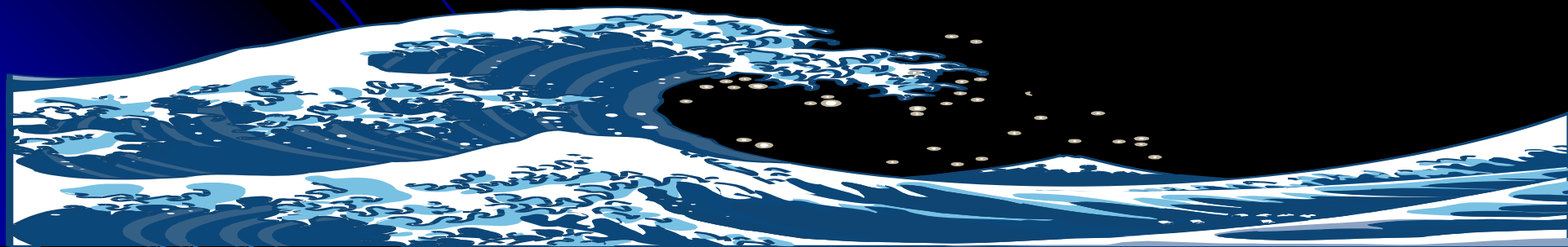


Pierwsza zasada termodynamiki

- 2.2.1. Doświadczenie Joule'a i jego konsekwencje
- 2.2.2. Ciepło, pojemność cieplna – sens i obliczanie
- 2.2.3. Praca – sens i obliczanie
- 2.2.4. Energia wewnętrzna oraz entalpia
- 2.2.5. Konsekwencje I zasady termodynamiki
- 2.2.6. Obliczenia zmian energii wewnętrznej oraz entalpii

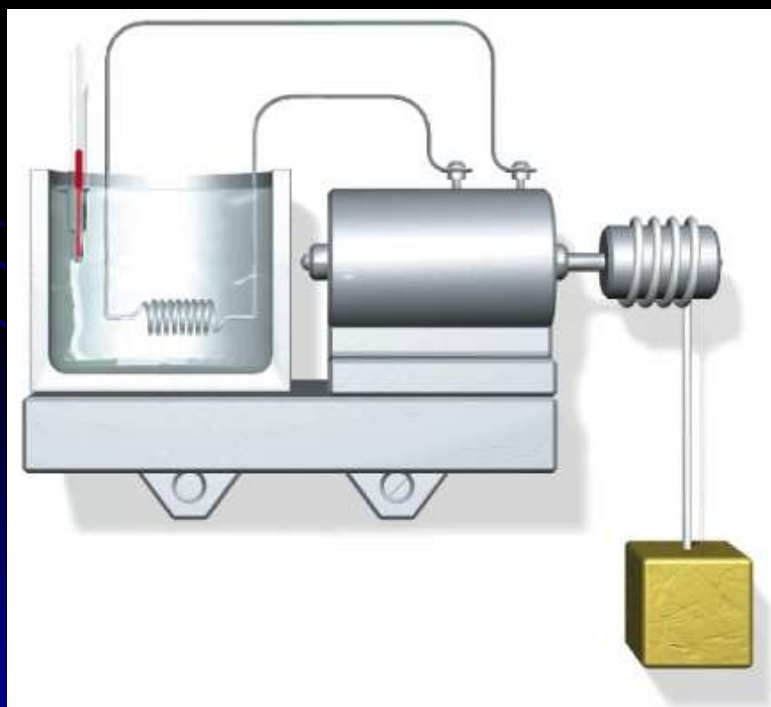
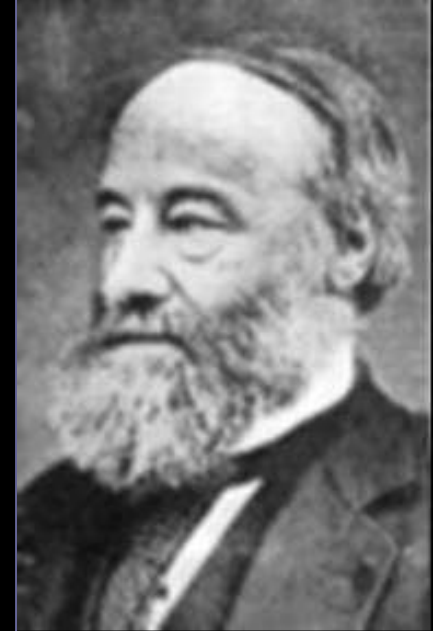


Doświadczenie Joule'a (1843)

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = Q_{el} + W_{el}$$

Zasada zachowania energii



Energia wewnętrzna

Całkowita energia układu termodynamicznego jest równa sumie makroskopowej energii kinetycznej, makroskopowej energii potencjalnej i reszty nazwanej energią wewnętrzną

$$E_u = E_k + E_p + U$$

Na ogół wystarczy znajomość przyrostów energii podczas przemian termodynamicznych, a nie całkowitej energii układu. Stan odniesienia, dla którego energia wewnętrzna ciała jest przyjmowana jako równa zero, można przyjąć dowolnie. W obliczeniach dotyczących fizycznych przemianach termodynamicznych nie ma potrzeby uwzględniania tych składników energii wewnętrznej, które nie ulegają zmianie podczas analizowanego procesu, np. energii jądrowej i energii chemicznej.

W skład energii wewnętrznej układu wchodzi:

- energia kinetyczna ruchu postępowego i obrotowego drobin
- energia ruchu drgającego atomów w drobinie
- energia potencjalna w polu wzajemnego przyciągania się drobin
 - energia stanów elektronowych
 - energia chemiczna, związana z możliwością przebudowy drobin
 - energia jądrowa

Pierwsza zasada termodynamiki – fizyczny ciepła i pracy

Ciepło i praca

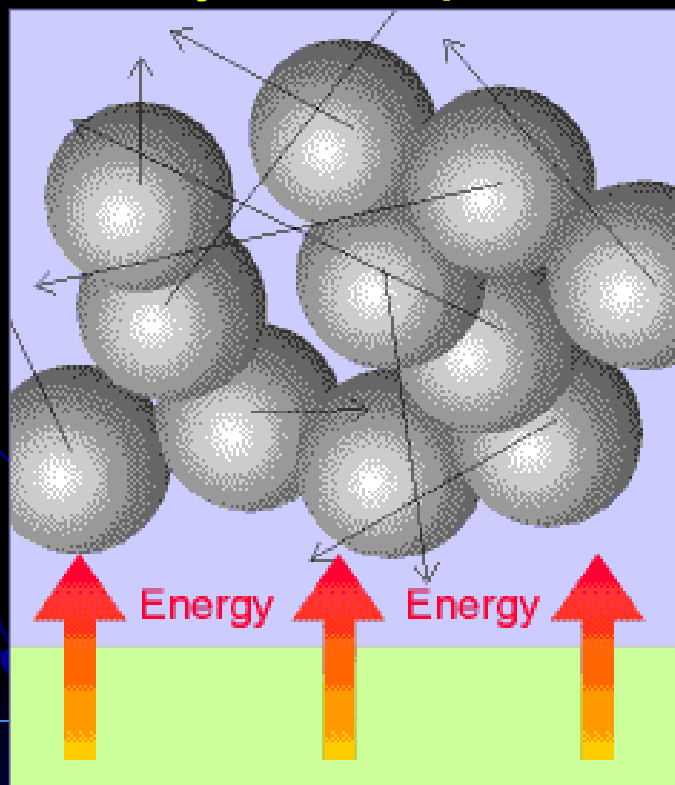
Ciepło i praca są sposobami *przekazywania*, a nie *rodzajami* energii. Jeżeli jedyną przyczyną przepływu pewnej ilości energii pomiędzy układem a otoczeniem jest różnica temperatur, to tę energię nazywamy *energią przekazaną na sposób ciepła*, lub w skrócie *ciepłem*. Jeżeli całkowity skutek przepływu pewnej ilości energii pomiędzy układem a otoczeniem może być sprowadzony do pionowego przemieszczenia jakiegoś ciężaru, to tę ilość energii nazywamy *energią przekazaną na sposób pracy mechanicznej*, lub skrótowo *pracą mechaniczną*.

Interpretacja molekularna ciepła i pracy

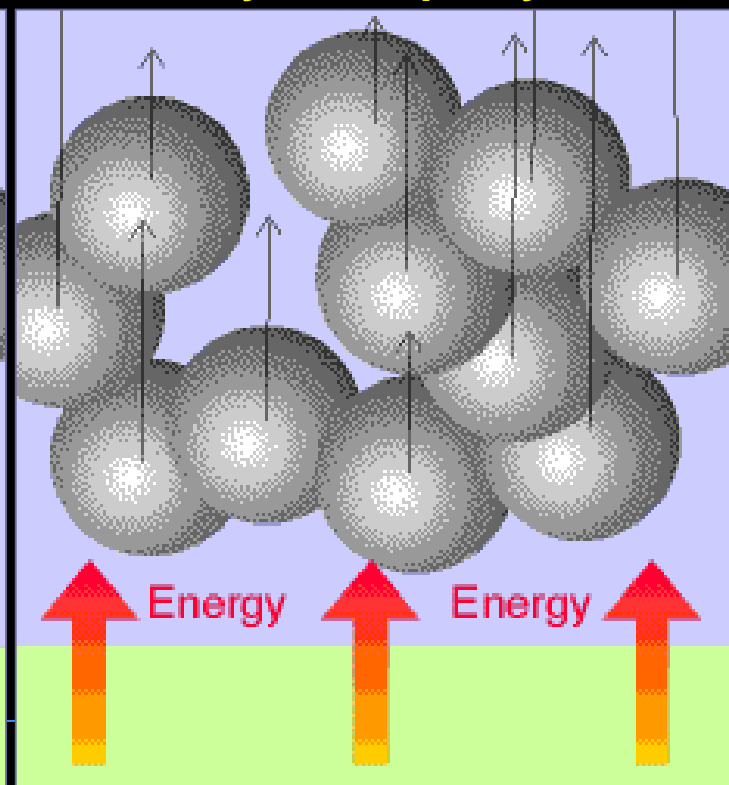
Otoczenie

Układ

Wymiana ciepła

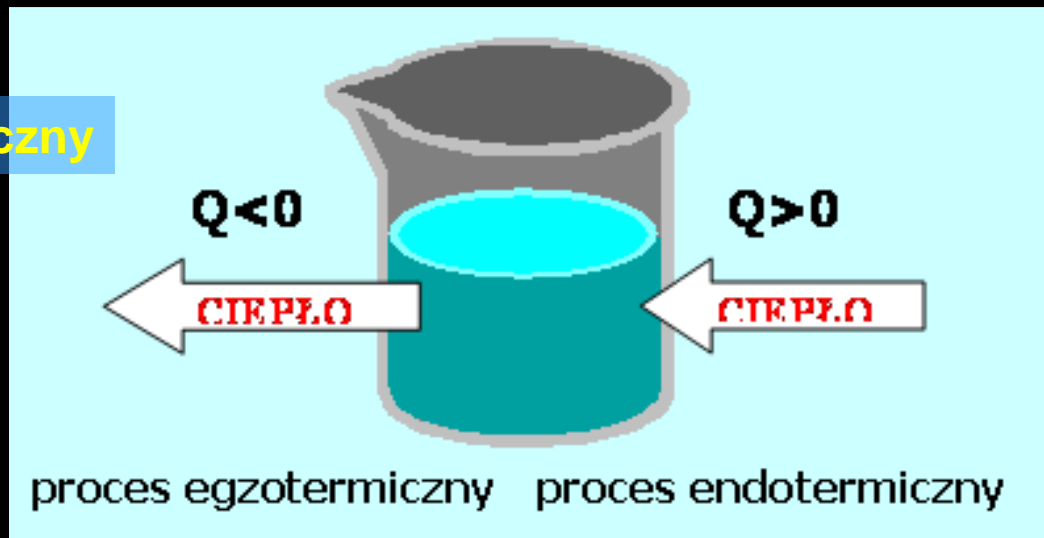
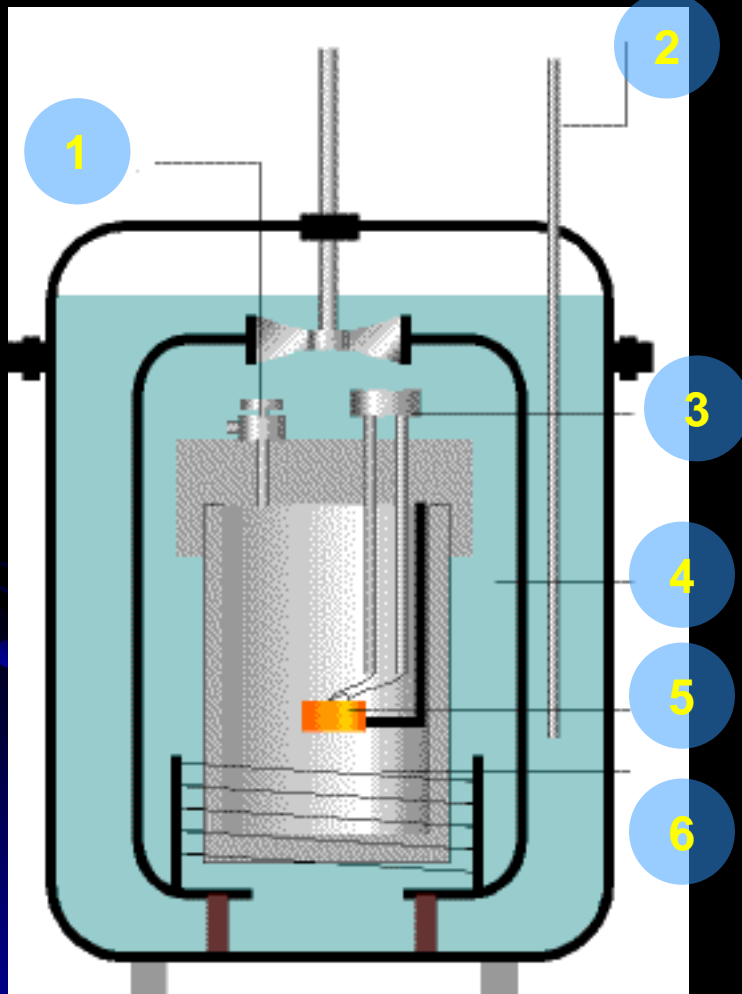


Wymiana pracy



Pierwsza zasada termodynamiki – pomiar ciepła

Kalorymetr adiabatyčno-izochoryczny



Ciepło jest formą wymiany energii poprzez bariery wywołującą zmiany temperatury

- 1 – wlot tlenu
- 2 – termometr oporowy
- 3 – przewody zapłonowe
- 4 – płaszcz wodny
- 5 – próbka
- 6 – grzejnik

Ciepło wymiany

$$Q = C \cdot m \cdot \Delta T$$

Pojemność cieplna

$$\frac{dQ}{dT} = C \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

ilość ciepła wymieniona podczas zmiany temperatury jednostkowej ilości układu o jeden stopień

$$C_P, C_V \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$$

$$c_P, c_V \left[\frac{J}{g \cdot K} \right]$$

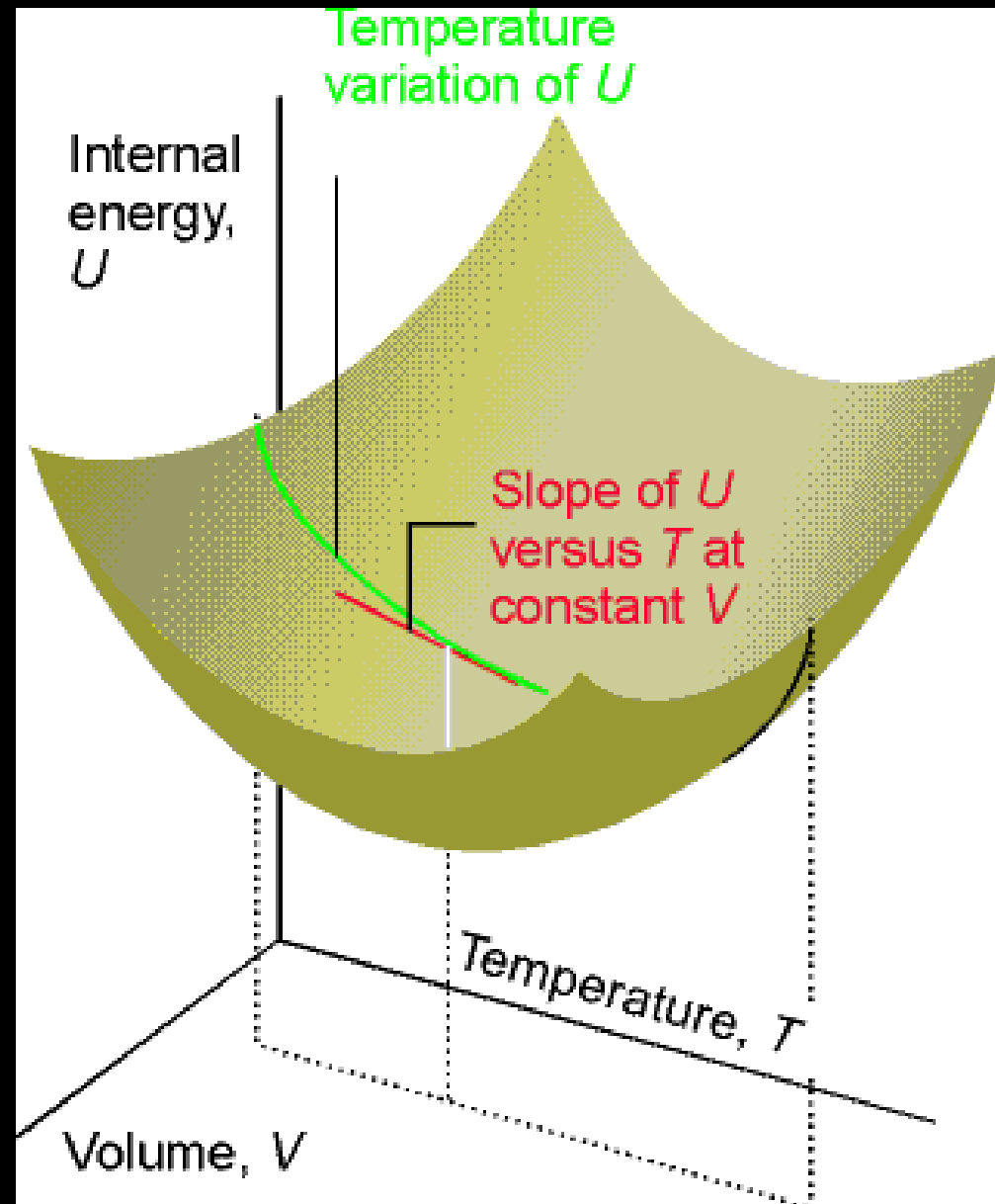
$$C_P = M \cdot c_P$$

$$C_V = M \cdot c_V$$

Interpretacja molekularna pojemności cieplnej

Nachylenie krzywej w dowolnym punkcie jest równe wartości pochodnej cząstkowej:

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



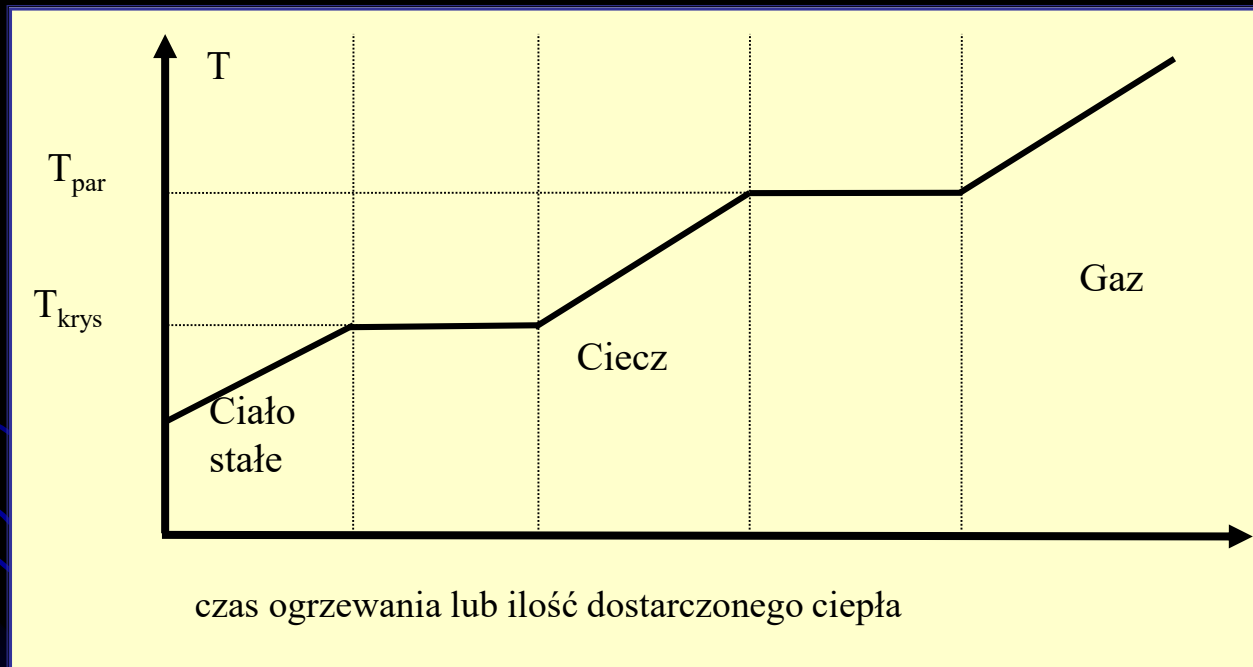
Ciepło przemiany

$$Q = L \cdot m$$

topnienie
parowanie
sublimacja

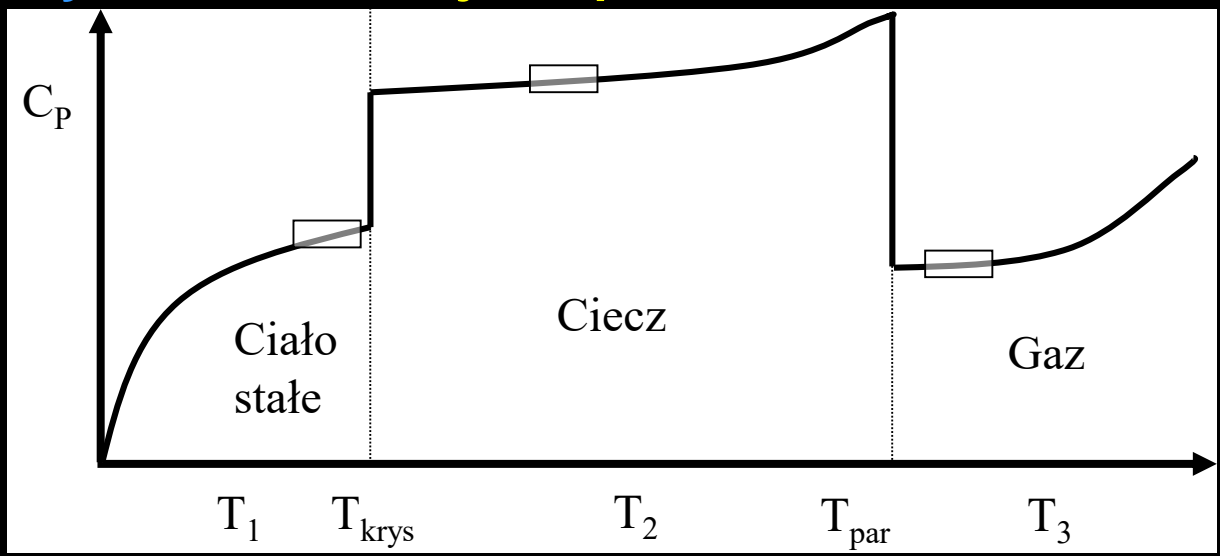
krystalizacja
skraplanie
resublimacja

Zmiany temperatury w trakcie przemian fazowych:

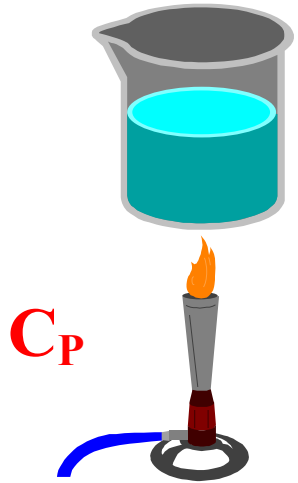


Pierwsza zasada termodynamiki – rodzaje ciepła

Zmiany pojemności ciepłej w trakcie przemian fazowych:

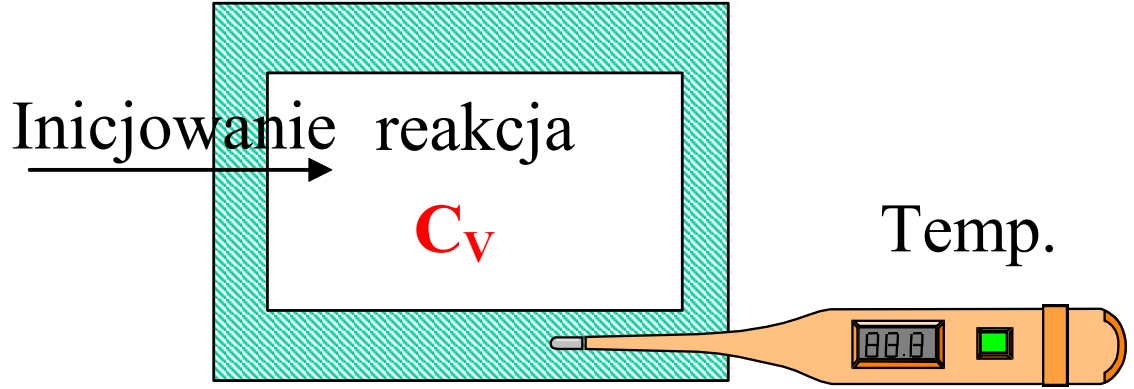


Warunki pomiaru ciepła



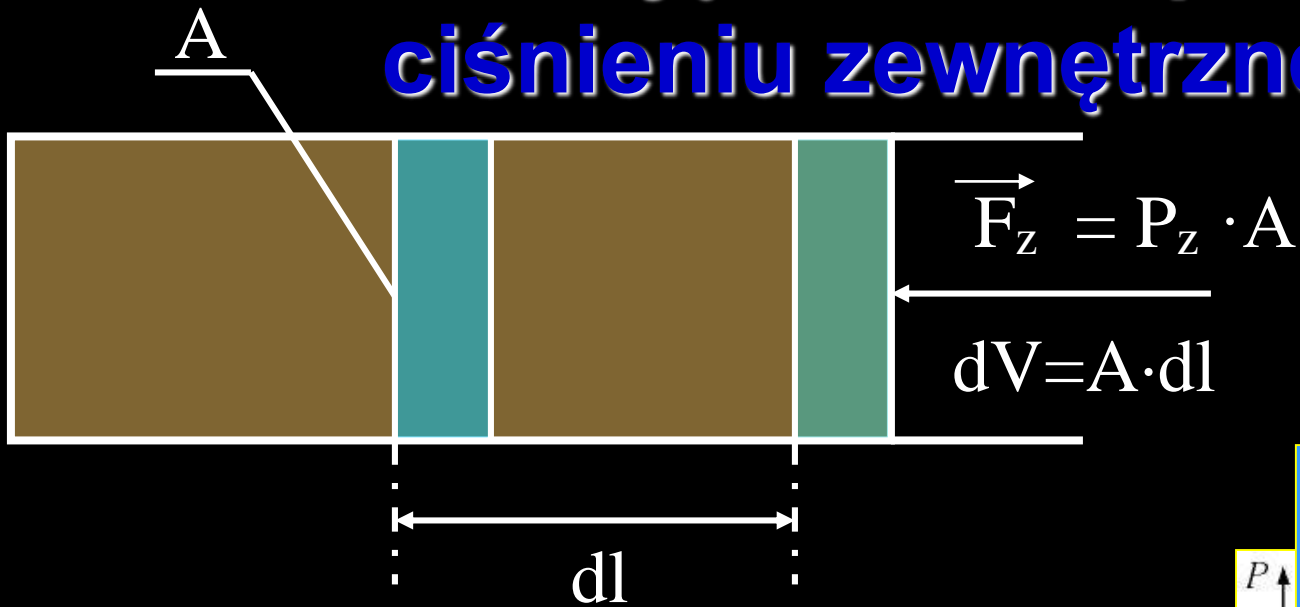
Proces izobaryczny

Bomba kalorymetryczna



Proces izochoryczny

Praca objętościowa przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu

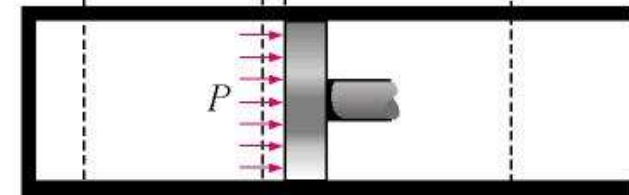
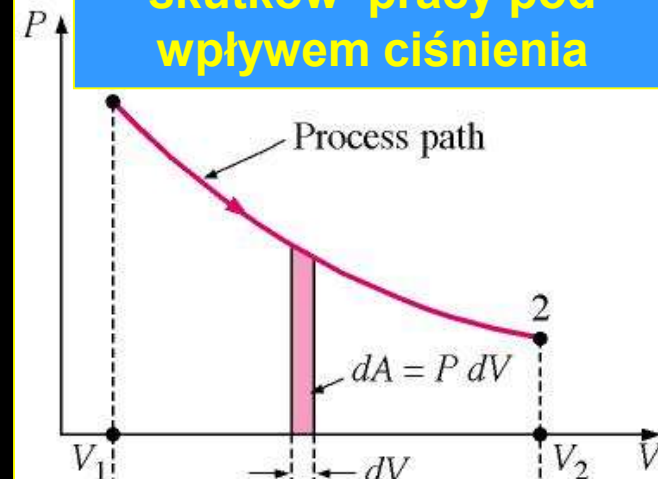


$$W_{el,obj} = -\vec{F}_z dl = -P_z dV$$

$$W_{obj} = - \int_{\text{droga}} P_z dV$$

trzeba znać funkcję $p(V,T)$

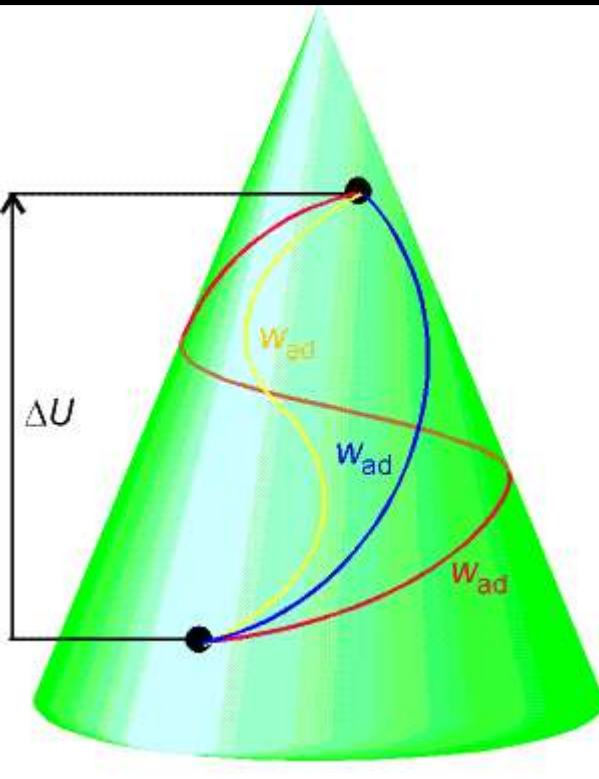
Interpretacja graficzna skutków pracy pod wpływem ciśnienia



Rodzaje pracy

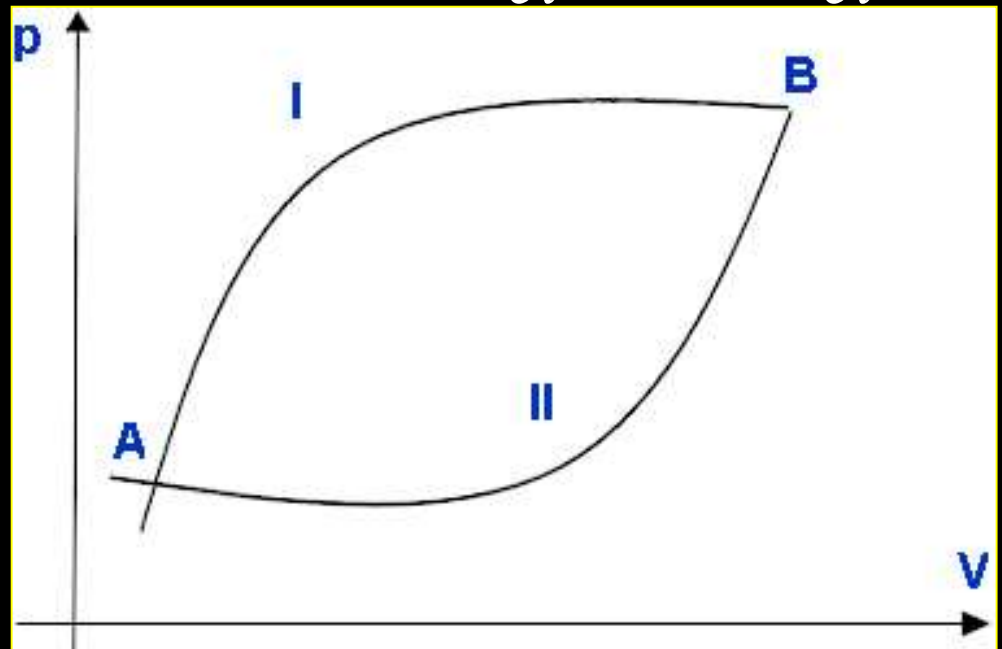
Praca	Siła uogólniona	Droga uogólniona	Praca elementarna
objętościowa	ciśnienie (P)	objętość (V)	$-P dV$
elektryczna	siła elektromotoryczna (E)	ładunek (Q)	$-E dQ$
powierzchniowa	napięcie powierzchniowe (σ)	powierzchnia (A)	$-\sigma dA$

Pierwsza zasada termodynamiki



Czy zmiana energii wewnętrznej, ciepło i praca są funkcjami stanu?

$$dU = Q_{el} + W_{el}$$



Energia wewnętrzna jest funkcją stanu.

Wielkość wykonanej pracy zależy od drogi – nie jest funkcją stanu

Wielkość wymienionego ciepła zależy od drogi – nie jest funkcją stanu

ENERGIA WEWNĘTRZNA

Zdolność układu do wykonywania pracy lub oddania ciepła

Energia wewnętrzna każdej fazy wewnętrznie zrównoważonej jest ekstensywną funkcją niezależnych parametrów stanu (x_1, x_2, \dots, x_k)

$$U_j = U_j(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Energia wewnętrzna układu jest sumą energii wewnętrznych faz

$$U = \sum_i U_i$$

Zmiana energii wewnętrznej układu w wyniku przemiany elementarnej

$$dU = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i$$

Zmiana energii wewnętrznej układu w wyniku przemiany skończonej $A \rightarrow B$

$$\Delta U = U_B - U_A = \sum_{i=1}^k \int_A^B \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i$$

ENERGIA WEWNĘTRZNA

Zdolność układu do wykonywania pracy lub oddania ciepła

$$U = U(T, V, \xi)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} = C_v \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} = Q_{r, V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \xi}$$



ENTALPIA

Zdolność układu do wymiany ciepła – zasobność cieplna

- Entalpia jest funkcją stanu.

Jaki jest sens wprowadzania nowej wielkości termodynamicznej?

- Przeprowadzając przemianę termodynamiczną w warunkach izochorycznych wymiana ciepła jest w jednoznaczny sposób skorelowana ze zmianą energii wewnętrznej oraz temperatury.
 - Ciała stałe i ciecze w znacznej liczbie przemian nie zmieniają swej objętości. Warunki izochoryczne są, zatem zapewnione przez naturę tych układów. Nawet przeprowadzając na nich przemiany w warunkach izobarycznych, izochoryczność jest również spełniona.
 - Gazy już takiej cechy nie posiadają i w warunkach izobarycznych podczas wymiany ciepła i zmiany temperatury zachodzi proces sprężania lub rozprężania. Oznacza to wykonanie pracy na otoczeniu lub na układzie.
 - Zmiany energii wewnętrzne nie odpowiadają wówczas zmierzonemu efektowi cieplnemu – jest on pomniejszony o wielkość wykonanej pracy. Innymi słowy dostarczając ciepło temperatura nie rośnie tak bardzo jak w przemianie izochorycznej.
- W warunkach izobarycznych to zmiana entalpii jest miarą wymienionego ciepła.**

ENTALPIA

$$H = U + pV = H(T, p, \xi)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} = C_p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} = Q_{r, p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi}$$

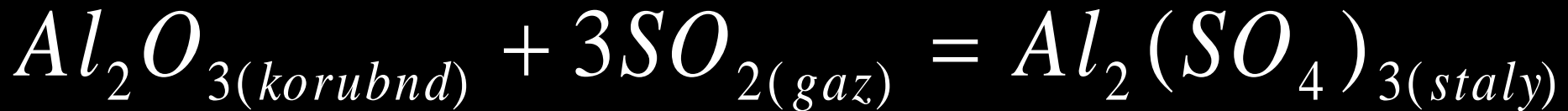
O ile różni się energia wewnętrzna od entalpii ?

$$\begin{aligned}\Delta U - \Delta H &= W_p \\ &= -P\Delta V = \Delta(nRT) \\ &= (C_v - C_p)\Delta T \\ &= Q_v - Q_p\end{aligned}$$



Przykład

Podczas reakcji



w $T=298K$ i pod ciśnieniem 1 atm wydzielilo się 579kJ.
Obliczyć ciepło tej reakcji w stałej objętości.

$$Q_V = Q_p + \Delta n(RT)$$

$$\Delta n = 0 - 3 = -3$$

$$Q_V = -579000 + (-3) \cdot 8.314 \cdot 298 = -572kJ$$