

2. Funkcje charakterystyczne i funkcje stanu

1.23. Obliczyć zmianę entropii azotu o masie m przy ogrzaniu go od temperatury T_0 do temperatury T , a) izochorycznie, b) izobarycznie.

Rozwiązanie

Na mocy drugiej zasady termodynamiki różniczka zupełna entropii jest równa:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{nC_v dT + p dV}{T}.$$

Całkując to równanie stronami mamy ogólny związek:

$$S - S_0 = \int nC_v \frac{dT}{T} + \int \frac{p dV}{T}, \quad n = \frac{m}{\mu},$$

gdzie S_0 jest stałą całkowania.

a) Dla przemiany izochorycznej $dV = 0$ i poprzednie równanie przyjmuje postać:

$$S - S_0 = \frac{m}{\mu} C_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T}{T_0} = mc_v \ln \frac{T}{T_0}.$$

b) Dla przemiany izobarycznej $dp = 0$, zatem korzystamy z równania stanu:

$$pV = \frac{mRT}{\mu},$$

które w postaci różniczkowej przyjmuje postać:

$$p dV + V dp = \frac{mR}{\mu} dT.$$

Stąd wyznaczamy wielkość $p dV$ przy warunku $dp = 0$:

$$p dV = \frac{mR}{\mu} dT.$$

Podstawiając tę wielkość do równania na zmianę entropii i uwzględniając przy tym związek Mayera:

$$C_p = C_v + R,$$

otrzymujemy dla przemiany izobarycznej:

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \frac{m}{\mu} C_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T}{T_0} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{T}{T_0} \\ &= \frac{m}{\mu} (C_v + R) \ln \frac{T}{T_0}. \end{aligned}$$

$$S - S_0 = mc_p \ln \frac{T}{T_0}.$$

1.24. Jak zmieni się entropia wody o masie m_1 i temperaturze T_1 po zmieszaniu jej z masą m_2 wody o temperaturze T_2 ?

Rozwiązanie

Ciepło zawarte w wodzie o masie m_1 i m_2 w danych temperaturach musi być równe ciepłu wody o masie $m_1 + m_2$, mamy więc równanie bilansu, z którego wyznaczamy temperaturę wody po zmieszaniu:

$$m_1 c T_1 + m_2 c T_2 = (m_1 + m_2) c T \quad \Rightarrow \quad T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}.$$

Z drugiej strony entropia wody przed zmieszaniem jest równa sumie entropii obu porcji wody i może być wyrażona zgodnie z całkową postacią drugiej zasady termodynamiki jak następuje:

$$S_1 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_0}^{T_2} \frac{dQ_2}{T} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{m_1 c dT}{T} + \int_{T_0}^{T_2} \frac{m_2 c dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T_1}{T_0} + m_2 c \ln \frac{T_2}{T_0}.$$

Po zmieszaniu analogiczne wyrażenie na entropię przyjmuje postać:

$$S_2 = \int_{T_0}^T \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^T \frac{m c dT}{T} = m c \ln \frac{T}{T_0}.$$

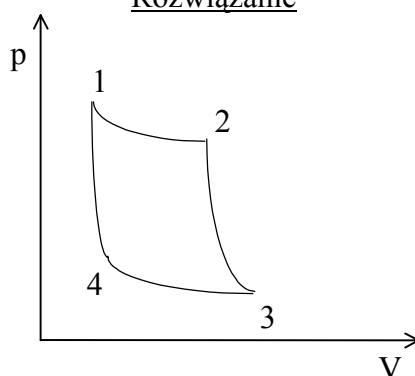
gdzie $m = m_1 + m_2$.

Zmiana entropii w tym procesie wynosi zatem:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = m_1 c \ln \frac{T}{T_0} + m_2 c \ln \frac{T}{T_0} - m_1 c \ln \frac{T_1}{T_0} - m_2 c \ln \frac{T_2}{T_0} \\ &= m_1 c \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T}{T_2} = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T}{T_2} = \ln \left[\left(\frac{T}{T_1} \right)^{m_1 c} \cdot \left(\frac{T}{T_2} \right)^{m_2 c} \right]. \end{aligned}$$

1.25. Udowodnić, że całkowita zmiana entropii gazu doskonałego w cyklu Carnota równa się zero.

Rozwiązanie



Dla cyklu Carnota przedstawionego na rysunku, mamy cztery następujące po sobie przemiany gazowe:

1. izotermiczne (T_1 , $(1 \Rightarrow 2)$) rozprężanie
2. adiabatyczne ($(T_1 \Rightarrow T_2)$, $(2 \Rightarrow 3)$) rozprężanie
3. izotermiczne (T_2 , $(3 \Rightarrow 4)$) sprężanie
4. adiabatyczne ($(T_2 \Rightarrow T_1)$, $(4 \Rightarrow 1)$) sprężanie

Entropia w danym stanie jest określona z dokładnością do stałej. Oznaczając tę stałą przez S_0 , pełna zmiana entropii w całym cyklu Carnota jest sumą entropii poszczególnych przemian gazowych:

$$S - S_0 = (S_1 - S_0) + (S_2 - S_1) + (S_3 - S_2) + (S - S_3).$$

$$1. S_1 - S_0 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$2. S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = 0 \quad dQ = 0.$$

$$3. S_3 - S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \frac{m}{\mu} R \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

$$4. S - S_3 = \int \frac{dQ}{T} = 0 \quad dQ = 0.$$

Z drugiej strony dla przemian izotermicznych w tym cyklu, równania stanów pozwalają wyrazić odpowiednie stosunki objętości przez stosunki ciśnień:

$$\begin{cases} p_1 V_1 = p_2 V_2, & T_1 = \text{const}, & \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}, \\ p_4 V_4 = p_3 V_3, & T_2 = \text{const}, & \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4}. \end{cases}$$

Podobnie korzystając z równań dla przemian adiabatycznych wchodzących w cykl Carnota mamy związki:

$$\begin{cases} p_2 V_2^\kappa = p_3 V_3^\kappa, \\ p_1 V_1^\kappa = p_4 V_4^\kappa, \end{cases} \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa = \frac{p_3}{p_4} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\kappa,$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa = \frac{V_4}{V_3} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\kappa, \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\kappa-1}.$$

Stąd widać, że:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Podstawiając ten wynik do wzoru na $S_3 - S_2$ otrzymujemy:

$$S_3 - S_2 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_1}{V_2} = -\frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Stąd sumując wszystkie wkłady w całym cyklu Carnota, stwierdzamy, że całkowita zmiana entropii jest równa zero:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 - \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 = 0, \quad \text{cbdo.}$$

1.26. W butli o objętości V_1 znajduje się gaz pod ciśnieniem p_1 , a w drugiej butli o objętości V_2 znajduje się inny gaz pod ciśnieniem p_2 . Temperatury obu gazów są jednakowe i równe T . Obliczyć jak zmieni się entropia tego gazu po połączeniu obu butli. (Gazy nie reagują chemicznie!)

Rozwiązanie

Oznaczając przez ΔS_2 zmianę entropii mieszaniny gazów przy przejściu z temperatury T_0 do temperatury T_2 jaka ustali się po zmieszaniu gazów mamy wyrażenie:

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{m_1}{\mu_1} C_V^{(1)} \int_{T_0}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int \frac{p_1 dV}{T} + \frac{m_2}{\mu_2} C_V^{(2)} \int_{T_0}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int \frac{p_2 dV}{T}.$$

W całkach nieoznaczonych korzystamy z równania stanu dla każdego z gazów składowych i wyznaczamy ciśnienia cząstkowe p_1 i p_2 :

$$p_1 = \frac{m_1}{\mu_1} R \frac{T}{V}, \quad p_2 = \frac{m_2}{\mu_2} R \frac{T}{V},$$

Podstawienie tych związków do poprzedniego równania prowadzi do rezultatu postaci:

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \left(\frac{m_1}{\mu_1} C_V^{(1)} + \frac{m_2}{\mu_2} C_V^{(2)} \right) \ln \frac{T_2}{T_0} + \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \\ &= \left(\frac{m_1}{\mu_1} C_V^{(1)} + \frac{m_2}{\mu_2} C_V^{(2)} \right) \ln \frac{T_2}{T_0} + \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) R \ln \frac{V}{V_0}, \end{aligned}$$

gdzie $V = V_1 + V_2$ jest objętością zajmowaną przez mieszaninę.

Oznaczając przez $\Delta \bar{S}_1$ i $\Delta \bar{S}_2$ zmiany entropii poszczególnych gazów przed zmieszaniem przy przejściu poszczególnych gazów od temperatury T_0 (dowolnej) do temperatury początkowej tych gazów przed zmieszaniem, całkowita entropia przed zmieszaniem jest równa:

$$\Delta S_1 = \Delta \bar{S}_1 + \Delta \bar{S}_2$$

a poszukiwana zmiana entropii jest równa:

$$\Delta S = \Delta S_2 - \Delta S_1 = \Delta S_2 - \Delta \bar{S}_1 - \Delta \bar{S}_2,$$

przy czym zmiany entropii gazów składowych dane są przez wyrażenia tego samego typu co zmiana entropii mieszaniny, mianowicie:

$$\Delta \bar{S}_1 = \left(\frac{m_1}{\mu_1} C_V^{(1)} \right) \ln \frac{T}{T_0} + \left(\frac{m_1}{\mu_1} \right) R \ln \frac{V_1}{V_0},$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \left(\frac{m_2}{\mu_2} C_V^{(2)} \right) \ln \frac{T}{T_0} + \left(\frac{m_2}{\mu_2} \right) R \ln \frac{V_2}{V_0}.$$

Stąd poszukiwana zmiana entropii wskutek zmieszania jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{m_1}{\mu_1} C_V^{(1)} + \frac{m_2}{\mu_2} C_V^{(2)} \right) \ln \frac{T_2}{T_0} + \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) R \ln \frac{V}{V_0} \\ &\quad - \left[\left(\frac{m_1}{\mu_1} C_V^{(1)} \right) \ln \frac{T}{T_0} + \left(\frac{m_1}{\mu_1} \right) R \ln \frac{V_1}{V_0} \right] - \left[\left(\frac{m_2}{\mu_2} C_V^{(2)} \right) \ln \frac{T}{T_0} + \left(\frac{m_2}{\mu_2} \right) R \ln \frac{V_2}{V_0} \right]. \end{aligned}$$

1.27. Pewna ilość gazu doskonałego o objętości V_1 i ciśnieniu p_1 rozpręża się w stałej temperaturze T_1 do objętości V_2 . Obliczyć zmianę entropii i energii swobodnej w tym procesie.

Rozwiązanie

Zmiana entropii dana jest wyrażeniem:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{1}{T_1} \int_{T_1}^{T_1} dT + \int \frac{pdV}{T_1} = \frac{mR}{\mu} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{mR}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1},$$

gdzie skorzystano z faktu, że w przemianie izotermicznej $T_1 = \text{const}$.

Aby wyliczyć zdefiniowaną w zadaniu zmianę energii swobodnej F skorzystamy z definicji:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT,$$

przy czym w przemianie izotermicznej $dT = 0$ i stąd $dU = 0$. Mamy więc:

$$dF = -TdS = -dQ = -pdV.$$

Całkując to równanie stronami mamy:

$$F - F_0 = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = - \frac{mRT_1}{\mu} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \frac{mRT_0}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Wykorzystując równanie stanu mamy:

$$\frac{mR}{\mu} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

i szukane wielkości entropii oraz energii swobodnej wyrażają się przez parametry dane w zadaniu:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta F = - \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

1.28. Pewną ilość azotu o masie m i temperaturze T_0 sprężono przy stałym ciśnieniu do $3/4$ zajmowanej objętości. Obliczyć jak zmienił się w tym procesie potencjał termodynamiczny gazu.

Rozwiązanie

Potencjał termodynamiczny G jest funkcją charakterystyczną zależną od potencjałów P_k i jest zdefiniowany równaniem ogólnym:

$$G = U - \sum_{k=1}^n P_k x_k.$$

W przypadku układu o dwu stopniach swobody (S , V) równanie redukuje się do postaci:

$$G = U + pV - TS.$$

Różniczka zupełna tego potencjału jest zatem równa:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = dQ + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT.$$

Ponieważ proces jest izobaryczny to $dp = 0$ i dG redukuje się do postaci:

$$dG = -SdT.$$

Całkując to równanie stronami mamy równanie całkowite:

$$G - G_0 = - \int S(T) dT.$$

Aby wykonać wskazane całkowanie musimy znać zależność entropii od temperatury. Zależność tę znajdziemy z równania:

$$\begin{aligned} S &= S_0 + \int \frac{dQ}{T} = S_0 + \frac{m}{\mu} C_v \int \frac{dT}{T} + \int \frac{pdV}{T} \\ &= \frac{m}{\mu} (C_v + R) \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} (C_v + R) \ln \frac{T}{T_0}, \end{aligned}$$

gdzie wykorzystano równania:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad \text{i} \quad pdV = \frac{m}{\mu} R dT.$$

Podstawiając znaną temperaturową zależność do wyrażenia podcałkowego mamy:

$$G - G_0 = -\int S(T) dT = -\int \frac{m}{\mu} (C_v + R) \ln \frac{T}{T_0} dT = -\frac{m}{\mu} (C_v + R) \int \ln \frac{T}{T_0} dT.$$

Wykorzystując znany wzór na całkę z logarytmu naturalnego:

$$\int \ln x dx = x(\ln x - 1), \quad \frac{T}{T_0} = x, \quad \Rightarrow \quad dT = T_0 dx,$$

otrzymujemy dla potencjału Gibbsa wyrażenie:

$$\begin{aligned} G - G_0 &= -\frac{m}{\mu} C_p T_0 \left[\frac{T}{T_0} \left(\ln \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]_{T_0}^T = -\frac{m}{\mu} C_p \left[T \left(\ln \frac{T}{T_0} - 1 \right) - T_0 (\ln 1 - 1) \right] \\ &= mc_p (T - T_0) + mc_p T \ln \frac{T_0}{T}. \end{aligned}$$

Ponieważ z treści zadania wynika, że proces sprężania jest opisany równaniem stanów, w którym ciśnienie jest stałe a objętość zmniejsza się do trzech czwartych objętości początkowej, to można wyznaczyć temperaturę końcową T:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_0 \frac{3}{4} V_0}{T} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{3}{4} T_0.$$

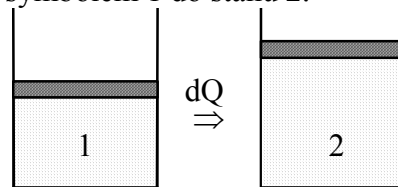
W ten sposób zmiana potencjału termodynamicznego Gibbsa jest ostatecznie dana wyrażeniem:

$$G - G_0 = mc_p \left(\frac{3}{4} - 1 \right) T_0 + mc_p \frac{3}{4} T_0 \ln \frac{4}{3}$$

1.29. Udowodnić, że jeżeli proces zmiany stanu układu gazu pod tłokiem zachodzi przy stałym ciśnieniu, to ilość wymienianego ciepła jest równa entalpii.

Rozwiązanie

Oznaczmy przez $\Delta U = U_2 - U_1$ zmianę energii wewnętrznej przy przejściu układu ze stanu oznaczonego na rysunku symbolem 1 do stanu 2.



Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki zmiana energii wewnętrznej dU w procesie nieskończenie małym między stanami 1 i 2 jest dana przez:

$$dU = dQ + dA.$$

Całkując to równanie otrzymujemy pełną zmianę energii wewnętrznej wyrażoną przez zmianę objętości:

$$U_2 - U_1 = Q - p \int dV = Q - p(V_2 - V_1).$$

Równanie to można również przepisać w bardziej fizycznie dostępnej do interpretacji postaci odpowiednio grupując wyrazy, mianowicie zapiszmy je w postaci:

$$U_2 + pV_2 = U_1 + pV_1 + Q.$$

Z tego równania wyraźnie widać, że entalpia w stanie końcowym jest równa entalpii w stanie początkowym plus dostarczone ciepło. Możemy zatem określić zmianę entalpii:

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = Q.$$

Mamy więc równanie wyrażające sens fizyczny entalpii:

$$H_2 - H_1 = Q.$$

Zauważmy w tym miejscu, że w procesie izobarycznym, skoro $dQ = dH$ to:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p,$$

gdzie C_p jest pojemnością cieplną rozważanego układu

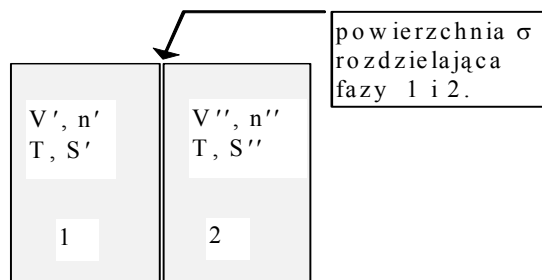
1.30. Korzystając z własności układu termodynamicznego składającego się z dwóch faz rozdzielonych powierzchnią pokazać, że swobodna energia na jednostkę powierzchni rozdziału faz, jest równa napięciu powierzchniowemu γ . Znaleźć dodatkowo wyrażenie na energię wewnętrzną jednostki tej powierzchni.

Rozwiązanie

Przyjmując oznaczenia podane na rysunku, gdzie n oznacza koncentrację cząstek, V objętość a S entropię danej fazy, wyrażenie na różniczkę energii wewnętrznej obu faz możemy zapisać jak następuje:

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu'dN' + \mu''dN'',$$

przy czym wielkość $\gamma d\sigma$ jest dodatkową energią związaną z występowaniem w układzie powierzchni. Sama zaś wielkość γ jest energią jednostki tej powierzchni.



Dalej pełna objętość i liczba cząstek obu faz jest równa:

$$V = V' + V''$$

$$N = n'V' + n''V''$$

Energia swobodna F , układu z powierzchnią i energia swobodna hipotetycznego układu bez tej powierzchni F' reprezentują dwie różne wielkości. Zapiszemy to stwierdzenie jak następuje:

$$F(T, V', V'', \sigma, N', N'') = U - TS \neq F' \equiv F'(T, V', N') + F''(T, V'', N'').$$

Różnica tych dwu wielkości określa właśnie energię swobodną powierzchni:

$$F_\sigma = F - (F' + F'').$$

Mamy zatem wyrażenia na różniczki zupełne zdefiniowanych wyżej energii swobodnych:

$$\begin{aligned} 1^\circ \quad dF &= d(U - TS) = dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu'dN' + \mu''dN'', \\ 2^\circ \quad dF' &= -S'dT - p'dV' + \mu'dN', \\ 3^\circ \quad dF'' &= -S''dT - p''dV'' + \mu''dN''. \end{aligned}$$

Stąd znajdujemy:

$$dF_\sigma = dF - dF' - dF'' = -[S - (S' + S'')]dT + \gamma d\sigma,$$

gdzie $F_\sigma = F_\sigma(T, \sigma)$ oznacza energię swobodną powierzchni.

Jeżeli wymiary układu przy $T = \text{const}$ wzrastają $\sqrt{\alpha}$ razy, to powierzchnia zmieni się α razy, wtedy:

$$F_\sigma(T, \alpha\sigma) = \alpha F_\sigma(T, \sigma).$$

Różniczkując to równanie po α otrzymujemy równania na energię swobodną i entropię:

$$F_\sigma = \sigma \frac{\partial F_\sigma}{\partial \sigma} = \sigma \cdot \gamma, \quad S_\sigma = -\frac{\partial F_\sigma}{\partial T} = -\sigma \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

Przy pomocy tych równań energia wewnętrzna powierzchni daje się zapisać jak następuje:

$$U_\sigma = F_\sigma + TS_\sigma = \gamma\sigma + T\left(-\sigma \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) = \left(\gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\sigma.$$

Stąd energia wewnętrzna przypadająca na jednostkę powierzchni jest równa:

$$\frac{U_\sigma}{\sigma} = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

1.31. Znaleźć formułę dla obliczania potencjału Gibbsa G, entalpii H i entropii S, przy pomocy współczynników eksperymentalnych A(T), B(T), C(T), ... rozkładu równania stanu: $pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$

Rozwiązanie

Zgodnie z definicją potencjału termodynamicznego Gibbsa G:

$$G = U - TS + pV$$

różniczka zupełna tej wielkości jest równa:

$$dG = TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp.$$

Stąd:

$$\frac{dG}{dp} = -S \frac{dT}{dp} + V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} = V$$

Podstawiając do tego równania w miejsce V rozwinięcie wirialne dane w treści zadania, mamy:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} = \frac{A(T)}{p} + \frac{B(T)}{p} \cdot p + \frac{C(T)}{p} \cdot p^2 + \dots = \frac{A(T)}{p} + B(T) + C(T)p + \dots$$

Całkując teraz otrzymane równanie po p dostajemy:

$$\int \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} dp = \int \left(\frac{A(T)}{p} + B(T) + C(T)p + \dots\right) dp.$$

Oznaczając przez p_0 i p ciśnienie początkowe i końcowe, po wykonaniu całkowania w tych granicach otrzymujemy formułę na potencjał termodynamiczny Gibbsa:

$$G(T, p) - G(T, p_0) = A(T) \ln \frac{p}{p_0} + B(T)(p - p_0) + \frac{C(T)}{2}(p^2 - p_0^2) + \dots$$

Formułę na entropię otrzymamy przy pomocy znalezionej formuły i związku Maxwella na entropię, tj. z równania:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$= -S(T, p_0) - \left(\frac{\partial A(T)}{\partial T}\right) \ln \frac{p}{p_0} - \left(\frac{\partial B(T)}{\partial T}\right)(p - p_0) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial C(T)}{\partial T}\right)(p^2 - p_0^2) + \dots$$

Ostatnią wielkość tj. entalpię znajdujemy z definicji tej wielkości:

$$H = G + TS = G(T, p_0) + A(T) \ln \frac{p}{p_0} + B(T)(p - p_0) + \frac{C(T)}{2}(p^2 - p_0^2) + \dots$$

$$- TS(T, p_0) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) \ln \frac{p}{p_0} - T \left(\frac{\partial B(T)}{\partial T}\right)(p - p_0) - \frac{1}{2} T \frac{\partial C(T)}{\partial T}(p^2 - p_0^2) + \dots$$

Grupując odpowiednie wyrazy razem otrzymujemy ostatecznie:

$$H = [G(T, p_0) - TS(T, p_0)]$$

$$+ \left[A(T) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) \right] \ln \frac{p}{p_0} + \left[B(T) - T \left(\frac{\partial B(T)}{\partial T}\right) \right] (p - p_0) +$$

$$+ \left[\frac{C(T)}{2} - \frac{1}{2} T \frac{\partial C(T)}{\partial T} \right] (p^2 - p_0^2) + \dots$$

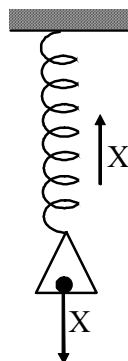
1.32. Dany jest układ składający się ze sprężyny podlegającej prawu Hooke'a, przy czym stała siłowa sprężyny, zależy od temperatury. Znaleźć energię swobodną, energię wewnętrzną i entropię jako funkcje wydłużenia sprężyny x . Rozszerzalności nie uwzględniać.

Rozwiązanie

Oznaczając przez x wydłużenie sprężyny, różniczkę zupełną energii swobodnej danego układu termodynamicznego zapiszemy jak następuje:

$$dF = d(U - TS) = dF(T, x) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T dx = -SdT + Xdx,$$

gdzie siła uogólniona X dana jest równaniem: $X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T$.



Z poprzedniego równania pochodna zupełna energii swobodnej po wydłużeniu sprężyny jest równa:

$$\frac{dF}{dx} = -S \frac{dT}{dx} + X.$$

Dla procesu izotermicznego gdy $dT = 0$ otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T=\text{const}} = X = \frac{dF(T; x)}{dx} \Big|_{T=\text{const}} = kx.$$

Całkując to ostatnie równanie znajdujemy wyrażenie na energię swobodną jako funkcję wydłużenia sprężyny:

$$F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} k_T x^2, \quad k = k(T) = k_T.$$

Entropię układu znajdziemy różniczkując energię swobodną po temperaturze przy stałym wydłużeniu:

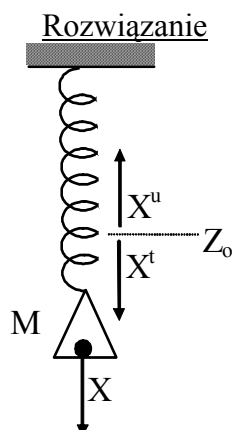
$$S(T, x) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -\left(\frac{\partial F(T, 0)}{\partial T}\right)_x - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_x x^2 = S(T, 0) - \frac{1}{2} k' \cdot x^2,$$

$$k' = \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_x.$$

Dalej z definicji energii swobodnej wyliczymy energię wewnętrzną:

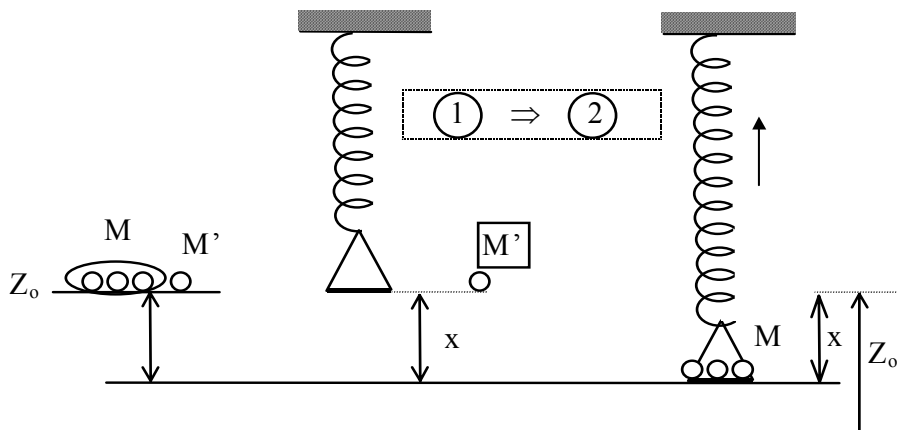
$$\begin{aligned} U = F + TS &= \{F(T, 0)\} + \frac{1}{2} kx^2 + T\{S(T, 0) - \frac{1}{2} k' x^2\} \\ &= \{F(T, 0) + TS(T, 0)\} + \frac{1}{2} (k - k' T) x^2 = U(T, 0) + \frac{1}{2} (k - k' T) x^2. \end{aligned}$$

1.33. Rozwiązać poprzednie zadanie, posługując się energią swobodną układu $F^*(T, x) = F(T, x) - Xx$. w szczególności określić sens fizyczny energii swobodnej i różniczki energii swobodnej.



Siły zewnętrzne, w tym przypadku siły grawitacji, równoważą w stanie równowagi siły wewnętrzne sprężystości co schematycznie przedstawiono na rysunku wyżej.

Na rysunku niżej przedstawiono zmianę stanu termodynamicznego 1 w 2 spowodowaną położeniem na szalkę masy M znajdującej się wcześniej na poziomie pierwotnym równowagi układu z_0



Wykonajmy nad układem następujący eksperyment myślowy polegający na przeniesieniu masy M z jej pierwotnego położenia na szalkę, co spowoduje proces termodynamiczny wydłużenia sprężyny.

Pełna energia potencjalna układu wtedy wynosi:

$$E_p = M' g Z_0 + Mg(Z_0 - x) = -M g x + (M + M') g Z_0 = -X x + \text{const.}$$

Swobodna energia układu zaś będzie równa:

$$F^*(T, x) = F(T, x) - X x = F + w + \text{const.},$$

gdzie $w = -Xx$ jest pracą wykonaną przez siły zewnętrzne nad układem.

Z drugiej strony $X = k x$, skąd wyrażenie na energię swobodną może być zapisane równaniem:

$$F = F(T, 0) + \frac{1}{2} k x^2.$$

Swobodna energia układu sprężyna + odważniki jest więc równa:

$$F^* = F(T, 0) + \frac{1}{2} k x^2 - X x = F(T, 0) - \frac{1}{2} \frac{X^2}{k}.$$

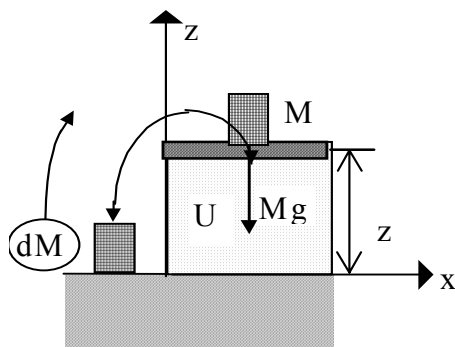
Stąd różniczka zupełna tej wielkości przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} dF^* &= dF(T, 0) + k x dx - X dx - x dX \\ &= dF(T, 0) + d\left(\frac{1}{2} k x^2\right) + dE_p = dF(T, 0) + d\left(\frac{1}{2} k x^2\right) - d(X \cdot x) \\ dF^* &= dF(T, 0) + d\left(\frac{1}{2} k x^2 - X \cdot x\right), \end{aligned}$$

gdzie wielkość: $d\left(\frac{1}{2} k x^2 - X \cdot x\right)$ jest zmianą energii potencjalnej rozciągniętej sprężyny, czyli pracą wykonaną po niezamocowanym stopniu swobody, jakim jest w tym przypadku długość sprężyny.

1.34. Udowodnić twierdzenie: Entalpia układu termodynamicznego jest równa sumie energii wewnętrznej i „źródła pracy”, którą to źródło wykonuje nad układem.

Rozwiązanie



Weźmy pod uwagę układ termodynamiczny gazu pod tłokiem obciążonym masą M , przedstawiony na rysunku.

Ciśnienie zewnętrzne p^t (wywierane przez termostat) w stanie równowagi gazu jest równe ciśnieniu układu p^u . Oznaczmy przez σ pole powierzchni tłoka, a przez m - masę tłoka.

Cieżarek masy M położonej na tłok wywiera na gaz ciśnienie:

$$p = p^t = p^u = \frac{Mg + mg}{\sigma}.$$

Stąd różniczka zupełna tego ciśnienia jest równa:

$$dp = \frac{g}{\sigma} dM.$$

Źródłem sił zewnętrznych jest ciało o masie M położone na tłok a objętość gazu pod tłokiem wynosi:

$$V = \sigma \cdot z.$$

Energia potencjalna ciała o masie M położonego na tłoku (energia potencjalna termostatu U_t) jest równa:

$$U_t = M g z,$$

podczas gdy energia potencjalna tłoka ma wartość:

$$U_{\text{tłoka}} = m g z.$$

Różniczka zupełna energii wewnętrznej układu (gaz + tłok + ciężarek) dana jest zatem przez formułę:

$$\begin{aligned} dU^* &= dU + dU_t = dU + d(M g z) = d(U + M g z) \\ &= d(U + p\sigma z) = d(U + p V), \end{aligned}$$

która stwierdza, że infinytezymalnie mała zmiana energii wewnętrznej układu jest równa infinytezymalnie małej zmianie entalpii:

$$dU^* = dH.$$

Położmy dodatkowo masę dM na tłok, przynosząc ją z pierwotnego położenia jak na rysunku. Wtedy wykonana praca sił zewnętrznych jest równa:

$$dM \cdot g(z + dz) \approx gzdM = \frac{g\sigma z}{\sigma} dM = (\sigma z) dp = V dp,$$

$$dU^* = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp.$$

Widać więc, że wielkość $V dp = g z dM$ jest energią potencjalną masy dM .

1.35. Wykazać, że dla jednorodnego magnetyka pojemność cieplną układu w stałym polu magnetycznym H można zapisać w postaci:

$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$. **Zmianę objętości magnetyka przy magnesowaniu zaniedbać.**

Rozwiązanie

Startujemy z drugiej zasady termodynamiki zapisanej dla układu o dwu stopniach swobody, przy czym drugi stopień swobody opisuje proces termodynamiczny magnesowania przy pomocy zmiennej niezależnej M (namagnesowanie) i potencjału termodynamicznego H (pole magnetyczne magnesujące układ):

$$dQ = dU - dA = dU - HdM.$$

Traktując energię wewnętrzną i namagnesowanie rozważanego układu jako funkcje temperatury i natężenia pola magnetycznego: $U = U(H, T)$, $M = M(H, T)$, różniczki zupełne tych funkcji przyjmują formę:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T dH,$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH.$$

Podstawiając te wyrażenia do równania na dQ , mamy

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \right] dH.$$

Przy pomocy tego wyrażenia, przy $H = \text{const}$, pojemność cieplna tego układu z definicji jest równa:

$$C_H = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad \text{cbdw.}$$

1.36. Pokazać, że różniczkowa postać dla pracy $p dV$ nie jest różniczką zupełną.

Rozwiązanie

Założymy, $dW = p dV$ jest różniczką zupełną. Oznacza to, że ogólne wyrażenie różniczkowe na pracę:

$$dW = p dV + X dx = \begin{cases} p dV + 0 dT \\ p dV + 0 dp \end{cases}$$

musi spełniać warunek:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V = \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_x.$$

Ponieważ w wyrażeniu różniczkowym na pracę dla $X = 0$, dx może oznaczać zarówno dT jak i dp to otrzymujemy sprzeczność, gdyż dla $x = p$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_V = 1.$$

Tymczasem z poprzedniego równania wynika, że

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V = \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_x = 0 \text{ bo } X = 0.$$

Dlatego też $dW = pdV$ nie jest różniczką zupełną.

1.37. Z definicji wielkości U, F, H i G, jako funkcji charakterystycznych (dla dwóch stopni swobody) pokazać słuszność następujących związków

termodynamicznych: $1^\circ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$, $2^\circ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$, $3^\circ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$,

$$4^\circ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T.$$

Rozwiązanie

Korzystamy ze związku typu:

$$dz(x, y) = M(x, y)dx + N(x, y)dy,$$

z którego dla różniczki zupełnej odpowiedniej funkcji charakterystycznej $z(x, y)$ tj. funkcji stanu, z których każda spełnia związek:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

znajdujemy kolejne związki podane do udowodnienia:

$$U = U(S, V), \Rightarrow dU = TdS - pdV, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p.$$

$$dG = d(U - TS + pV) = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T.$$

$$F = U - T \cdot S \Rightarrow dF = -pdV - SdT,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T.$$

1.38. Znaleźć zależność między pojemnością cieplną w stałej objętości i przy stałym ciśnieniu.

Rozwiązanie

Biorąc pod uwagę pierwszą zasadę termodynamiki i definicję różniczki zupełnej energii wewnętrznej wyrażenie na ciepło w procesie elementarnym można zapisać kolejno jak następuje:

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

$$dQ = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p + p\right]dV,$$

$$dQ = C_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Ciepło na jednostkę temperatury, czyli pojemność układu jest zatem równa:

$$\frac{dQ}{dT} = C_v + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{dV}{dT}.$$

Podczas, gdy oddziaływanie układu z termostatem, zachodzi w warunkach stałego ciśnienia ($p = \text{const}$), możemy wyznaczyć różnicę $C_p - C_v$:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_v + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \Rightarrow \quad C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Dalej pisząc równanie stanu w postaci $p = p(T, V)$ określamy różniczkę ciśnienia:

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

Dla warunków $dp = 0$ to ostatnie równanie pozwala wyznaczyć iloczyn pochodnych stojący w znalezionym wyrażeniu na różnicę pojemności cieplnych dla $p = \text{const}$ i $V = \text{const}$, mianowicie:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_v + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \Rightarrow \quad C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{dV} \Big|_{p=\text{const}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

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

Stąd szukany związek można przekształcić do postaci:

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = -T \cdot \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}.$$

Zauważmy, że w liczniku i mianowniku stoją współczynniki rozszerzalności izobarycznej i ściśliwości izotermicznej odpowiednio, zdefiniowane wyrażeniami:

$$\alpha_p = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta_T = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

gdzie α_p -współczynnik rozszerzalności termicznej, a β_T -współczynnik ściśliwości izotermicznej. Stąd ostatecznie mamy znany wzór:

$$C_p - C_v = T \cdot \frac{\alpha_p^2 V}{\beta_T}.$$

1.39. Obliczyć energię swobodną F oraz znaleźć równanie stanu układu, jeżeli entropia układu jest określona równaniem: $S = R \left(\frac{V_0}{V} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^n$, gdzie V_0 , T_0 , i n są stałymi.

Rozwiązanie

Mamy:

$$dF = d(U - TS) = -pdV - S dT.$$

Dla procesu izochorycznego $dV = 0$ i wtedy

$$dF = -S dT, \Rightarrow S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Całkując to równanie stronami mamy:

$$\begin{aligned} F &= - \int_{T_0}^T S dT = - \int_{T_0}^T R \left(\frac{V_0}{V} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^n dT = -R \frac{V_0}{V} \frac{1}{T_0^n} \int_{T_0}^T T^n dT \\ &= -R \frac{V_0}{V} \frac{1}{T_0^n} \frac{1}{n+1} (T^{n+1} - T_0^{n+1}) = \frac{RV_0 T_0}{(n+1)V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \right]. \end{aligned}$$

Z drugiej strony z równania:

$$dF = -pdV - S dT.$$

wynika związek:

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

Zatem różniczkując znalezione wyrażenie na energię swobodną po objętości otrzymujemy szukane równanie stanu:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{RV_0 T_0}{(n+1)V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \right] \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V} \right) = \frac{RV_0 T_0}{(n+1)V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \right] \frac{1}{V^2}.$$

1.40. Zgodnie z drugą zasadą „termodynamiki” różniczka zupełna entropii jest

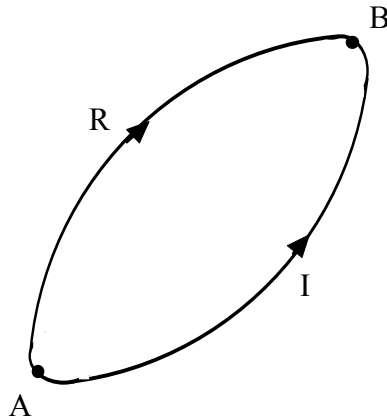
równa $dS = \frac{dQ}{T}$. Pokazać, że a) dla dowolnego procesu $\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$; b) dla

izolowanego cieplnie układu entropia nigdy nie maleje.

Rozwiązanie

Z twierdzenia Clausiusa wiemy, że:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$



a) Rozważając proces po drodze R odwracalny i nieodwracalny po drodze I przeprowadzający układ ze stanu A do stanu B.

Dla procesu odwracalnego R:

$$\int_A^B dS \equiv \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad \oint_{ABA} dS = 0,$$

$$\oint_{ABA} dS = \int_A^B dS + \int_B^A dS = 0.$$

Stąd mamy:

$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad \Rightarrow \int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} \equiv S(B) - S(A).$$

b) $dQ = 0$. z poprzedniego wyniku dla procesu adiabatycznego $dQ = 0$, że:

$$0 \leq S(B) - S(A)$$

a to oznacza, że dla układu izolowanego entropia nigdy nie maleje.

1.41. Pokazać, że energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy ani od objętości V, ani od ciśnienia p; zatem jest funkcją tylko temperatury.

Rozwiązanie

Z uogólnionej pierwszej zasady termodynamiki wyrażenia na różniczkę zupełną energii wewnętrznej mają postać:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad ; \quad dU = TdS - pdV.$$

Pochodna cząstkowa tej energii po objętości przy stałej temperaturze jest równa:

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Ponieważ z równania stanu gazu doskonałego wynika, że:

$$p = \frac{RT}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V},$$

to stwierdzamy, że energia nie zależy od objętości, ponieważ:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{R}{V} - p = 0.$$

Korzystamy z tego rezultatu rozszerzając pochodną cząstkową energii wewnętrznej po ciśnieniu i otrzymujemy drugi szukany rezultat, mianowicie:

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

Energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od ciśnienia, jest zatem funkcją temperatury $U = U(T)$.

1.42. Udowodnić

związki

termodynamiczne:

$$1^\circ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad 2^\circ \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

Rozwiązanie

Korzystamy z definicji pojemności cieplnej układu w stałej objętości, którą można zapisać przy pomocy równoważnych formuł różniczkowych:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Różniczkując to ostatnie równanie po objętości dla układu w warunkach stałej temperatury mamy kolejno następujące związki prowadzące do rezultatu, który należało wykazać w punkcie 1^o:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \end{aligned}$$

gdzie skorzystano ze związku Maxwella:

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

Analogicznie postępując z pojemnością układu w stałym ciśnieniu, mamy:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p \\ &= -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_p = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}. \end{aligned}$$

W tym przypadku po zamianie kolejności różniczkowania należało skorzystać ze związku Maxwella:

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

1.43. Pokazać, że dla układu, którego energia wewnętrzna jest funkcją tylko temperatury, równanie stanu ma postać: $p = T \cdot f(V)$, gdzie $f(V)$ jest pewną funkcją objętości V tego układu.

Rozwiązanie

Z założenia treści zadania, że energia wewnętrzna jest funkcją tylko jednego parametru T , tj. $U = U(T)$ i definicji pojemności cieplnej układu, wynika również temperaturowa zależność tej ostatniej wielkości:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v(T).$$

Różniczkując tę wielkość po objętości w warunkach stałej temperatury układu otrzymujemy podobnie jak w poprzednim zadaniu rezultat, który stwierdza, że pojemność cieplna tego układu zależy od objętości tylko wtedy, gdy ciśnienie jest conajmniej kwadratową funkcją temperatury

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0.$$

Biorąc pod uwagę tę ostatnią równość, całkując ją obustronnie otrzymujemy równanie pierwszego rzędu:

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = 0, \quad \Rightarrow \frac{dp}{dT} = f(V),$$

gdzie $f = f(V)$ jest stałą całkowania zależną od objętości ponieważ druga pochodna była brana przy stałej objętości. Rozdzielając zmienne i całkując ponownie otrzymane równanie otrzymujemy:

$$dp = f(V) \cdot dT \Rightarrow p = f(V) \cdot T + f_0 \text{ c.b.d.w.}$$

1.44. Udowodnić związek: $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

Rozwiązanie

Korzystając z definicji energii swobodnej $F = U - TS$ dla różniczki zupełnej tej wielkości otrzymujemy:

$$dF = -SdT - pdV$$

skąd widać, że entropia i ciśnienie są określone przez odpowiednie pochodne cząstkowe energii swobodnej po temperaturze i objętości układu:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \quad \text{i} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Różniczkując pierwszy związek po objętości V przy stałej temperaturze T mamy kolejno wyrażenia:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \right]_T = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_v = \left(\frac{\partial}{\partial T} p \right)_v,$$

gdzie skorzystano po drodze ze zmiany kolejności różniczkowania i definicji ciśnienia. Mamy zatem związek:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

który należało udowodnić.

1.45. Posługując się związkami termodynamicznymi dla pochodnych cząstkowych

udowodnić, że $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s > \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$

Rozwiązanie

Startując z podstawowych definicji potencjałów, jako zmiennych zależnych, od zmiennych niezależnych S, V dla układu o dwu stopniach swobody mamy układ równań:

$$\left. \begin{aligned} p &= p(S, V) \\ T &= T(S, V) \end{aligned} \right\}$$

Rozwiązując te równania względem entropii otrzymujemy dwa równania na tę wielkość:

$$\left\{ \begin{aligned} S &= S(T, V) \\ S &= S(T, p) \end{aligned} \right.$$

Dla tak określonych entropii różniczki zupełne są równe:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Ponieważ w przemianie adiabatycznej $dS = 0$ ostatni układ równań może być przekształcony do postaci:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dT}{T} &= -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \\ \frac{dT}{T} &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \end{aligned} \right.$$

Przyrównując do siebie prawe strony tych równań mamy wyrażenie na pochodną cząstkową objętości po temperaturze przy stałym ciśnieniu:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S=\text{const}}.$$

Wprowadzając stałą χ oraz przekształcając to równanie do postaci na wielkość $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$ mamy:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\chi \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\chi \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Korzystając dalej z równania stanu wyrażającego ciśnienie w funkcji pozostałych parametrów dla układu o dwu stopniach swobody dostajemy wyrażenie na różniczkę zupełną ciśnienia:

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

Dla procesu izobarycznego $dp = 0$ i równanie przyjmuje formę:

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

Podstawienie tego wyrażenia do otrzymanego na wielkość $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$ prowadzi do równości:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \chi \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Ponieważ, χ jest większe od jedności a potencjał termodynamiczny spełnia kryterium stabilności: $\left(\frac{\partial P_k}{\partial X_k}\right)_S > 0$, to spełniona jest nierówność:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

1.46. Pokazać, że dla układu, którego energia wewnętrzna nie zależy od objętości V, słuszne jest twierdzenie: pojemność cieplna w stałej objętości C_V zależy tylko od temperatury.

Rozwiązanie

Korzystając z różniczki zupełnej energii wewnętrznej układu mamy:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = g(T)dT.$$

Podstawiając ten związek do uogólnionej pierwszej zasady termodynamiki, znajdujemy równanie różniczkowe wiążące entropię i funkcję $g(T)$:

$$TdS = g(T)dT + pdV \Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = g(T).$$

Lewa strona tego równania zawiera określenie C_V , zatem:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = g(T), \text{ cbdw.}$$

1.47. Znaleźć zmianę entropii układu dla przypadku rozszerzalności tego układu przy stałym ciśnieniu.

Rozwiązanie

Wiemy już, że entropia jako funkcja stanu układu, może być określona na dwa sposoby: raz jako funkcja parametrów T i V oraz parametrów T i p:

$$\begin{cases} S = S(T, V), \\ S = S(T, p). \end{cases}$$

Stąd różniczki zupełne tych funkcji są równe:

$$\begin{cases} dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \end{cases}$$

Z drugiego równania widać, że dla procesu izobarycznego $dp = 0$, różniczka entropii dana jest przez:

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT.$$

Ponieważ dla procesu rozszerzalności termicznej przy stałym ciśnieniu, objętość zależy tylko od temperatury, to z odwrotnej zależności $T = T(V)$ wynika związek:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

Różniczka zupełna entropii przy stałym ciśnieniu może więc być przekształcona jak następuje:

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV.$$

Dalej to ostatnie wyrażenie przekształca się przez proste rozszerzenie pochodnej do postaci:

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

Wykorzystując dalej definicję pojemności cieplnej ostatni rezultat daje się zmodyfikować następująco:

$$(dS)_p = \frac{C_p}{T} \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = \frac{C_p}{T} \frac{1}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = \frac{C_p}{TV} \cdot \frac{1}{\alpha} dV.$$

Teraz ewidentnie widać, że zmiana entropii dla przypadku rozszerzalności termicznej w procesie izobarycznym jest wprost proporcjonalna do względnej zmiany objętości:

$$dS_p = \frac{C_p}{\alpha \cdot T} \cdot \frac{dV}{V}.$$

1.48. Znaleźć zależność zmiany temperatury w funkcji zmiany ciśnienia dla układu adiabatycznego (zjawisko termosprężystości).

Rozwiązanie

Dla układu adiabatycznego, startując ze związku Maxwella, wyrażającego pochodne cząstkowe potencjałów dla dwóch stopni swobody, przez pochodne odpowiednich zmiennych niezależnych:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p,$$

możemy prawą stronę tego związku wyrazić przez pojemność cieplną układu:

$$C_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

i współczynnik rozszerzalności termicznej:

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

jak następuje:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} \\ &= \frac{T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left[T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_p\right]} = \frac{TV \left[\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]}{C_p}. \end{aligned}$$

W nawiasach prostokątnych w ostatnich wyrażeniach stoją przytoczone wyżej definicje. w ten sposób zależność zmiany temperatury w funkcji zmiany ciśnienia jest opisana równaniem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = T \cdot V \cdot \frac{\alpha}{C_p}$$

1.49. Wykazać, że jeżeli równanie stanu dla układu ma postać $p = p(T, V)$ to prawdziwy jest związek: $p = \frac{\kappa \cdot \alpha}{\beta}$, gdzie: $\kappa = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ oznacza moduł sprężystości objętościowej w stałej temperaturze, $\beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{p}$ cieplny współczynnik ciśnienia przy stałej objętości, $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ współczynnik rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu.

Rozwiązanie

Dane jest równanie stanu $p = p(T, V)$ na mocy, którego różniczka zupełna ciśnienia przyjmuje postać:

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

Prawą stronę tego równania przekształcimy jak następuje

$$\begin{aligned} dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{p}{p} \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \frac{V}{V} dV \\ &= \left[\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \cdot p dT - \left[-V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{1}{V} \right) dV. \end{aligned}$$

Nawiasami prostokątnymi wyróżniono podane wyżej definicje odpowiednich wielkości. Uwzględniając te definicje, otrzymany rezultat na tym etapie przyjmuje formę:

$$dp = \beta \cdot p dT - \frac{\kappa}{V} dV.$$

Dalej dla procesu izobarycznego $dp = 0$ i ostatnie równanie pozwala wyrazić ciśnienie przez współczynnik rozszerzalności termicznej według algorytmu:

$$0 = \beta \cdot p - \frac{\kappa}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow p = \frac{\kappa}{\beta} \cdot \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\kappa}{\beta} \cdot \alpha.$$

W ten sposób kończy się procedura dowodu słuszności związku łączącego ze sobą zdefiniowane wyżej wielkości współczynników fenomenologicznych charakteryzujących układ termodynamiczny:

$$p = \frac{\kappa}{\beta} \cdot \alpha.$$

1.50. Dla pewnego gazu eksperymentalnie ustalono, że iloczyn ciśnienia i objętości właściwej, zależy tylko od temperatury. Ustalono również, że energia wewnętrzna jest również tylko funkcją temperatury. Co można powiedzieć o równaniu stanu dla tego gazu z punktu widzenia termodynamiki.

Rozwiązanie

Z treści zadania słuszne są relacje wyjściowe:

$$\begin{cases} pV = f(T) \\ U = U(T) \end{cases}$$

Zapisując równanie na różniczkę zupełną funkcji stanu jaką jest entropia, możemy wyznaczyć pochodną energii wewnętrznej w stałej temperaturze według standardowego schematu:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \Rightarrow \frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} - p \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Pomnożenie tego ostatniego równania stronami przez objętość V , prowadzi do równania:

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

ale ciśnienie na mocy postaci równania stanu danego w treści zadania spełnia następującą relację:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V \frac{1}{V} = \frac{1}{V} \frac{df}{dT}.$$

Dlatego też poprzednie równanie przyjmuje postać:

$$V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{df}{dT} - pV.$$

Biorąc pod uwagę fakt, że $U = U(T)$ to $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ i powyższe równanie redukuje się do równania o rozdzielonych zmiennych::

$$0 = T \frac{df}{dT} - f.$$

Całkując to równanie otrzymujemy zależność $f = f(T)$:

$$f(T) = \text{const} \cdot T$$

gdzie const jest stałą całkowania. Podstawiając postać funkcji f do związku na iloczyn $p \cdot V$ otrzymujemy równanie stanu tego układu:

$$pV = \text{const} \cdot T.$$

Widzimy, że jest to równanie stanu gazu doskonałego.

51. Znaleźć entalpię $H = H(S, p)$ układu, dla którego termodynamiczny potencjał jest dany równaniem:

$$G = G_0 + AT + Bp + \frac{1}{2}CT^2 + DTp + \frac{1}{2}Ep^2,$$

gdzie A, B, C, D, E są stałymi, a G_0 jest potencjałem układu w stanie równowagi.

Ponieważ z definicji potencjał Gibbsa spełnia relację:

$$dG = -SdT + Vdp,$$

to entropia może być określona przez potencjał Gibbsa tego układu za pomocą równania:

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

Z drugiej strony:

$$G = U - TS + pV = H - TS,$$

stąd:

$$H = G + TS$$

Podstawiając za S do tego równania pochodną przytoczoną wyżej mamy równanie Helmholtza:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p .$$

Z treści zadania:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = A + \frac{1}{2} C \cdot 2T + Dp ,$$

zatem

$$\begin{aligned} H &= G_0 + AT + Bp + \frac{1}{2}CT^2 + DTp + \frac{1}{2}Ep^2 - AT - CT^2 - DpT \\ &= G_0 + Bp - \frac{1}{2}CT^2 + \frac{1}{2}Ep^2 . \end{aligned}$$

Ponieważ:

$$A + CT + Dp = -S, \text{ to } T = -\frac{S + A + Dp}{C} .$$

Mamy zatem wyrażenie na entalpię jako funkcję entropii S i ciśnienia p daną przez równanie:

$$H = G_0 + Bp + \frac{1}{2}Ep^2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{(S + A + Dp)^2}{C} , \text{ cbdo.}$$

Literatura

- [1]. K. Stachulec, Wykłady z fizyki klasycznej, Skrypt nr 317, Wydawnictwo PŚk, Kielce(1997).
- [2]. K. Stachulec, Metody rachunkowe fizyki klasycznej w zadaniach z rozwiązaniami, Skrypt nr 318, Wydawnictwo PŚk, Kielce(1997).
- [3]. K. Stachulec, Wprowadzenie do mechaniki kwantowej i fizyki statystycznej, Skrypt nr 323, Wydawnictwo PŚk, Kielce(1998).
- [4]. J. Orear, Fizyka, WNT, Warszawa (1993).
- [5]. A. K. Wróblewski, J. A. Zakrzewski, Wstęp do fizyki, PWN, Warszawa (1991).
- [6]. D. Stauffer, H. E. Stanley, Od Newtona do Mandelbrota, WNT, Warszawa (1996).
- [7]. C. Kittel, W. D. Knight, M. A. Ruderman, Mechanika, PWN, Warszawa (1975).
- [8]. E.M. Purcel, Elektryczność i magnetyzm, PWN, Warszawa (1975).
- [9]. F. S. Crawford, Fale, PWN, Warszawa (1975).
- [10]. E. H. Wichmann, Fizyka kwantowa, PWN, Warszawa (1975).
- [11]. R. Reif, Fizyka statystyczna, PWN, Warszawa (1975).
- [12]. M. Toda, R. Kubo, N. Saitô, Fizyka statystyczna, PWN, Warszawa (1991).
- [13]. G. L. Squires, Praktyczna fizyka, PWN, Warszawa (1992).
- [14]. W. K. Kobuszkin, Metodyka rozwiązywania zadań z fizyki, PWN, Warszawa (1987).