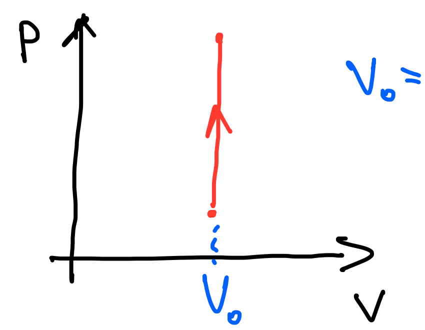
Koło olimpijskie – klasy III 28.11.2020

#6. Termodynamika fenomenologiczna

Przemiany gazowe

1°) Proces izochoryczny:



$V_0 = \text{const}$

$W = 0$, bo $\Delta V = 0$

$\Delta U = Q = n c_V \Delta T = n \frac{f}{2} R \Delta T$

ciepło molowe przy stałym V

l. stopni swobody gazu

gaz. doskonały

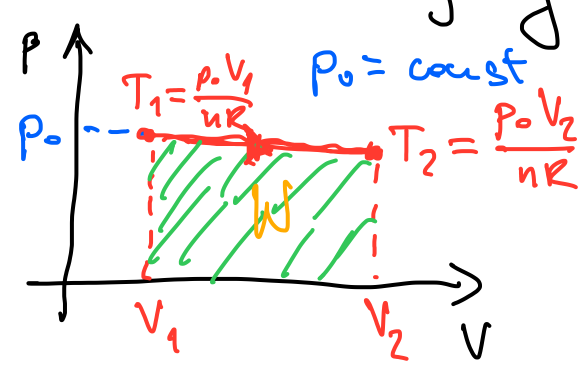
$f = 3$ – g. jednoatomowy

$f = 5$ – g. dwuatomowego

$c_V = \frac{f}{2} R = \text{const}$

$pV = nRT \underset{V = \text{const}}{\Longrightarrow} p \sim T$ prawo Charlesa

2°) Proces izobaryczny:



$p_0 = \text{const}$

$W = -p_0 \Delta V = -p_0 (V_2 - V_1) < 0$

układ wykonuje pracę nad otoczeniem

$Q = n c_p \Delta T$

ciepło molowe przy stałym p

$\Delta U = W + Q = \underline{n \frac{f}{2} R \Delta T} = n c_V \Delta T$

na podstawie teorii kinetycznej

$n c_V \Delta T = n c_p \Delta T - p_0 (V_2 - V_1) = n c_p \Delta T - n R \Delta T$

$T = \frac{pV}{nR}$

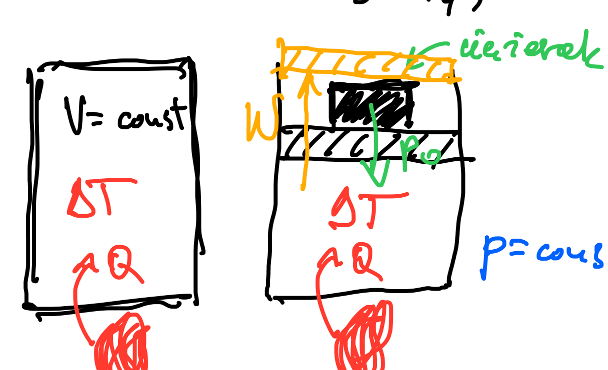
$(T_2 - T_1)$

$\Rightarrow c_p - c_V = R$

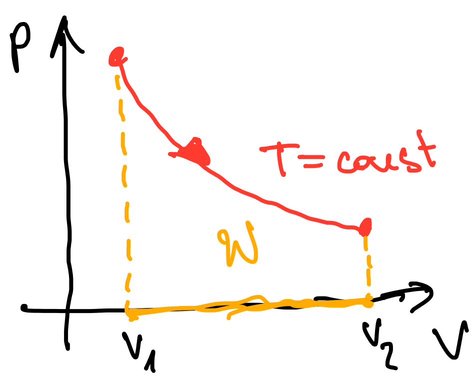
relacja Mayera

dodatek związany z pracą

$c_p = \text{const}$



3°) Proces izotermiczny



$$pV = nRT \implies p(V) = \frac{nRT}{V}$$

$T = \text{const}$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,dV =$$

$$= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} =$$

$$= -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \underbrace{\ln(V_1/V_2)}_{<0} < 0$$

w izotermie U jest stałe dla gazu doskonałego

↓

$$\Delta U = n c_V \Delta T = 0 \implies Q + W = 0 \implies W = -Q$$

$$Q = -nRT \ln(V_1/V_2) > 0$$

4°) Przemiana adiabatyczna: $Q = 0$

$$dU = dQ + dW \implies dQ = dU - dW$$

$$dQ = n c_V dT + p dV = 0$$

$$pV = nRT \implies p = \frac{nRT}{V}$$

$$\cancel{n} c_V dT + \frac{\cancel{n}RT}{V} dV = 0 \quad | : T \quad | : c_V$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{c_V}\frac{dV}{V} = 0 \implies \underbrace{\int \frac{dT}{T}}_{\ln T + C_1} + \frac{R}{c_V}\underbrace{\int \frac{dV}{V}}_{\ln V + C_2} = 0$$

$$\ln T + \frac{R}{c_V} \ln V = \text{const}$$

$$\ln\left(T V^{\frac{R}{c_V}}\right) = \text{const} \implies T V^{R/c_V} = \text{const}$$

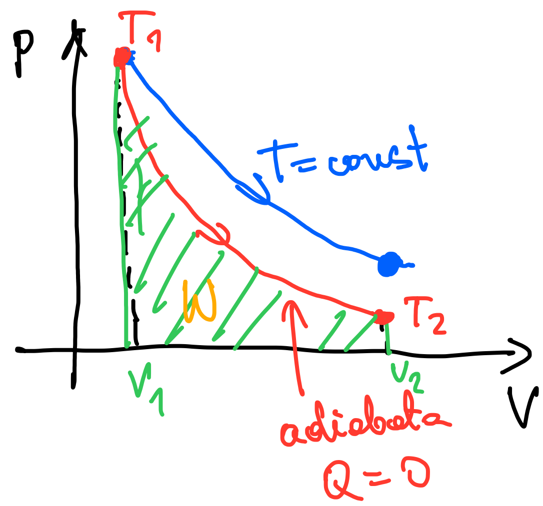
$$pV = nRT$$

$$T = \frac{pV}{nR} \implies \frac{pV}{nR} V^{\frac{R}{c_V}} = \text{const} \implies p V^{\frac{R}{c_V}+1} = \text{const}$$

stałe

$$\frac{R}{c_V}+1=\frac{c_V+R}{c_V}=\frac{c_p}{c_V}=\varkappa$$ - wykładnik adiabaty

równanie adiabaty: $pV^{\varkappa} = const$



$$\Delta U = W = n c_V \Delta T$$

$$W = n c_V \Delta T = \frac{\cancel{n} c_V}{\cancel{n} R}\left(p_1V_1 - p_2V_2\right) =$$

$$T=\frac{pV}{nR}$$

$$= \frac{c_V}{R}\, p_1\left[V_1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\varkappa} V_2\right] =$$

$$p_1V_1^{\varkappa} = p_2V_2^{\varkappa} \Rightarrow p_2 = p_1\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\varkappa}$$

$$= n c_V T_1\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\varkappa+1}\right]$$

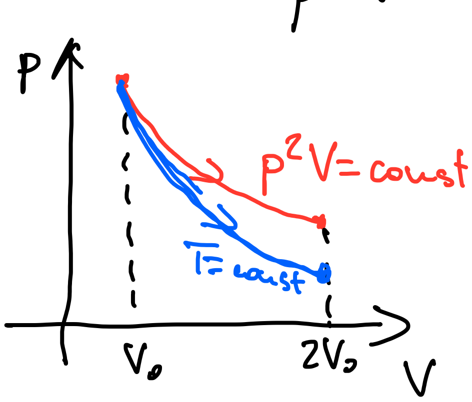
$$\frac{p_1V_1}{nR}=T_1$$

$$\boxed{\left\{C_{adiabat}=0=const\right\}}$$

Przykład:

1 mol gazu doskonałego i powoli rozprężany od p_0 i V_0 do stanu o objętości $V_1=2V_0$ w taki sposób, że $p^2V=const$. Znajdź $W, Q, \Delta U$, a także $C_{p^2V}=0$

$$p^2V=p_0^2V_0 \Rightarrow p(V)=p_0\sqrt{\frac{V_0}{V}} \to p(V)\sim\frac{1}{\sqrt{V}}$$



$$W=-\int_{V_0}^{2V_0} p(V)\,dV = -p_0\sqrt{V_0}\int_{V_0}^{2V_0}\frac{dV}{\sqrt{V}} =$$

$$\int_{V_0}^{2V_0} V^{-1/2}\,dV$$

$$= -p_0\sqrt{V_0}\; 2\sqrt{V}\Big|_{V_0}^{2V_0} =$$

$$= -2p_0V_0\left(\sqrt{\frac{V}{V_0}}\right)\Bigg|_{V_0}^{2V_0} = -2p_0V_0\Bigg(\underbrace{\sqrt{\frac{2V_0}{V_0}}}_{=\sqrt{2}} - \underbrace{\sqrt{\frac{V_0}{V_0}}}_{=1}\Bigg) =$$

$$= -2(\sqrt{2}-1)p_0V_0 < 0$$

Aby obliczyć zmianę energii wewnętrznej:

$$\underset{n=1\,\text{mol}}{T_0} = \frac{p_0V_0}{R}\ , \quad T_1 = \frac{p_1V_1}{R} = \frac{p_0V_0}{R}\sqrt{\frac{V_1}{V_0}} = \frac{p_0V_0}{R}\sqrt{2}$$

$$\Delta U = c_V\Delta T = c_V\left(\frac{p_0V_0}{R}\sqrt{2} - \frac{p_0V_0}{R}\right) = \frac{c_V}{R}p_0V_0\underbrace{(\sqrt{2}-1)}_{>0}$$

$$Q = \Delta U - W = 2(\sqrt{2}-1)p_0V_0 + \frac{c_V}{R}p_0V_0(\sqrt{2}-1) =$$

$$= \left\{\Delta T = T_1 - T_0 = \frac{p_0V_0}{R}(\sqrt{2}-1)\right\} = (c_V + 2R)\Delta T$$

$$C_{p^2V} = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{p^2V=\text{const}} \underset{n=1\,\text{mol}}{=} \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)_{p^2V=\text{const}} = c_V + 2R = \text{const}$$

Procesy o stałym cieple molowym nazywamy procesami politropowymi.

■ Procesy politropowe

X – proces politropowy $\Rightarrow$ $c_X = \text{const} \Rightarrow dQ = n\,c_X\,dT$

Z I zasady termodynamiki:

$$dU = dQ + dW = n\,c_X\,dT - p\,dV = n\,c_V\,dT$$

$$n\,c_X\,dT = n\,c_V\,dT + p\,dV \Rightarrow \underbrace{\boxed{c_X = c_p + \frac{p}{n}\left(\frac{dV}{dT}\right)_X}}_{\text{dla gazu doskonałego}}$$

na przykład dla $X=p$ dla izobary:

$$pV = nRT \qquad p = \text{const}$$

$$V(T) = \frac{nR}{p}T$$

$$c_p = c_v + \frac{p}{n}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = c_v + \frac{p}{n}\left(\frac{d}{d\cancel{T}}\left(\frac{nR}{p}\cancel{T}\right)\right) =$$

$$= c_v + \frac{\cancel{p}}{\cancel{n}}\,\frac{\cancel{n}R}{\cancel{p}} = c_v + R$$

Równanie politropy:

$$\underbrace{n c_v dT}_{dU} - \underbrace{n c_x dT}_{-dQ} + \underbrace{p dV}_{-dW} = 0 \qquad \left\{ p = \frac{nRT}{V} \right.$$

$$\cancel{n}(c_v - c_x)dT + \frac{\cancel{n}RT}{V}dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{(c_v - c_x)}\,\frac{dV}{V} = 0$$

$$\underbrace{\int \frac{dT}{T}}_{\ln T + C_1} + \frac{R}{c_v - c_x}\underbrace{\int \frac{dV}{V}}_{\ln V + C_2} = 0$$

$$\ln T + \frac{R}{c_v - c_x}\ln V = \text{const}$$

$$\ln\left(T V^{\frac{R}{c_v - c_x}}\right) = \text{const} \Rightarrow T V^{\frac{R}{c_v - c_x}} = \text{const}$$

$$T = \frac{pV}{nR} \Rightarrow \frac{pV}{\underbrace{nR}_{\text{const}}} V^{\frac{R}{c_v - c_x}} = \text{const} \Rightarrow pV^{\frac{R}{c_v - c_x} + 1} = \text{const}$$

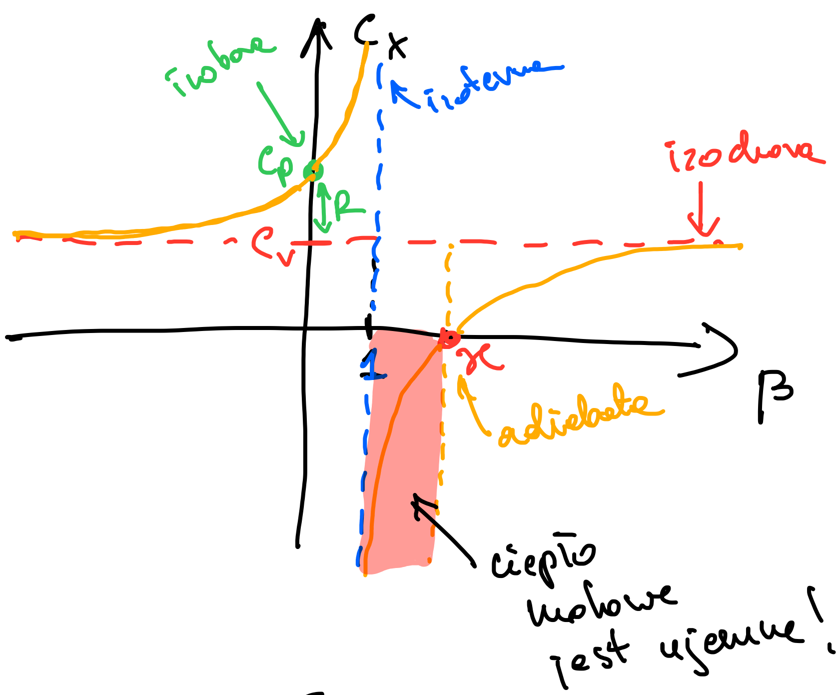
$$\boxed{pV^{\beta} = \text{const}}\,, \quad \beta = \frac{R + c_v - c_x}{c_v - c_x} = \frac{c_p - c_x}{c_v - c_x}$$

wykładnik politropy

$$(c_V - c_X)\beta = c_p - c_X$$

$$c_X(\beta-1) = \beta c_V - c_p = -c_V\left(\underbrace{\frac{c_p}{c_V}}_{\varkappa} - \beta\right) \Rightarrow c_X = -c_V\,\frac{\varkappa-\beta}{\beta-1} =$$

$$= c_V\,\frac{\beta-\varkappa}{\beta-1}$$



W szczególności:

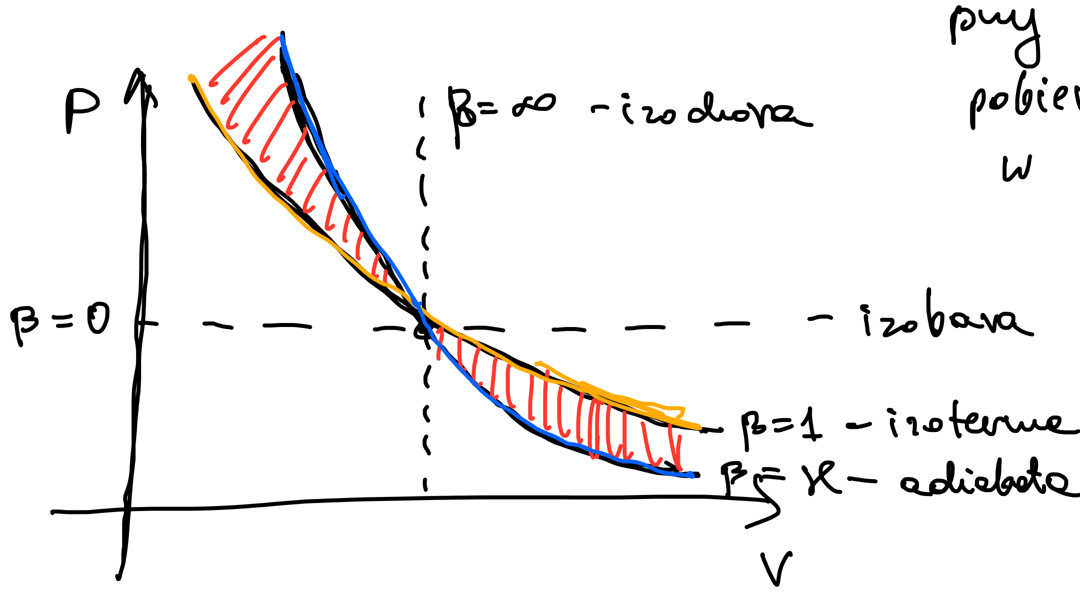
- $\beta = 0$, $p = \text{const}$ – izobara, $c_X = c_p$
- $\beta = 1$, $T = \text{const}$ – izoterma, $c_X = \pm\infty$
- $\beta = \varkappa$, $Q = 0$ – adiabata, $c_X = 0$
- $\beta = \infty$, $V = \text{const}$ – izochora, $c_X = c_V$

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

1°) $\beta \in (0,1)$, $c_X \in (c_p, \infty)$ – przy rozprężaniu $(V\nearrow)$ gaz ogrzewa się

2°) $\beta \in (1,\varkappa)$, $c_X < 0$ – przy dostarczaniu ciepła temperatura jego maleje!

3°) $\beta > \varkappa$, $c_X \in (0, c_V)$ – gaz zwiększa temperaturę przy pobieraniu ciepła, ale pobiera go mniej niż w przemianie izochorycznej.



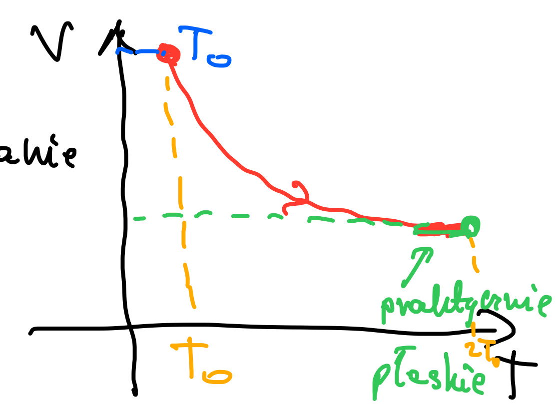
$\beta > 1$, wtedy przy rozprężaniu gaz się oziębia.

Ćwiczenie: Policzyć pracę przez całkowanie!

Przemiany, które nie są politropami:

n moli helu, który poddany jest procesowi w trakcie, którego jego ciepło molowe wynosi $c(T) = \frac{3RT}{4T_0}$. T_0 – temp. początkowe helu. Znaleźć pracę wykonaną przez układ do momentu w którym hel osiąga swoją minimalną objętość.

Jeżeli gaz osiąga minimalną objętość to w jej pobliżu zmiany objętości powinny być zaniedbywalne $\frac{dV}{dT} = 0$, czyli wtedy przemiana ta wygląda jak izochora, wtedy ciepło molowe powinno być takie jak w przemianie izochorycznej, czyli $c_v = \frac{3}{2}R$.



$$V(T) = V_0\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{3(T-T_0)}{4T_0}\right]$$

Stąd mogę znaleźć końcową wartość temperatury:

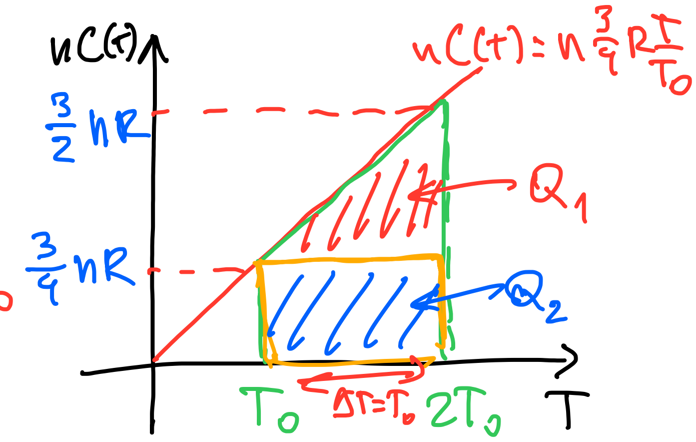
$$C(T) = \frac{3RT}{4T_0} = \frac{3}{2}R \Rightarrow T_{końc.} = 2T_0$$

I zasada termodynamiki:

$$dU = dQ + dW \Rightarrow dW = dU - dQ = n\frac{3}{2}R\,dT - n\frac{3RT}{4T_0}dT$$

$$dW = \frac{3nR}{2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{T}{T_0}\right)dT$$

$$W = \frac{3nR}{2}\int_{T_0}^{2T_0}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{T}{T_0}\right)dT = \underline{\underline{\frac{3}{8}nRT_0}}$$



$$Q_1 = \frac{1}{2}\Delta T \cdot \left(\frac{3}{2}nR - \frac{3}{4}nR\right) =$$

$$= \frac{1}{2}T_0\left(\frac{6}{4}nR - \frac{3}{4}nR\right) = \frac{3}{8}nRT_0$$

$$Q_2 = \Delta T \cdot \frac{3}{4}nR = \frac{3}{4}nRT_0$$

$$Q = \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{8}\right)nRT_0 = \frac{9}{8}nRT_0$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nRT_0$$

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow \quad W = \Delta U - Q = \left(\frac{12}{8} - \frac{9}{8}\right)nRT_0 = \frac{3}{8}nRT_0$$