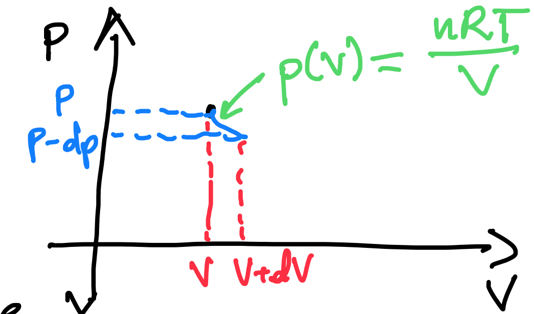
Koło olimpijskie - klasy III 7.11.2020

#4 Termodynamika fenomenologiczna

GAZ DOSKONAŁY - TEORIA KINETYCZNA

Z pierwszej zasady termodynamiki wiemy, że

$$dU = dW + dQ = \underbrace{-pdV}_{\text{praca objętościowa}} + dQ$$



Pojemność cieplna w danym procesie X będzie

$$\boxed{C_X = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_X}$$

X ← wielkość, która w trakcie procesu jest ustalona

Podstawowy zamiast $dQ = dU + pdV$, wtedy

$$C_X = \left(\frac{dU}{dT}\right)_X + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_X$$

Jeżeli interesuje mnie proces izochoryczny ($V=\text{const}$), wtedy

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \text{const}$$

↑ założenie

$dV = 0$, bo objętość się nie zmienia

chcę odzyskać z powyższego równania $U(T,V)$:

$$dU = C_V\, dT$$ ← przyjmuję cały czas, że $V = \text{const}$

$$U = \int dU = \int C_V\, dT = C_V T + f(V)$$

$C_V = \text{const}$

$$\boxed{U(T,V) = C_V T + f(V)}$$

Jest to postać energii wewnętrznej słuszna dla dowolnego gazu, którego pojemność cieplna przy stałym V jest stała

$C_V = n c_V$

liczba moli

molowe ciepło właściwe przy stałym V

$C_V = m c_{w,V}$

masa ciała

ciepło właściwe przy stałym V

Przemiana izobaryczna $(p = \text{const})$:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + \cancel{p}\,\frac{nR}{\cancel{p}} \quad (*)$$

Dla gazu doskonałego $V(p) = \frac{nRT}{p} \Rightarrow V = \text{const}\cdot T$

$$U(T,V) = C_V T + f(V) = C_V T + f\left(\frac{nRT}{p}\right)$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_p = C_V + \frac{df(V)}{dV}\cdot\underbrace{\frac{dV}{dT}}_{\frac{nR}{p}} = C_V + \frac{nR}{p}\,\frac{df(V)}{dV}$$

$$C_p = C_V + nR + \frac{nR}{p}\,\frac{df(V)}{dV}$$

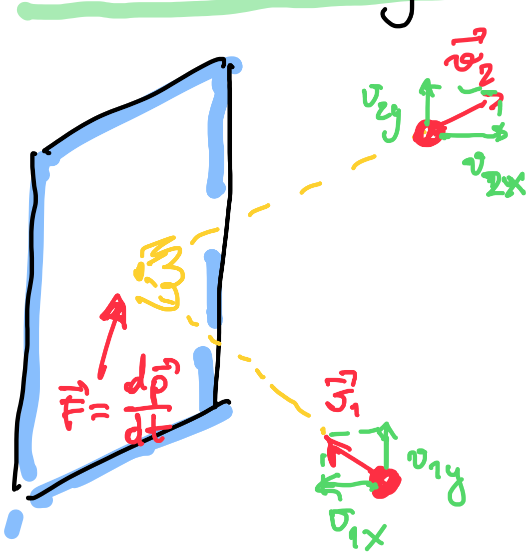
Dla gazu doskonałego $f(V) = \text{const}$:

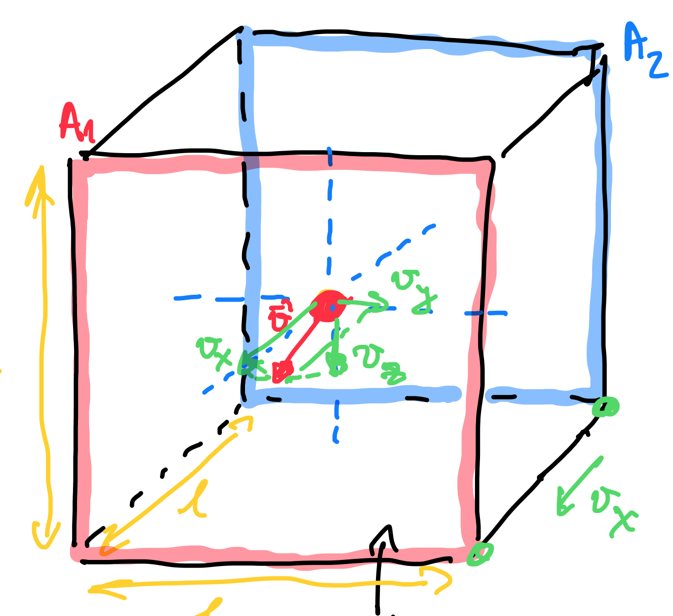
$$\boxed{\begin{aligned} U(T) &= C_V T + U_0 \\ C_p &= C_V + nR \end{aligned}}$$

stała

(relacja Mayera)

Teoria kinetyczna





objętość $V = l^3 = \text{const}$

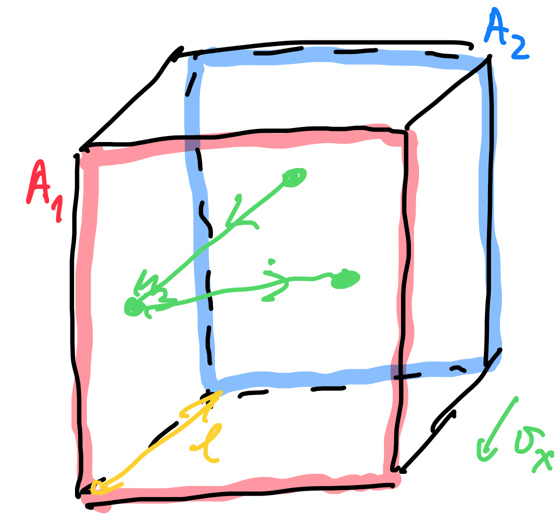
Jeżeli zderzenie atomu ze ścianką jest idealnie sprężyste, wtedy

$$v_x = |v_{1x}| = |v_{2x}|, \quad |v_{1y}| = |v_{2y}| = v_y$$

$$\Delta v_x = 2v_x$$

W trakcie pojedynczego zderzenia przekaz pędu wynosi:

$$\Delta p_x = 2 m v_x$$



Czas potrzebny na dolecenie atomu gazu od ścianki A_2 do ścianki A_1 i z powrotem wynosi:

$$\Delta t = 2\frac{l}{v_x}$$ – średni czas pomiędzy kolejnymi zderzeniami ze ściankami A_1 i A_2

Siła działająca na ściankę w trakcie zderzenia atomu z nią wynosi:

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \underbrace{\left(\text{przekaz pędu na zderzenie}\right)}_{\text{przekaz pędu } \Delta p_x \text{ na zderzenie}} \cdot \underbrace{\left(\text{liczba zderzeń w jednostce czasu}\right)}_{1 \text{ zderzenie na czas } \Delta t} =$$

$$= 2 m v_x \, \frac{v_x}{2l} = \frac{m v_x^2}{l}$$

Ciśnienie wywierane na ściankę A_1 ze strony pojedynczego atomu gazu wynosi:

$$\frac{F_x}{l^2} = \frac{m v_x^2}{l^3} = \frac{1}{V} m v_x^2$$

Gdy gaz składa się z N atomów, wtedy:

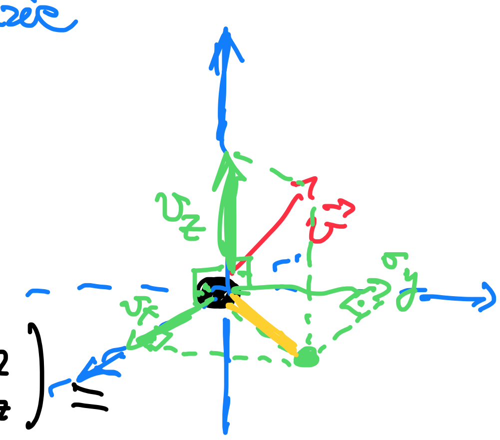
$$p = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{m v_{ix}^2}{l^3} \right) = \frac{\overset{\text{masa atomu}}{m}}{l^3} \sum_{i=1}^{N} v_{ix}^2 = \frac{m}{l^3} N \underbrace{\boxed{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{ix}^2}}_{\overline{v_x^2}} =$$

m, l^3 są takie same we wszystkich wyrazach

$$\underset{\text{masa gazu w pojemniku}}{=}\ \frac{\boxed{Nm}}{V}\,\overline{v_x^2} = \rho\,\overline{v_x^2} \implies \boxed{p = \rho\,\overline{v_x^2}}$$

$M = Nm$ – masa gazu w pojemniku

$\overline{v_x^2}$ – średnia wartości kwadratu składowej x prędkości atomów w gazie



$$v^2 = |\vec{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2\right) =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{ix}^2 + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{iy}^2 + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{iz}^2 =$$

$$= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\,\overline{v_x^2} \implies \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

dla jednorodnego gazu: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

Mamy zatem, że ciśnienie w gazie doskonałym ma postać:

$$p = \frac{1}{3}\rho\,\overline{v^2} = \frac{Nm}{3V}\,\overline{v^2} = \frac{2}{3}\,\frac{N}{V}\,\underbrace{\frac{m\overline{v^2}}{2}}_{\overline{E}_{kin}}$$

$\overline{E}_{kin}$ – średnia energia kinetyczna pojedynczej cząstki

$$\implies \boxed{\overline{E}_{kin} = \frac{3}{2}\,\frac{V}{N}\,p}$$

W gazie doskonałym atomy posiadają tylko energię kinetyczną, bo nie występują między nimi oddziaływania poza sprężystymi zderzeniami.

Energia wewnętrzna gazu doskonałego ma postać:

$$U = \sum_{i=1}^{N} E_{kin,i} = N \underbrace{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} E_{kin,i}}_{\bar{E}_{kin}} = N\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2}\frac{V}{\cancel{N}} p \cancel{N} =$$

$$= \frac{3}{2} nRT \implies \boxed{U = \frac{3}{2} nRT}$$

równanie stanu gazu doskonałego. $pV = nRT$

Energia wewnętrzna jednoatomowego gazu doskonałego

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad N_A = 6 \cdot 10^{23}$$ atomów/mol – l. Avogadro

$$U = \frac{3}{2}\frac{N}{N_A} RT = \frac{3}{2} N \underbrace{\left(\frac{R}{N_A}\right)}_{k_B} T = \frac{3}{2} N k_B T$$

k_B – stała Boltzmanna

W szczególności możemy powiedzieć coś na temat średnich prędkości w gazie

$$U = N\bar{E}_{kin} = \frac{m\overline{v^2}}{2} N = \frac{3}{2} N k_B T \implies \boxed{v_{śr.kw.} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}}$$

prędkość średnia kwadratowa

Dla wodoru H_2 (jako cząsteczka jednoatomowa):

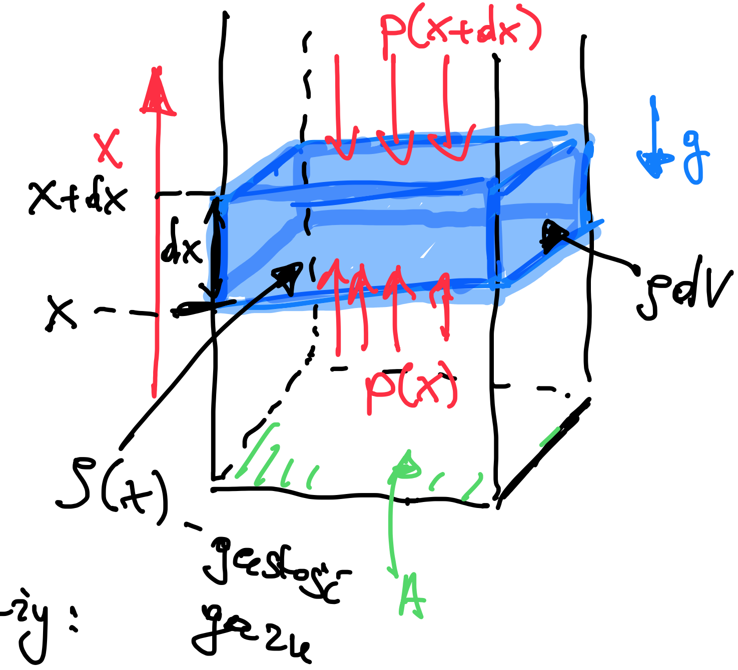
$\rho = 8{,}99 \cdot 10^{-2}\ kg/m^3$

$p = 1$ atm, $T = 0°C$

$$v_{śr.kw.} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = 1840\ m/s$$

Równowaga hydrostatyczna

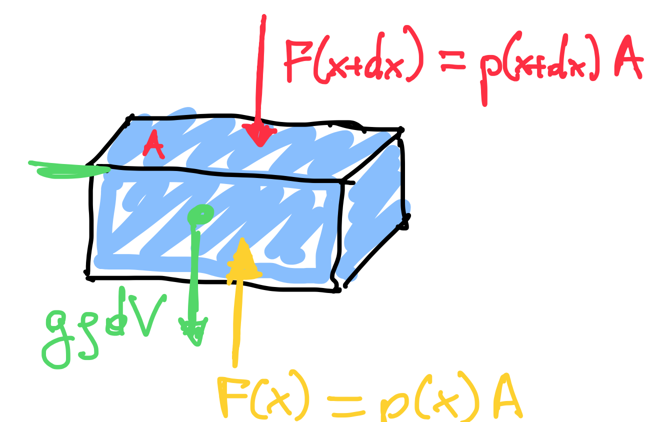
Element płynu (gaz lub ciecz) o objętości $dV = A\,dx$ znajduje się w równowadze, gdy siła działająca na płyn od góry i od dołu się równoważy:



$$\underbrace{p(x+dx)}_{\text{rozwijam w szereg Taylora}}A + g\rho\, d\underset{\text{małe}}{V} = p(x)\,A$$

rozwijam w szereg Taylora

$$p(x+dx) = p(x) + \frac{dp}{dx}\Big|_x dx + \dots$$



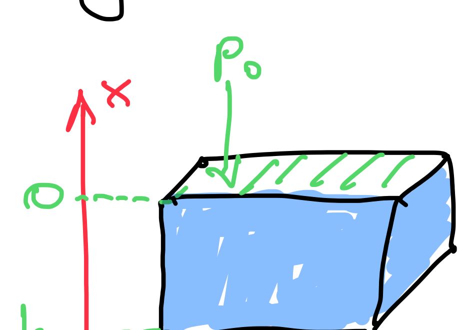
$$\left(\cancel{p(x)} + \frac{dp}{dx}dx\right)A + g\rho A\,dx = \cancel{p(x)A}$$

$$\left(\frac{dp}{dx} + g\rho\right)A\,dx = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dx} = -\rho(x)\,g(x)}$$

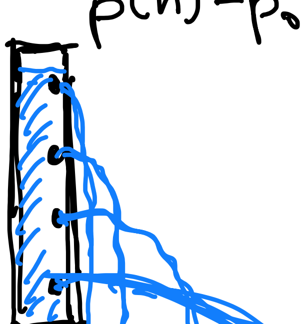
równanie równowagi hydrostatycznej

1°) Gdy $\rho(x) = \text{const}$ i $g(x) = \text{const}$, wtedy

$$\frac{dp}{dx} = -\rho g \Rightarrow dp = -\rho g\,dx$$



$$p(h) - p_0 = \int_{p_0}^{p(h)} dp = -\rho g \int_0^{-h} dx = -\rho g x\Big|_0^{-h} = \rho g h$$



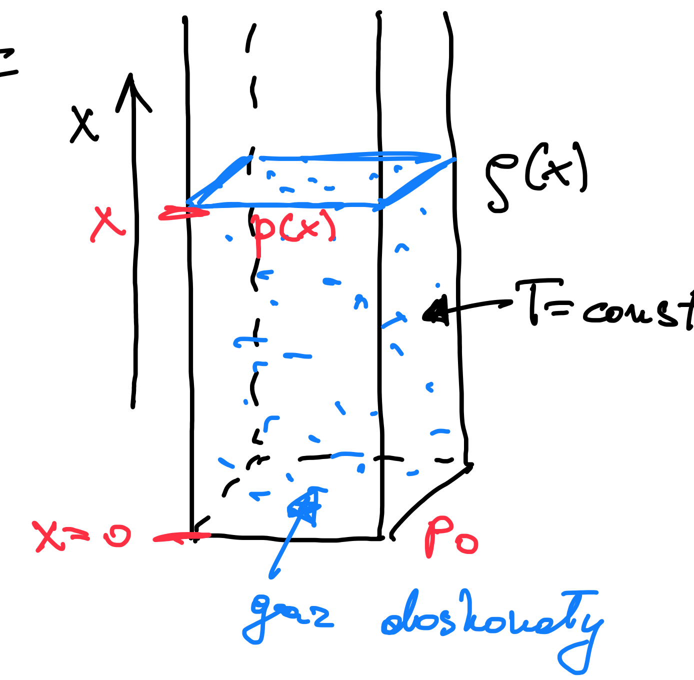
$$\Rightarrow \boxed{p(h) = p_0 + \rho g h}$$

związane z ciężarem cieczy ponad poziomem na którym się znajduje

2°) Wzór barometryczny ($g = \text{const}$, $\rho(x) \neq \text{const}$)

$$pV = nRT = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow \rho(p) = \frac{\mu p}{RT}$$

$n = \frac{M}{\mu}$, M ← masa gazu, μ ← masa molowa



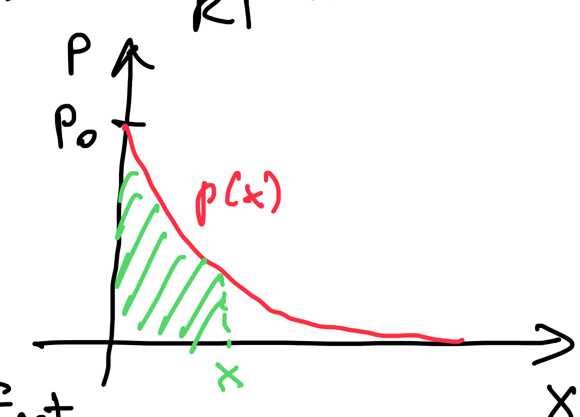
$$\frac{dp}{dx} = -\rho(p)\, g = -\frac{\mu p}{RT} g$$

Separacja zmiennych:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dx \Rightarrow \int_{p_0}^{p(x)} \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} \int_0^x dx$$

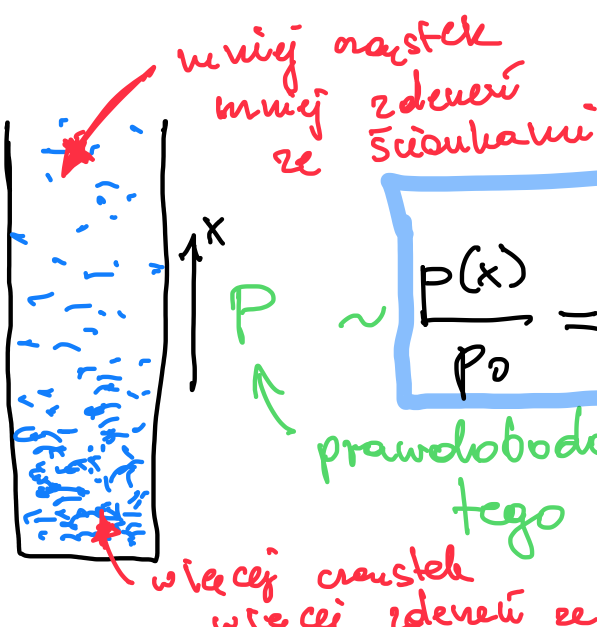
$$\ln\left(p(x)/p_0\right) = -\frac{\mu g}{RT} x$$

$$\boxed{p(x) = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} x}}$$



$$\frac{\mu g x}{RT} = \frac{N_A m g x}{N_A R T} = \frac{m g x}{k_B T} = \frac{E_{pot}}{k_B T}$$

$\mu = N_A m$, m ← masa pojedynczego atomu w gazie



$$P \sim \boxed{\frac{p(x)}{p_0} = e^{-\frac{E_{pot}(x)}{k_B T}}}$$ ← czynnik boltzmannowski

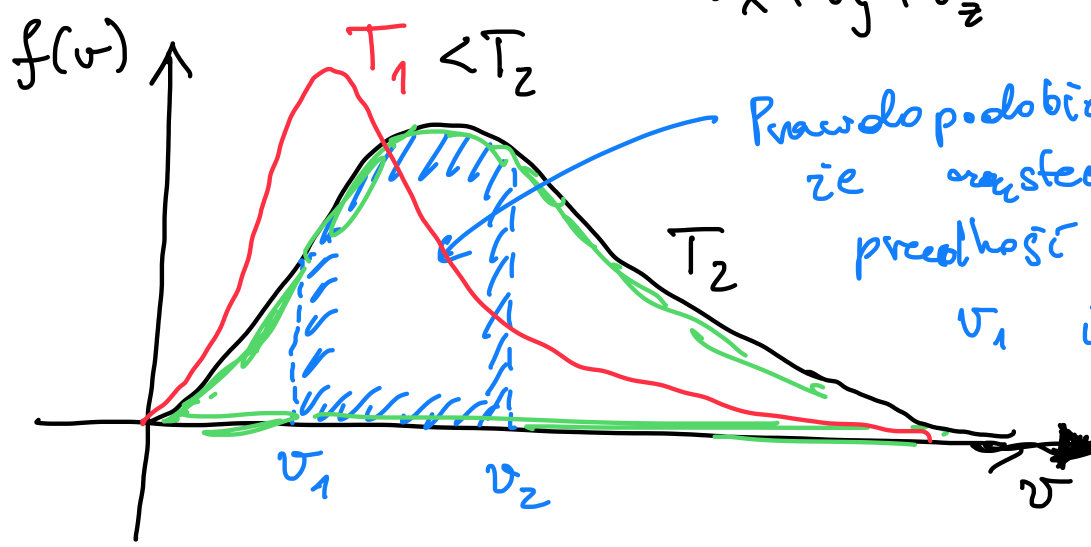
P ← prawdopodobieństwo tego jak wiele cząstek gazu znajduje się na wysokości x

Jakie jest prawdopodobieństwo, że cząsteczka gazu ma składową prędkości v_x?

$$P(v_x) \sim e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}}$$

$$f(v) = P(v_x)P(v_y)P(v_z) \sim \underline{const \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$



Prawdopodobieństwo, że cząsteczka ma prędkość między v_1 i v_2 = stosunek pola niebieskiego i zielonego

$$f(v) \sim v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$ – rozkład Maxwella-Boltzmanna,

przy czym $f(v) = \frac{N_v}{N} = \frac{\text{liczba cząstek o prędkości } v}{\text{liczba wszystkich cząstek}}$

Korzystając z rozkładu Maxwella-Boltzmanna możemy obliczyć także $\overline{v^2}$, a także inne wielkości:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty f(v)\, v^2\, dv = \frac{3k_BT}{m} \Rightarrow v_{śr.kw} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$$

z kolei

$$\overline{v} = \int_0^\infty f(v)\, v\, dv = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$ – średnia wartość prędkości!

Są one różne!