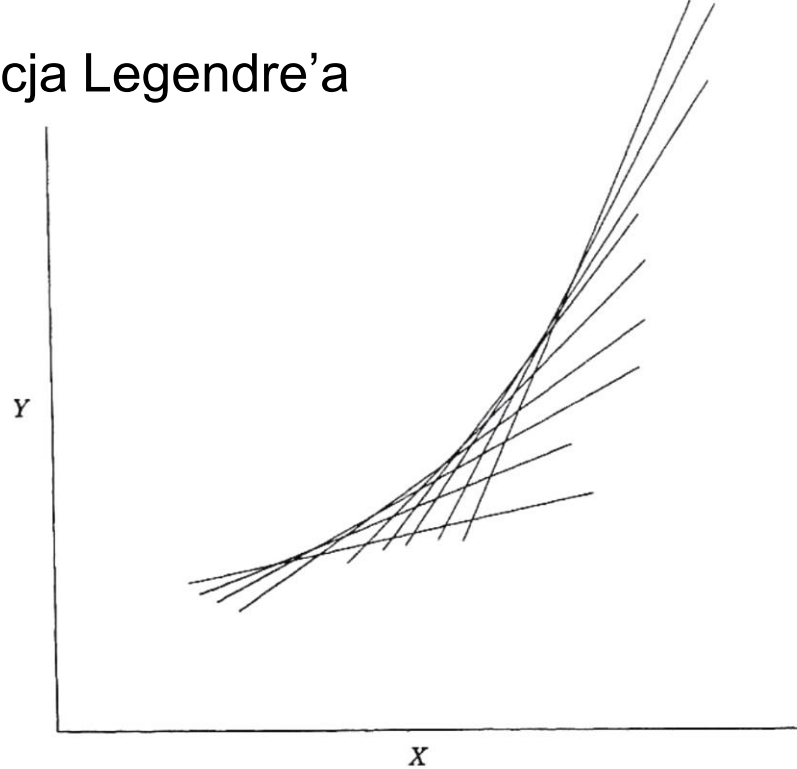
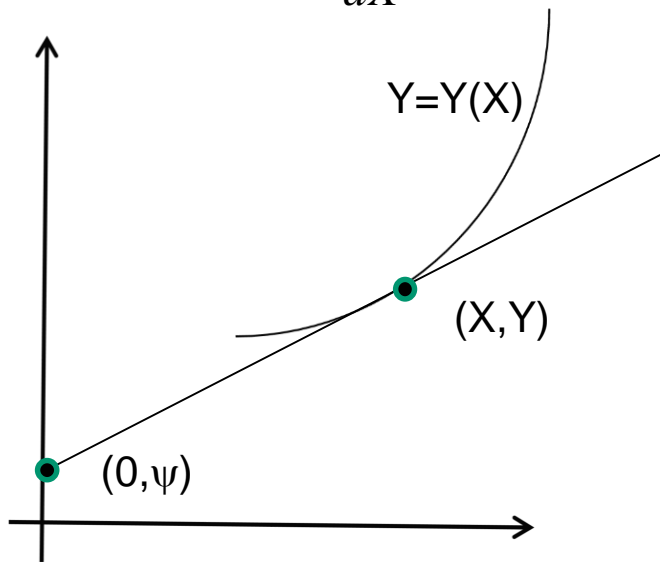


# Transformacja Legendre'a

$$Y = Y(X) \quad \frac{dY}{dX} = P$$



Z konstrukcji linii stycznej do  $Y(X)$

$$\frac{dY}{dX} = \frac{(Y - \psi)}{(X - 0)} = P$$

wynika:  $PX = Y - \psi$

Transformacja Legendre'a  $\psi(P) = Y - PX$

Przykład:  $Y(X) = (1/4)X^2$

Rodzina prostych przechodzących przez  $(0, -P^2)$  o nachyleniu  $P$  to styczne do wykresu  $Y(X)$

(Sprawdzić na kartce!)

## Transformacja Legendre'a

Transformacja  
wprost od  $Y$  do  $\psi$

$$Y = Y(X)$$

$$P = \frac{dY}{dX}$$

$$\psi = Y - PX$$

$$\psi = \psi(P)$$

Transformacja  
wstecz od  $\psi$  do  $Y$

$$\psi = \psi(P)$$

$$-X = \frac{d\psi}{dP}$$

$$Y = \psi + PX$$

$$Y = Y(X)$$

Funkcje  $Y(X)$  oraz  $\psi(P)$  są w pełni równoważne i niosą taką samą informację.

## Ciepła reakcji chemicznych i entalpia

Badając efekty cieplne reakcji chemicznych

G.H. Hess (1840) odkrył, że ciepło wydzielane podczas reakcji zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego, a nie zależy od rodzaju i ilości kroków pośrednich (czyli drogi łączącej stan początkowy i końcowy).

Założmy, że pewna reakcja, zachodząca pod stałym ciśnieniem  $p$ , prowadzi od punktu początkowego  $i$  do punktu końcowego  $f$ . Dostarczone do układu ciepło można zapisać:

$$\begin{aligned} Q_{i \rightarrow f} &= \Delta U - W_{i \rightarrow f} = \\ &= U_f - U_i + \int_i^f p dV = \\ &= U_f - U_i + p(V_f - V_i) \end{aligned}$$

$$Q_{i \rightarrow f} = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) = \Delta(U + pV)$$



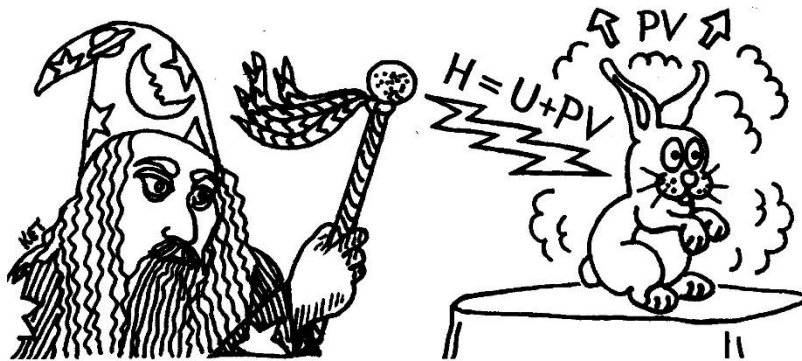
Germain Henri Hess (1802-1850)

☀️ praca podczas reakcji chemicznej

Wiele procesów, w naturze i w laboratorium, zachodzi przy stałym ciśnieniu. W bilansie energetycznym musimy wtedy brać pod uwagę pracę związaną ze zmianą objętości, co bywa uciążliwe. Aby uprościć analizę takich procesów wprowadza się nową funkcję stanu zwaną **entalpią**:

$$H \equiv U + pV \quad [H] = 1\text{J}$$

Możemy wyobrazić sobie, że entalpia jest całkowitą energią potrzebną do tego, aby wytworzyć układ o energii  $U$  i objętości  $V$  i umieścić go w otoczeniu o ciśnieniu  $p$ .



Aby stworzyć królika, magik musi dostarczyć energii  $U$  samego królika oraz energii na rozepchnięcie atmosfery o ciśnieniu  $p$ , żeby zrobić dla niego miejsce.

Rozważmy różniczkową zmianę entalpii:

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

ale

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV, \quad (\text{jeśli nie ma innej pracy niż objętościowa})$$

czyli

$$dH = dQ + Vdp.$$

Dla procesów zachodzących pod stałym ciśnieniem mamy więc:

$$dH = dU + pdV, \quad dH = dQ \quad (p = \text{const.})$$

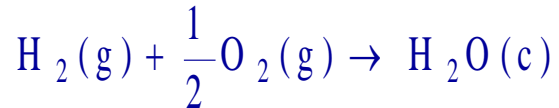
Zachodzi więc także:

$$C_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

W tablicach chemicznych i fizycznych można znaleźć tzw. entalpie tworzenia dla wielu procesów (przemian fazowych, reakcji chemicznych, jonizacji, rozpuszczania itd.), określone zazwyczaj dla ciśnienia normalnego i temperatury 25°C (298 K). Punktem odniesienia są substraty w ich najtrwalszej postaci, dla których przyjmuje się entalpię tworzenia równą zero.

## Przykład 1

Rozważmy reakcję syntezy wody w temperaturze 25°C (298 K) i pod ciśnieniem normalnym:



W tablicach znajdujemy, że w tych warunkach entalpia tworzenia jednego mola wody w stanie ciekłym z substratów w najbardziej trwałej postaci (a takimi są wodór i tlen cząsteczkowy) wynosi:  $\Delta H_f^\circ = -285.83 \text{ kJ}$ .

Oznacza to, że taka ilość ciepła wydzielili się podczas reakcji syntezy 1 mola wody. Większość tej energii pochodzi z energii wewnętrznej (wiązania chemiczne), ale pewna część pochodzi z pracy jaką wykona atmosfera zajmująca miejsce substratów.

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

Jeśli pominiemy objętość wody w porównaniu z objętością gazów, które z kolei potraktujemy jako gazy doskonałe, to:

$$\begin{aligned} p \Delta V &= p(0 - (V_{\text{O}} + V_{\text{H}_2})) = -(pV_{\text{O}} + pV_{\text{H}_2}) = -\left(\frac{1}{2}RT + RT\right) = -\frac{3}{2}RT \\ &= -\frac{3}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} = -3716 \text{ J} \end{aligned}$$

## Porównanie energii wewnętrznej i entalpii

### Energia wewnętrzna, U

w ogólności

$$dU = \cancel{dQ} - p dV$$

$$C_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

przemiana izochoryczna

$$\Delta U = U_f - U_i = Q$$

$$U_f - U_i = n \int_i^f C_V dT$$

gaz doskonały

$$U = n C_V T$$

$$C_V = \frac{f}{2} R$$

### Entalpia, H

w ogólności

$$dH = \cancel{dQ} + V dp$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

przemiana izobaryczna

$$\Delta H = H_f - H_i = Q$$

$$H_f - H_i = n \int_i^f C_p dT$$

gaz doskonały

$$H = n C_p T$$

$$C_p = \frac{f + 2}{2} R$$

# Potencjały termodynamiczne

Przypominamy sobie funkcję stanu  $H$  – entalpię:

$$H \equiv U + pV$$

jako całkowitą energię, potrzebną do tego, aby wytworzyć układ o energii  $U$  i objętości  $V$  i umieścić go w otoczeniu o ciśnieniu  $p$ . Inaczej, jest to całkowita energia jaką można uzyskać „anihilując” układ w warunkach stałego ciśnienia.

Często jednak nie interesuje nas całkowita energia niezbędna czy uzyskana. Jeśli układ znajduje się w otoczeniu o stałej temperaturze, część energii może być zaczerpnięta w postaci ciepła lub (w przypadku „anihilacji”) część energii musi być oddana do otoczenia w formie ciepła.

Wtedy wygodniejszą funkcją stanu jest **energia swobodna Helmholtza**:

$$F \equiv U - TS \quad [F] = 1\text{J}$$

Możemy wyobrażać sobie, że energia swobodna to energia jaką trzeba dostarczyć, aby wytworzyć układ o energii  $U$  i entropii  $S$  i umieścić go w otoczeniu o temperaturze  $T$ .



Albo, patrząc od drugiej strony, jeśli „anihilujemy” układ o energii  $U$  w warunkach stałej temperatury  $T$ , to tylko część tej energii, równa energii swobodnej, może być odzyskana jako użyteczna praca, bo część ( $TS$ ) musi być oddana do otoczenia w formie ciepła.

Gdy temperatura jest stała ( $T = \text{const.}$ ), zmiana energii swobodnej  $F$ :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S - S \Delta T = \Delta U - T \Delta S = Q + W - T \Delta S$$

ale

$$T \Delta S > Q \rightarrow Q - T \Delta S < 0 \rightarrow \Delta F \leq W \quad T = \text{const.}$$

➤ Wzrost energii swobodnej układu jest co najwyżej równy pracy wykonanej nad układem w procesie izotermicznym.

◀ Praca wykonana przez układ nad otoczeniem w procesie izotermicznym jest co najwyżej równa zmianie jego energii swobodnej

$$U = F + T S$$

energia swobodna    ↗                      ↘    energia związana

W przypadku, gdy proces zachodzi w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia, część pracy związana jest ze zmianą objętości układu. Posługujemy się wtedy jeszcze inną funkcją stanu, zwaną **energiją swobodną Gibbsa**, lub **entalpią swobodną**:

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS \quad [G] = 1\text{J}$$



Aby stworzyć królika, magik nie musi dostarczać całej entalpii  $H$  królika (czyli jego energii  $U$  + pracy nad atmosferą o ciśnieniu  $p$ ), lecz mniej o wartość ciepła  $TS$ , które spontanicznie wpłynie od otoczenia w temperaturze  $T$ .

Jeśli zmiana następuje w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia ( $p, T = \text{const.}$ )

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S - S \Delta T + p \Delta V + V \Delta p = Q + W - T \Delta S + p \Delta V$$

$$T \Delta S > Q \rightarrow Q - T \Delta S < 0 \implies \Delta G \leq W + p \Delta V$$

Ale  $W$  to praca całkowita, która zawiera w sobie pracę wykonaną przez otoczenie oraz ew. inne składniki (nieobjętościowe):  $W = -p \Delta V + W_{\text{inne}}$

  $\Delta G \leq W_{\text{inne}} \quad T, p = \text{const.}$

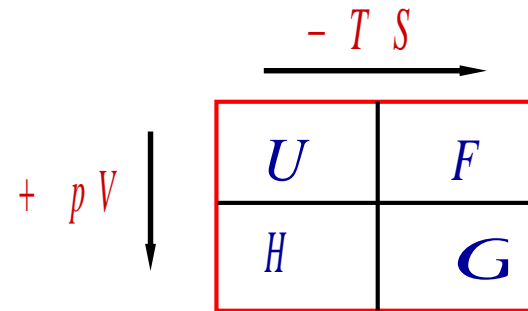
▶ Gdy nie ma pracy innej niż objętościowa, procesy izotermiczno-izobaryczne przebiegają spontanicznie w kierunku zmniejszania entalpii swobodnej  $G$ .

▶ Wzrost entalpii swobodnej układu jest co najwyżej równy pracy nieobjętościowej wykonanej nad układem w procesie izotermiczno-izobarycznym (równość mogłaby zachodzić w przypadku procesu odwracalnego).

◀ Praca nieobjętościowa wykonana przez układ w procesie izotermiczno-izobarycznym jest co najwyżej równa zmianie jego entalpii swobodnej (równa dla procesu odwracalnego).

Funkcje stanu  $U, H, F, G$  noszą nazwę **potencjałów termodynamicznych**.

Zależności między nimi ilustruje diagram:



$$F = U - TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = U + pV - TS$$

Poznaliśmy wcześniej tożsamość termodynamiczną:

$$dU = T dS - p dV + \mu dn$$

z której wynikają związki:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

Obliczając różniczki pozostałych potencjałów termodynamicznych otrzymamy analogiczne tożsamości i związki.

➤ Dla entalpii mamy:

$$\begin{aligned}dH &= dU + p dV + V dp = T dS - p dV + \mu dn + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp + \mu dn\end{aligned}$$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n} \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n} \quad \mu = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p}$$

➤ Dla energii swobodnej:

$$\begin{aligned}dF &= dU - T dS - S dT = T dS - p dV + \mu dn - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV + \mu dn\end{aligned}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

➤ Na koniec, dla energii swobodnej Gibbsa:

$$\begin{aligned}dG &= dU + p dV + V dp - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV + \mu dn + p dV + V dp - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dp + \mu dn\end{aligned}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

## Zestawienie funkcji stanu i ich różniczek

➤ Energia wewnętrzna:

$$U(S, V, n)$$
$$dU = T dS - p dV + \mu dn$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V}$$

➤ Entalpia:

$$H(S, p, n) = U + pV$$
$$dH = T dS + V dp + \mu dn$$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n} \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n} \quad \mu = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, p}$$

➤ Energia swobodna Helmholtza:

$$F(T, V, n) = U - T S$$
$$dF = -S dT - p dV + \mu dn$$

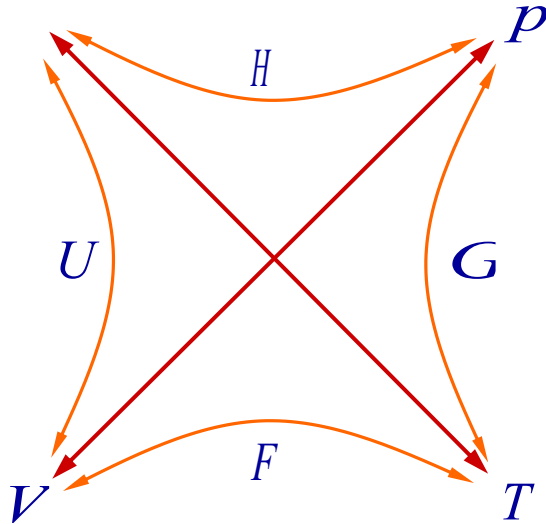
$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n} \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n} \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V}$$

➤ Energia swobodna Gibbsa:

$$G(T, p, n) = U + pV - T S$$
$$dG = -S dT + V dp + \mu dn$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} \quad \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$$

„Magiczny” kwadrat mnemotechniczny  
 pomijamy zależność od  $n$  ( $n = \text{const.}$ )



Vicekonsul **U**rugwaju, **S**tary **H**rabia **P**afnucy,  
**G**ryzł **T**warde **F**istaszki (zgodnie z ruchem wskazówek)

Przykłady:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{gdy po przekątnej idziemy w dół, to „+”}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{gdy po przekątnej idziemy w górę, to „-”}$$

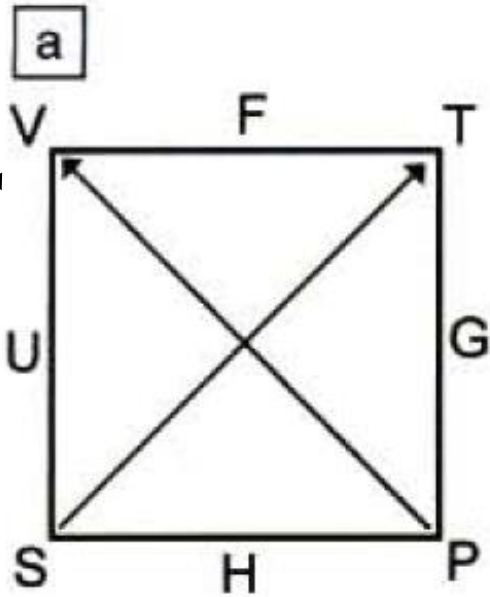
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

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

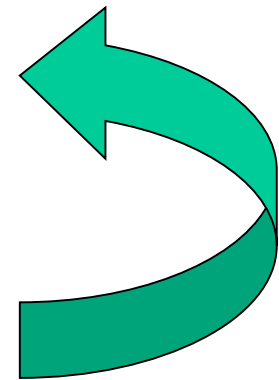
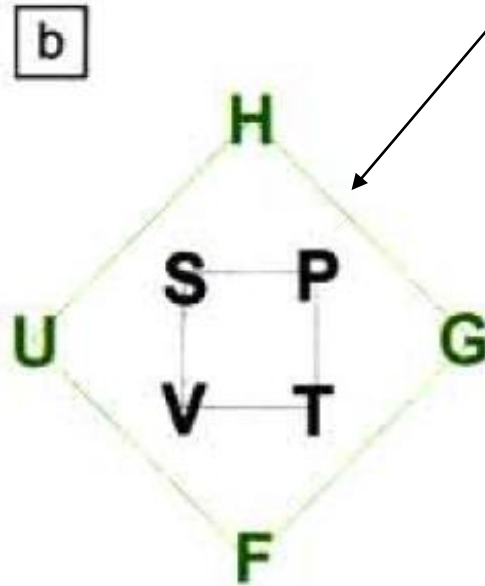
Może coś bardziej współczesnego?



Stara wersja kwadratu



Nowa wersja  
(kwadrat wewnętrzny  
i zewnętrzny)



Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers  
(czytane w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara)

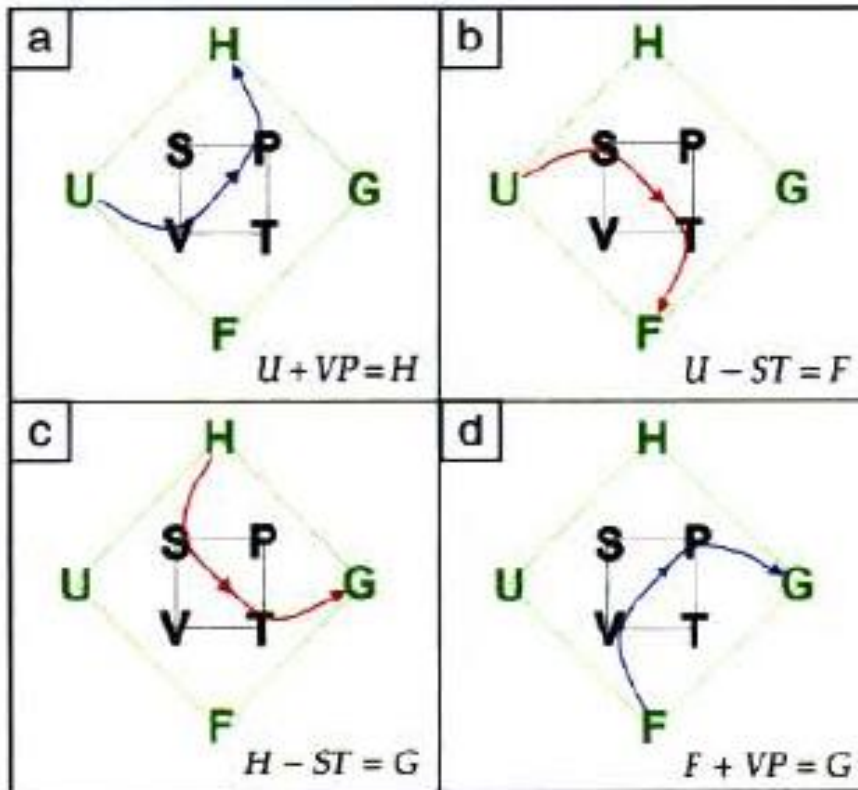


Figure 2. Scheme to recall the Legendre transforms that define the Helmholtz free energy  $F$ , enthalpy  $H$ , and Gibbs free energy  $G$  from the internal energy  $U$ .

Można sobie przypomnieć związki między potencjałami  $U, F, G, H$

Idziemy zawsze po przekątnej małego kwadratu

Gdy idziemy po skosie „w dół” to mamy znak –

Gdy idziemy po skosie „w górę” to mamy znak +

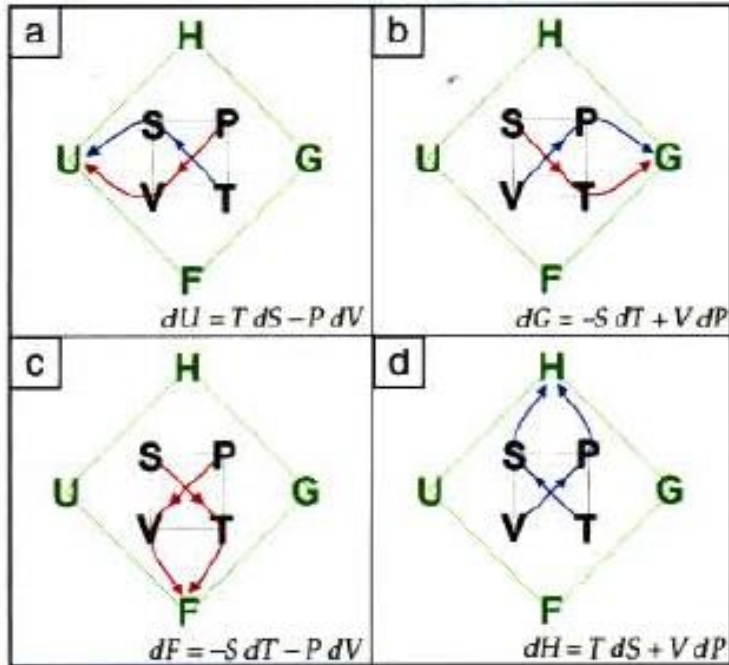


Figure 3. Scheme to obtain the differential equations of the thermodynamic potentials ( $U$ ,  $F$ ,  $H$ , and  $G$ ) that are the core of thermodynamic relations.

Można sobie przypomnieć związki między różniczkami potencjałów  $U, F, G, H$

Gdy idziemy po skosie „w dół” to mamy znak  $-$

Gdy idziemy po skosie „w górę” to mamy znak  $+$

## Kilka ważnych tożsamości

Poznaliśmy wcześniej tożsamość termodynamiczną:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Chcemy teraz skorzystać z faktu, że energia wewnętrzna jest funkcją ekstensywną. Oznacza to, że:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_i, \dots)$$

Obliczmy różniczki obydwu stron:

$$dU(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots) = d(\lambda U) = \lambda dU + U d\lambda$$

lewa strona:

$$\begin{aligned} dU &= T d(\lambda S) - p d(\lambda V) + \sum_i \mu_i d(\lambda n_i) \\ &= \lambda \left( T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \right) + d\lambda \left( TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \right) \end{aligned}$$

Porównując strony widzimy, że musi zachodzić:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$$

Otrzymaliśmy:

$$\boxed{U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i} \longrightarrow \boxed{G = \sum_i \mu_i n_i} \quad (U + pV - TS = G)$$

obliczmy różniczkę  $U$ :

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

jednocześnie musi zachodzić:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

z czego wynika, że:

$$\boxed{S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0}$$

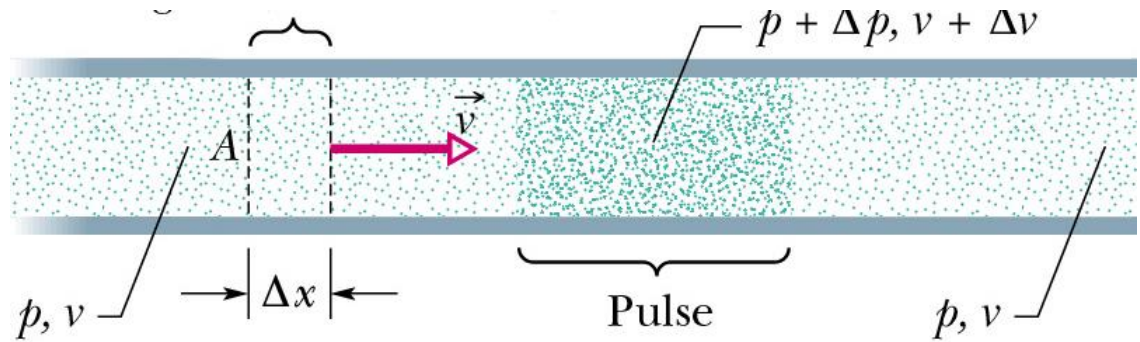
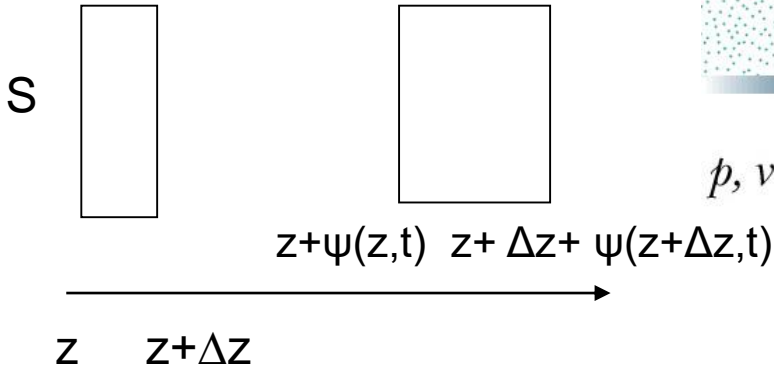
**równanie Gibbsa – Duhema**

Gdy mamy tylko jeden składnik to

$$G = n\mu \quad d\mu = -\frac{1}{n}(S dT - V dp)$$

- W przypadku jednego składnika, to potencjał chemiczny jest po prostu równy energii swobodnej Gibbsa przypadającej na jeden mol substancji.

## Fale sprężyste w gazie



D. Halliday, R. Resnick, J. Walker *Podstawy fizyki*

Współczynnik sprężystości objętościowej dla gazu zależy silnie od ciśnienia

Masa takiego elementu jest równa

$$\rho_0 S \Delta z = \rho S (\Delta z + \Delta \psi)$$

$$\rho_0 = \rho \left( 1 + \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)$$

$$B = - \frac{dp}{dV/V} = -V \frac{dp}{dV} = \rho \frac{dp}{d\rho}$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \frac{\partial \psi}{\partial z}} \approx \rho_0 \left( 1 - \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)$$

$$p = p_0 + (\rho - \rho_0) \frac{dp}{d\rho} + \frac{1}{2} (\rho - \rho_0)^2 \frac{d^2 p}{d\rho^2} + \dots$$

$$p = p_0 + \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \rho \frac{dp}{d\rho}$$

$$-\frac{\partial \psi}{\partial z}$$

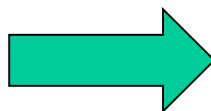
$$p = p_0 - B \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

Możemy napisać równanie ruchu

$$\Delta z S \rho_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\Delta p S$$

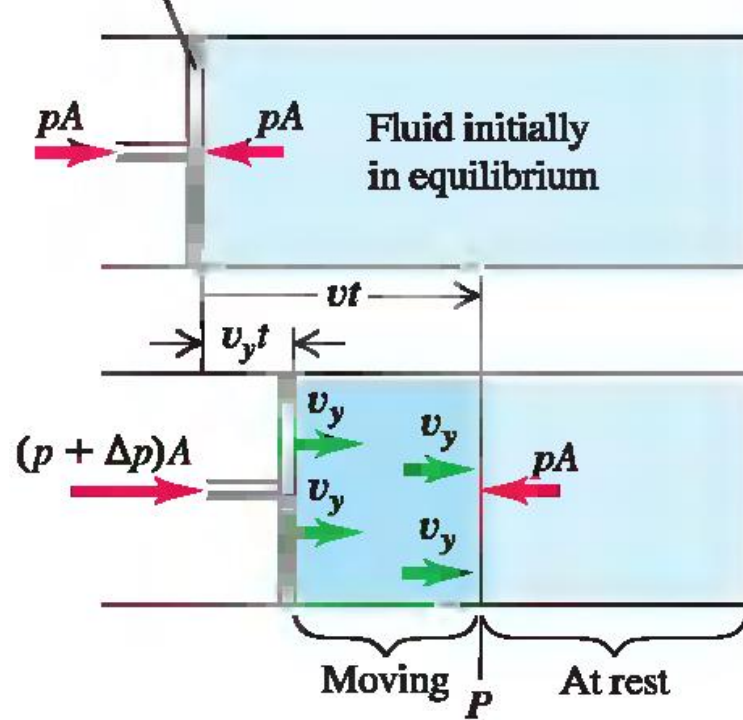
$$\Delta z S \rho_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = B \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} S \Delta z$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{B}{\rho_0} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$



$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho_0}}$$

**B**



Young and Freedman, *University Physics*, Pearson International Edition

$$\Delta z S \rho_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\frac{dp}{dz} S \Delta z$$

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho_0}}$$

$$B = -\frac{dp}{dV/V} = -V \frac{dp}{dV} = \rho \frac{dp}{d\rho}$$

Dla fali dźwiękowej o częstotściach słyszalnych od 20 Hz do 20 kHz gaz podlega przemianie adiabatycznej

Z drugiej strony, dla gazu doskonałego

$$pV^\chi = \text{const}$$

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

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

$$\frac{dp}{dV} = -\chi \frac{p_0 V_0^\chi}{V^{\chi+1}}$$

$$B = -V \frac{dp}{dV} = \chi p$$

$$pV = nRT$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{n}{m} RT = \frac{RT}{M}$$

$M$  – masa molowa



$$v = \sqrt{\frac{\chi RT}{M}} \propto \sqrt{T}$$



## Ile wynosi prędkość dźwięku w powietrzu?

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

$$M = 28.8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$R = 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\chi = 1.4$$



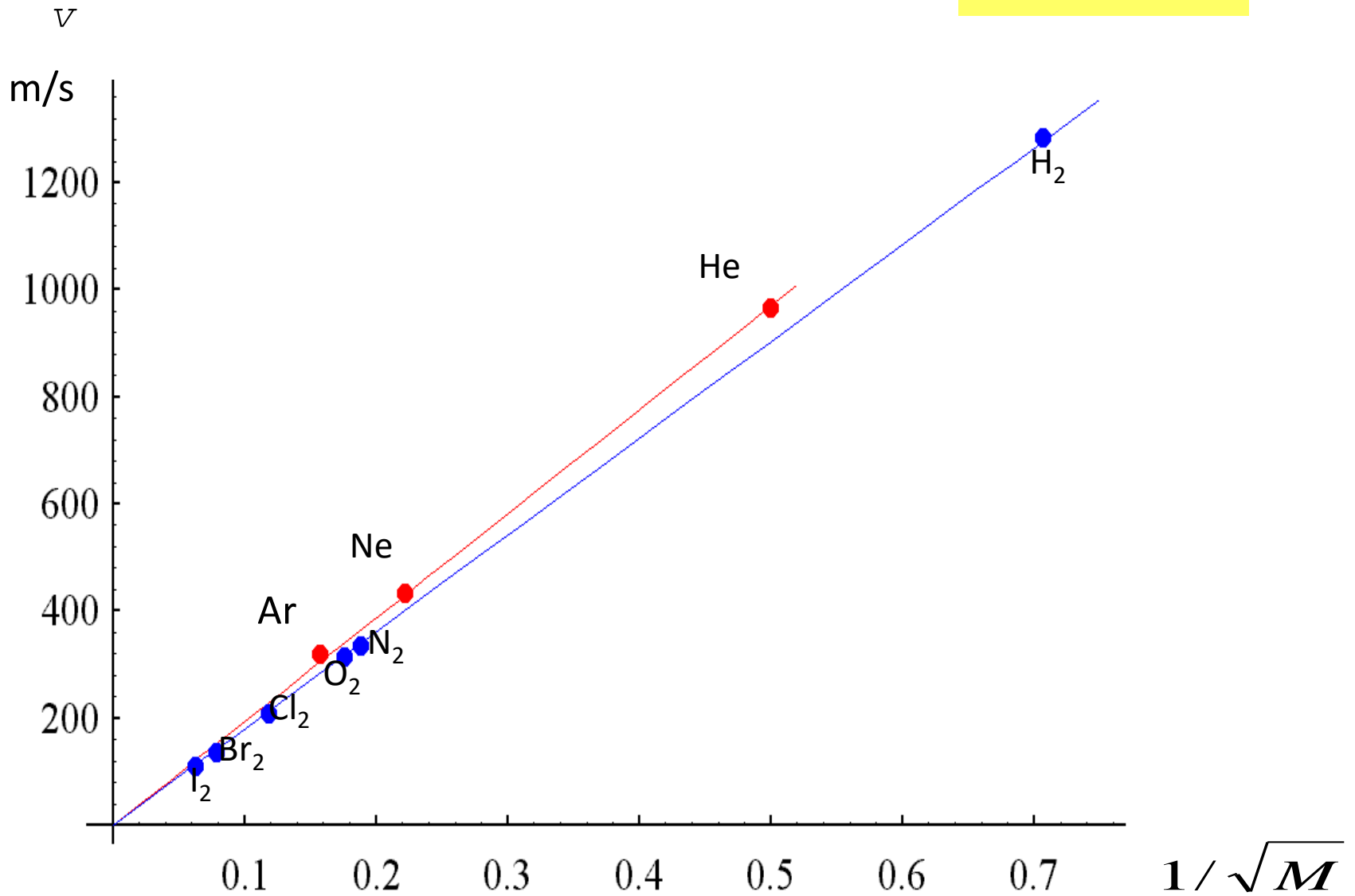
$$v = \sqrt{\frac{\chi RT}{M}} = 344 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Dla częstości powyżej 20 kHz  
przemiana zbliża się do izotermicznej

Substancja	v [m/s]	Uwagi
Hel	981	0° C, 1 atm
Azot	336	0° C, 1 atm
Tlen	313	0° C, 1 atm
Wodór	1300	0° C, 1 atm
Powietrze	331	0° C, 1 atm
<b>Powietrze</b>	<b>344</b>	<b>20° C, 1 atm</b>
Ciekły hel	211	4 K
Rtęć	1450	20° C
Woda	1402	0° C
Woda	1482	20° C
Woda	1543	100° C
Aluminium	6420	
Diament	18000	fale podłużne
Miedź	4700	w materiałach
Ołów	2160	objętościowych
Stal	5941	niesk. rozciągł.
Pleksyglas	2670	20° C

Zależność prędkości dźwięku od masy

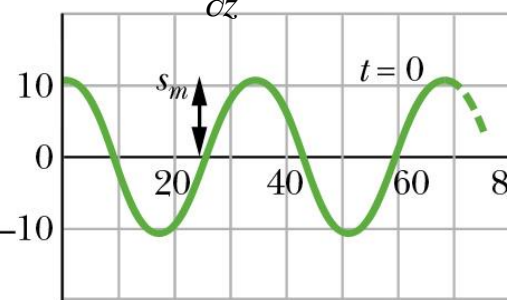
$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$



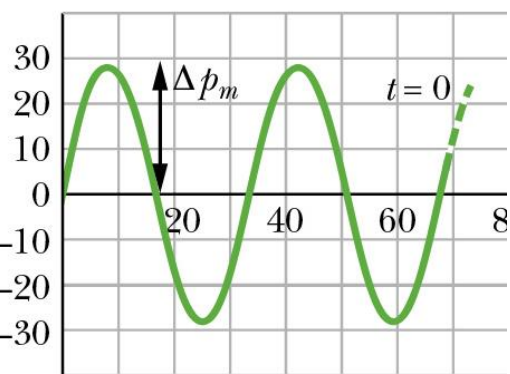
$$\psi(z, t)$$

$$p = p_0 - B \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

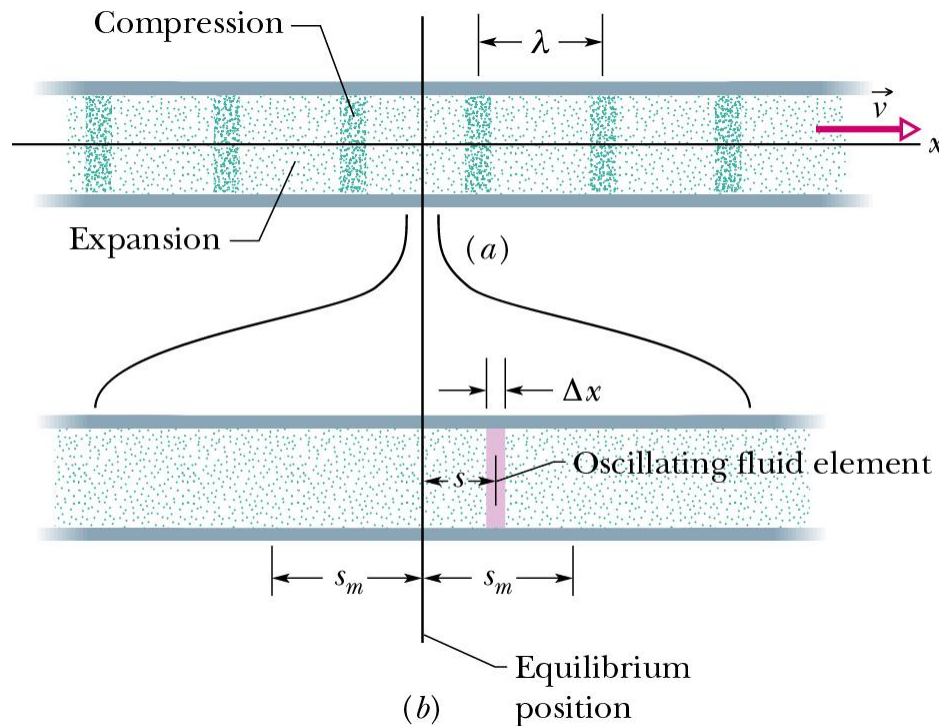
$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \frac{\partial \psi}{\partial z}} \approx \rho_0 \left( 1 - \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)$$



(a)



(b)



D. Halliday, R. Resnick, J. Walker *Podstawy fizyki*

$$\psi(z, t) = A \cos(kz - \omega t)$$

$$\Delta p(z, t) = \Delta p_0 \sin(kz - \omega t)$$

$$\Delta \rho(z, t) = \Delta \rho_0 \sin(kz - \omega t)$$