

Wykład z Chemii Fizycznej

2.1.1

TERMODYNAMIKA

Część 2. pojęcia podstawowe

- 2.1.1. Układ termodynamiczny
- 2.1.2. Parametry i przemiany termodynamiczne
- 2.1.3. Zerowa zasada termodynamiki
- 2.1.4. Temperatura - sens oraz pomiary

Katedra Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

2.1.1. Układ termodynamiczny

2.1.2

Czym jest układ termodynamiczny?

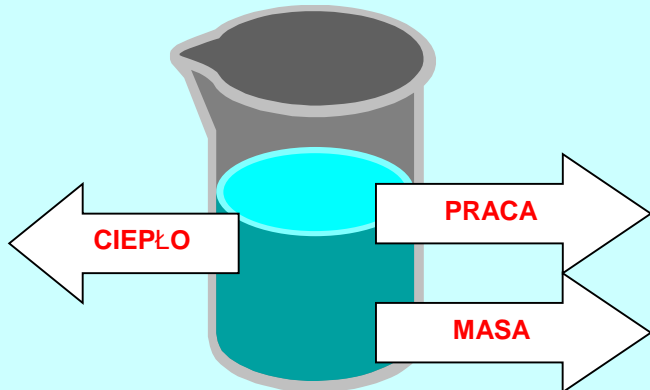
Jest to część przestrzeni wyodrębniona za pomocą abstrakcyjnej osłony bilansowej.

Otoczenie - Otoczeniem jest ta część przestrzeni, która nie należy do układu. W otoczeniu mogą znajdować się źródła ciepła oraz zbiorniki substancji.

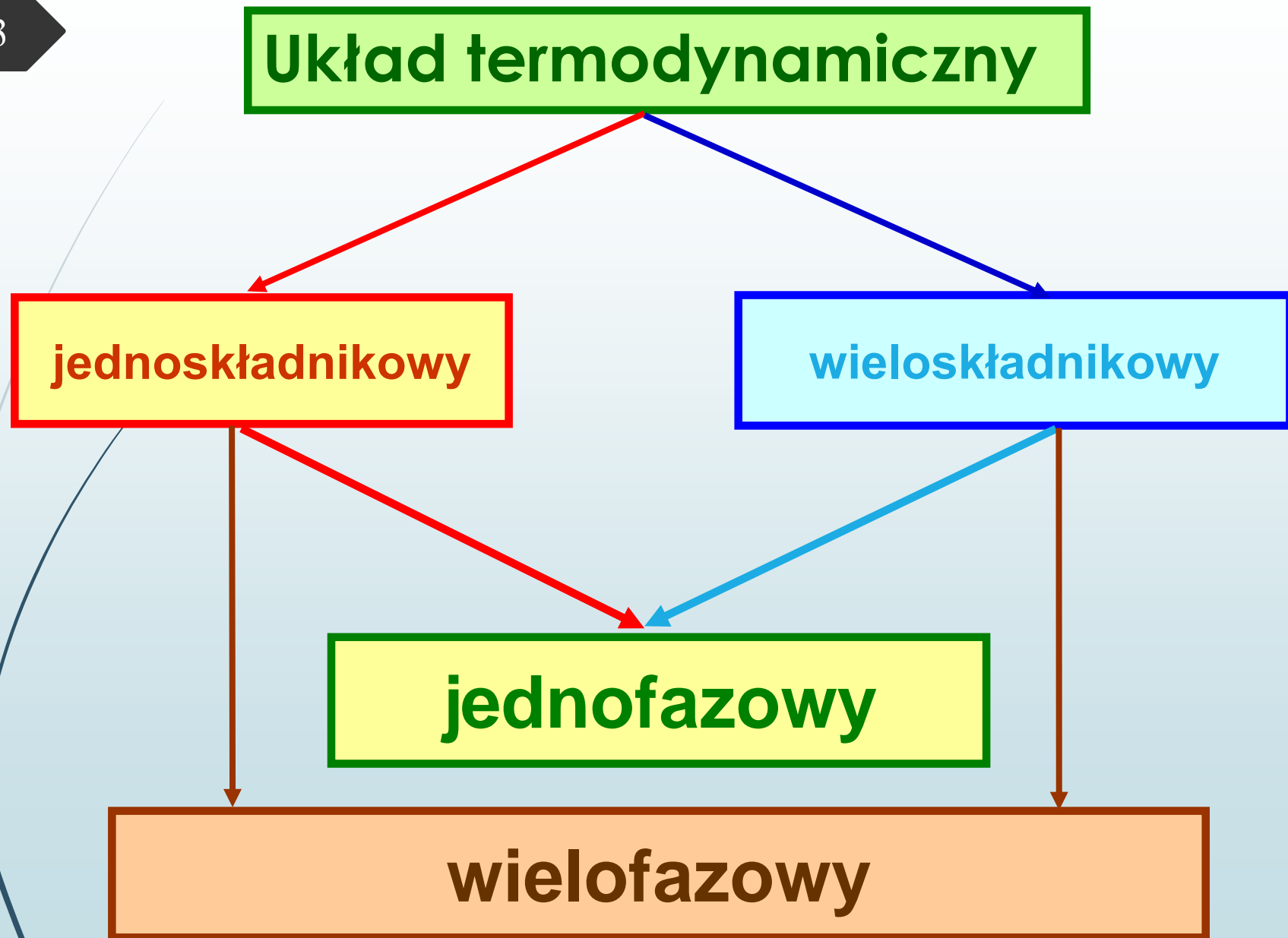
Osłona bilansowa - Stanowi granicę pomiędzy układem a otoczeniem. Umożliwia kontrolę ilości energii i substancji przepływających pomiędzy układem a otoczeniem. typy osłon bilansowych:

osłonę diatermiczną - umożliwia przepływ ciepła

osłonę adiabatyczną - uniemożliwia przepływ energii w postaci ciepła



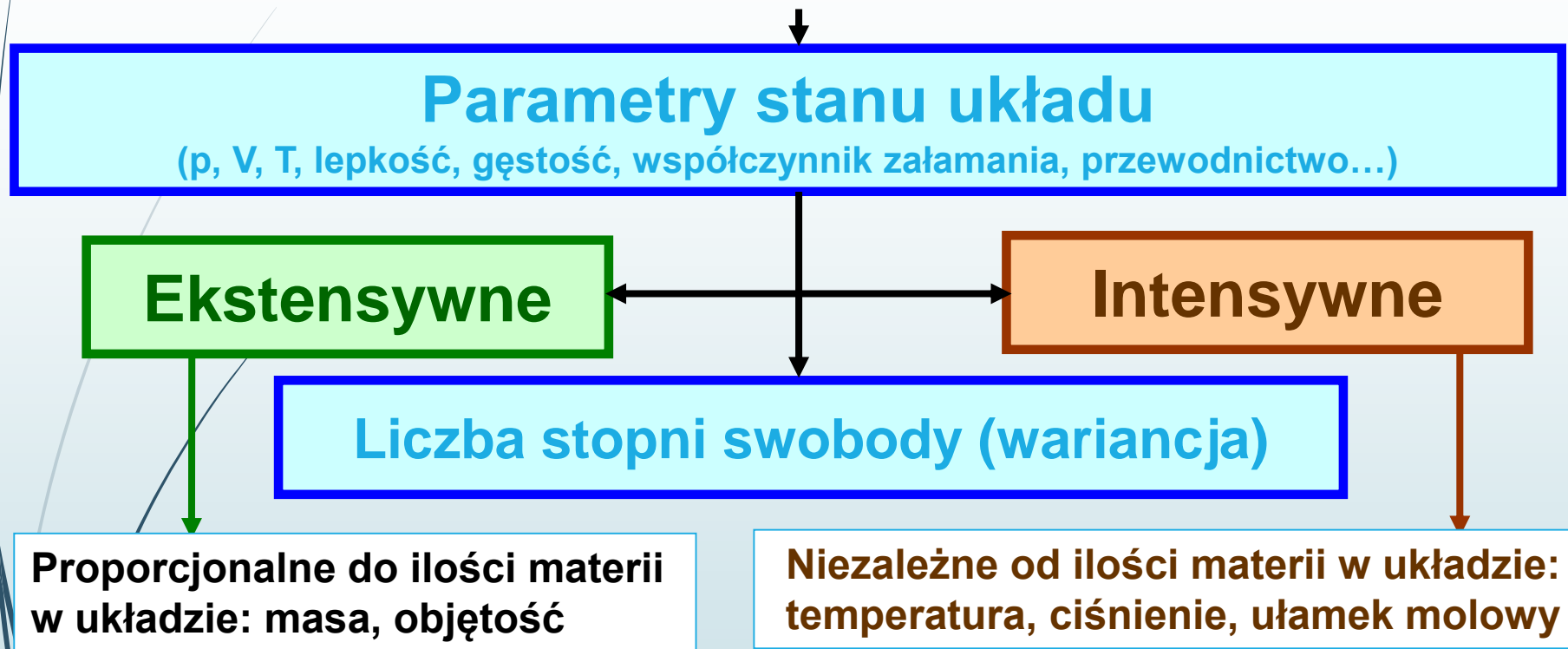
otwarty	wymiana masy i energii
zamknięty	brak wymiany masy, możliwa wymiana energii
adiabatyczny	brak wymiany ciepła, możliwa wymiana masy
izolowany	brak wymiany masy i energii



2.1.1. Układ termodynamiczny

2.1.4

Stan układu termodynamicznego



Reguła Duhema: Stan termodynamiczny układu jest jednoznacznie określony jeżeli znane są ilości każdego składnika oraz dodatkowo dwa parametry.

Procesy termodynamiczne (przemianą termodynamiczną)
Zjawisko, podczas którego ulega zmianie wartość przynajmniej jednego parametru nazywa się przemianą czynnika termodynamicznego lub krótko.

Metoda opisu termodynamicznego

2.1.5

- Zdefiniować układ
- Określić więzy narzucone układowi
- Określić liczbę stopni swobody układu
- Wybrać parametry stanu układu (zmiennie niezależne)
- Na zbiorze parametrów stanu zdefiniować funkcje termodynamiczne
- Obliczyć zmianę zmiany funkcji stanu w wyniku opisywanej przemiany
- Zinterpretować wartość ΔY

$$\Delta Y = \sum_{j=1}^k \int_{x_j^i}^{x_j^{ii}} \left(\frac{\partial Y}{\partial x_j} \right)_{x_{i \neq j} = \text{const.}} dx_j$$

Stan początkowy

$Y(x'_1, x'_2, \dots, x'_k)$



Stan końcowy

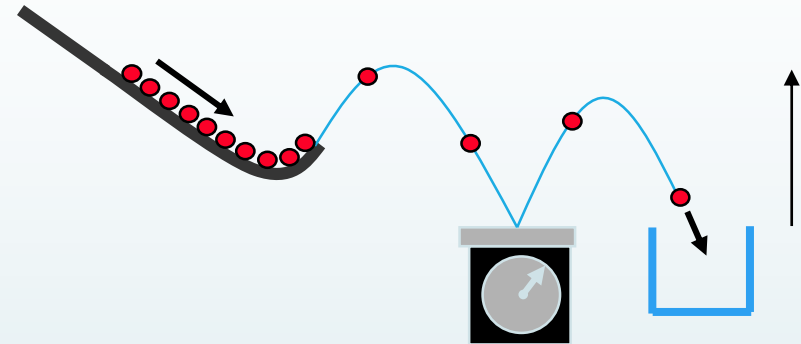
$Y(x''_1, x''_2, \dots, x''_k)$

2.1.6

Parametry termodynamiczne

$$P = \frac{F}{A}$$

$$[Pa] = \left[\frac{N}{m^2} \right]$$



Jeden paskal - to niewielkie ciśnienie

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa} = 1013.25 \text{ hPa} = 1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \approx 10 \text{ mH}_2\text{O}$$

$$1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$$

Parametry termodynamiczne

Przykłady skal temperatur:

Termodynamiczna skala temperatury wg koncepcji Kelvin'a.

teoretyczna skala oparta na sprawności cyklu Carnota. Jednostką tej skali jest Kelvin (K) - jednostka podstawowa Międzynarodowego Układu Jednostek Miar SI.

Skala temperatury Celsjusza.

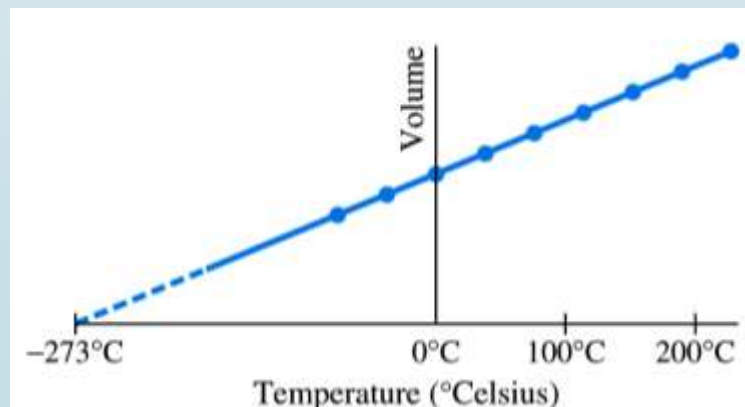
empiryczna skala określona po raz pierwszy w 1743 roku, oparta na dwóch punktach stałych: $t_1=0^\circ\text{C}$ (temperatura topnienia lodu), $t_2=100^\circ\text{C}$ (temperatura wrzenia wody). Oba te punkty określone są pod ciśnieniem 101325 N/m^2 [Pa] = 1 atmosfera.

Jednostką jest stopień Celsjusza (ozn. $^\circ\text{C}$).

Skala temperatury Fahrenheita.

G. D. Fahrenheit (1714) udoskonalił, zbudowany ok. 50 lat wcześniej, termometr rtęciowy i utworzył pierwszą skalę temperatur - empiryczna skala temperatury oparta na dwóch punktach stałych: $t_1=0^\circ\text{F}$ (temperatura mieszania śniegu z salmiakiem) i $t_2=100^\circ\text{F}$ (temperatura normalna ciała ludzkiego). Skala ta jest stosowana głównie w krajach posługujących się angielskim i amerykańskim systemem miar.

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

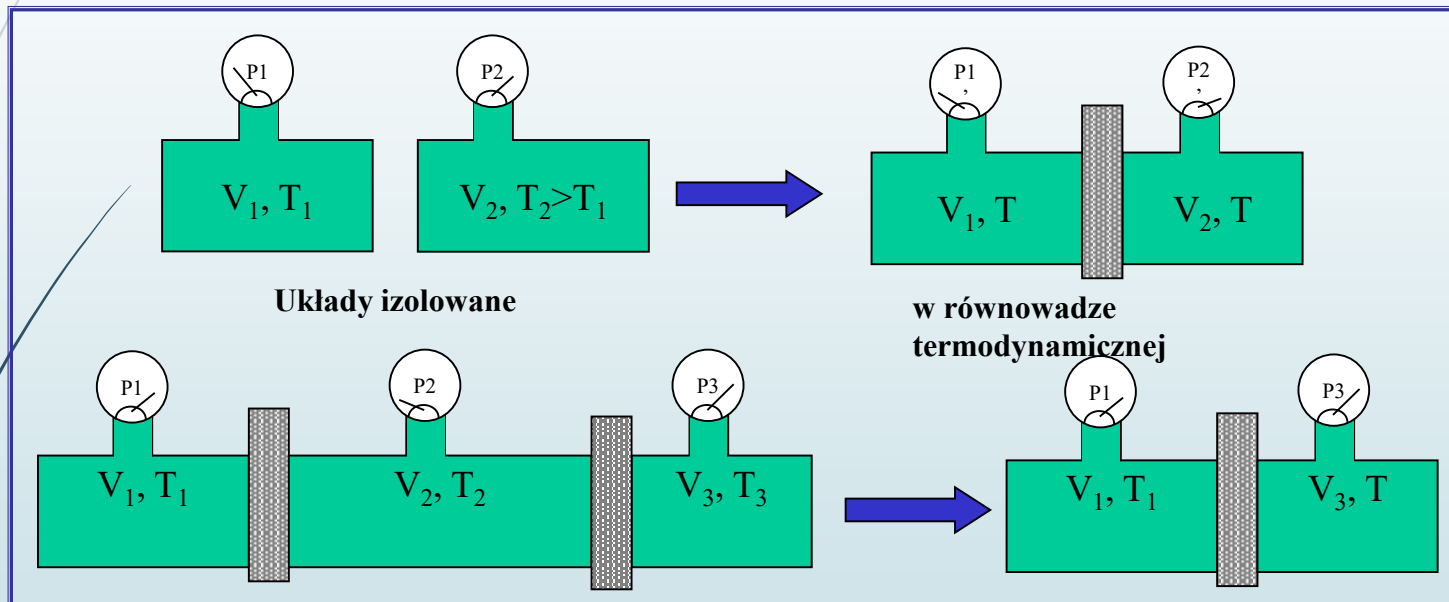


2.1.8

Zerowa zasada termodynamiki

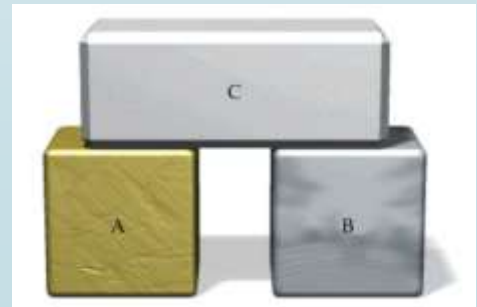
Jeżeli każdy z dwóch układów znajduje się w równowadze termicznej z jakimś trzecim układem, to również te dwa układy pozostają w równowadze termicznej.

Zerowa zasada termodynamiki umożliwia sformułowanie makroskopowej definicji temperatury. Można powiedzieć, że temperatura jest parametrem stanu, który ma jednakową wartość dla wszystkich ciał pozostających w równowadze termicznej. Stanów równowagi termicznej może być nieskończenie dużo, a każdemu z nich odpowiada inna temperatura.



Jeżeli układy A i B są w stanie równowagi termicznej z układem C, to są one również w stanie równowagi termicznej względem siebie.

E.A. Guggenheim, R. Fowler (1939)



Mikroskopowa interpretacja temperatury

W interpretacji kinetycznej teorii gazów temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej ruchu środków mas cząstek.

$$E = \frac{f}{2} kT$$

f – liczba wewnętrznych stopni swobody

Poziomy zasobów energetycznych na różnych stopniach swobody:

Odległość pomiędzy poziomami **elektronowymi** od 200 do 8000 kJ/mol

Odległość pomiędzy poziomami **oscylacyjnymi** od 6 do 40 kJ/mol

Odległość pomiędzy poziomami **rotacyjnymi** 10^{-2} kJ/mol

Odległość pomiędzy poziomami **translacyjnymi** 10^{-14} kJ/mol

Poziomy translacyjne sprawiają ciągłych tzn. absorpcja/emisja energii jest ciągła nawet małe porcje energii mogą zostać zamieniane na energię translacyjną.

Przykład: konsekwencje dla gazu doskonałego

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

		C_p (J/mol K)	C_V (J/mol K)	$C_p - C_V$ (J/mol K)
Monatomic	Ideal	$\frac{5}{2} R = 20.79$	$\frac{3}{2} R = 12.47$	$R = 8.31$
Diatomic	Ideal	$\frac{7}{2} R = 29.10$	$\frac{5}{2} R = 20.79$	$R = 8.31$
Polyatomic	Ideal	$4R = 33.26$	$3R = 24.94$	$R = 8.31$

Pomiar temperatury

Skale

Zdefiniowanie skali temperatur wymaga deklaracji:

- przynajmniej jednego stanu (temperatury) jako punktu podstawowego skali i przyporządkowanie tej temperaturze określonej wartości.
- określenia jednostki temperatur

Jako punkty podstawowe przyjmuje się najczęściej punkty (temperatury) równowagi międzyfazowej substancji jednoskładnikowych występujących często w przyrodzie (np. temperatura wrzenia topnienia lub punktu potrójnego wody).

Skale temperatur można podzielić na dwie klasy:

Teoretyczne - oparte na zależnościach teoretycznych (idealnych).

Przykładem może być termodynamiczna skala temperatur lub skala gazu doskonałego.

Empiryczne - oparte na danych doświadczalnych np.

Międzynarodowa Praktyczna Skala Temperatur (1968r.)

Termometry

Do pomiaru temperatury można wykorzystać każdą własność fizyczną, która ulega **monotonicznej i ciągłej zmianie** (najlepiej liniowej) ze zmianą temperatury. Urządzenie takie nosi nazwę termometru.

Przykład: rozszerzalność liniowa



$$\Delta L/L = \alpha \Delta T$$

$$\frac{dL}{dT} = \alpha L$$

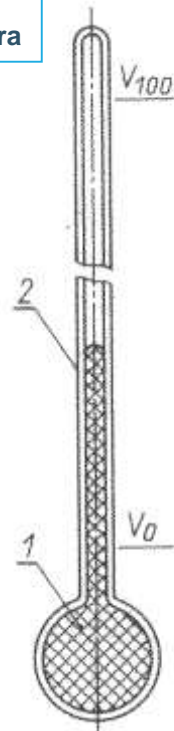
Współczynniki rozszerzalności:

Glin: $\alpha = 2.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$

Stal: $\alpha = 1.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$

Szkło: $\alpha = 5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$

Kwarc: $\alpha = 4 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$



1. Rtęciowy, alkoholowy

pomiar zmian objętość płynów dla gazu pod stałym ciśnieniem

$$T(V) = 273,15 \text{ K} \frac{V}{V_{tr}}$$

2. Bolometr

pomiar zmian ciśnienia gazu zamkniętego w stałej objętości

$$T(p) = 273,15 \text{ K} \frac{p}{p_{tr}}$$

3. Termometry kontaktronowe

pomiar zmian długość pręta

$$T(L) = 273,15 \text{ K} \frac{L}{L_{tr}}$$

Termometry

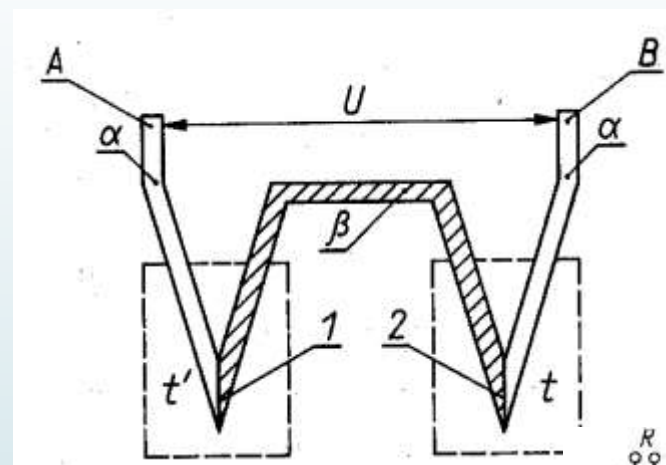
2.1. 12

4. Termopara - pomiar zmian napięcia

Termopara to złącze dwóch różnych metali, na którym powstaje napięcie o niewielkiej wartości - najczęściej w zakresie miliwoltów - i współczynniku temperaturowym rzędu $50 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Za pomocą termopar można mierzyć temperaturę od -270°C do $+2700^\circ\text{C}$ z błędem w zakresie $0,5 - 2^\circ\text{C}$.

Zasada budowy termopary

- 1 - spoina odniesienia
- 2 - spoina pomiarowa
- α, β - metale



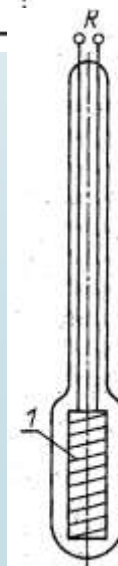
5. Termistory - opór elektryczny drutu

półprzewodnikowe elementy rezystancyjne o ujemnym współczynniku temperaturowym rezystancji, którego wartość jest równa mniej więcej $-4\%/^\circ\text{C}$. Na ogół stosowane są termistory o rezystancji, w temperaturze pokojowej, rzędu kilku $\text{k}\Omega$. Termistory nadają się bardzo dobrze do pomiaru temperatury oraz do sterowania jej zmianami w zakresie od -50°C do $+300^\circ\text{C}$ z błędem nie przekraczającym $0,1$ do $0,2^\circ\text{C}$.

$$T(R) = 273,15\text{K} \frac{R}{R_0}$$

Zasada budowy termometru oporowego (Pt)

- 1 - opornik z drutu platynowego



Termometry

2.1. 13

6. Pirometry – widmo emisyjne

pomiar zmian emisji promieniowania elektromagnetycznego realizuje się poprzez obserwację żarzącego się obiektu przez lunetę i porównanie jego koloru z kolorem świecenia umieszczonego wewnątrz pirometru drucika żarowego. Pirometrami optycznymi mierzy się temperatury w zakresie od 750°C do $+3000^{\circ}\text{C}$. Błąd szacuje się na około 4°C w pobliżu dolnej granicy zakresu pomiarowego i około 20°C w pobliżu górnej granicy. Pirometry pracujące w podczerwieni są bardziej dokładne.



Kamera termowizyjna,
pirometr na podczerwień



Typy przemian termodynamicznych

2.1. 14

samorzutne \leftrightarrow niesamorzutne
odwracalne (quasistatyczne) \leftrightarrow nieodwracalne

izotermiczne, izobaryczne, izochoryczne, izokratyczne

adiabatyczne

Przemiana = zmiana
przynajmniej jednego
parametru termodynamicznego

przemiana zamknięta; $m = const$

przemiana otwarta; $m = var$

ekspansja: $dV > 0$

kompresja: $dV < 0$

rozprężanie: $dp < 0$

sprężanie: $dp > 0$

Przykłady przemian termodynamicznych

2.1. 15

Droga reakcji sposób zmiany parametrów stanu w czasie
Odwracalne i nieodwracalne przemiany termodynamiczne
Odwracalne (quasistatyczne) – stan układu zmieniający się w sposób ciągły o nieskończenie małe wartości na drodze procesu. W dowolnym momencie nieskończeni mała praca może odwrócić kierunek biegu procesu.

