

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

TERMODYNAMIKA A KINETYCZNA TEORIA GAZÓW

Termodynamika

- zajmuje się badaniem skutków energetycznych przemian fizycznych i chemicznych, które prowadzą do zmian energii wewnętrznej układów (przemiany cieplne, efekty energetyczne reakcji chemicznych, przemiany fazowe, reakcje jądrowe ...)
- bada właściwości cieplne układów makroskopowych
- nie uwzględnia mikroskopowej budowy ciał tworzących układ
- do opisu układów wykorzystuje wielkości makroskopowe (ciśnienie, temperatura, objętość)

Kinetyczna teoria gazów

- uwzględnia mikroskopową budowę ciał tworzących układ (np. gaz składa się z cząsteczek)
- do opisu układów wykorzystuje metody statystyczne
- pozwala na określenie związków pomiędzy wielkościami mikroskopowymi opisującymi poszczególne cząsteczki i wielkościami makroskopowymi opisującymi cały układ

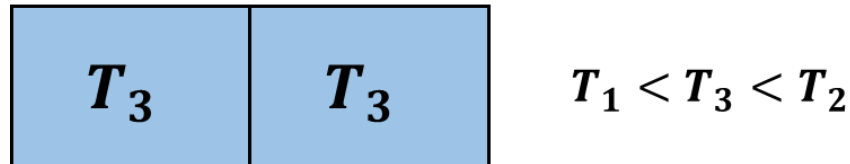
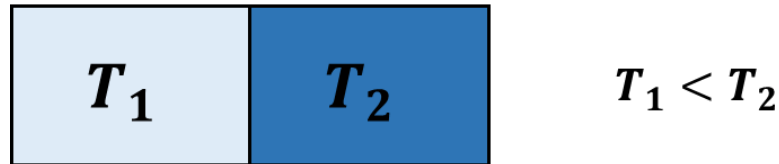
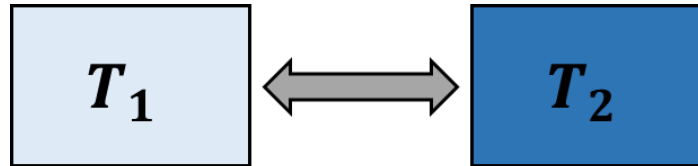
GAZ DOSKONAŁY

Dla gazu doskonałego:

1. Objętość cząsteczek jest zaniedbywalnie mała w porównaniu do objętości gazu czyli odległości między cząsteczkami = cząsteczki gazu możemy traktować jak punkty materialne
2. Cząsteczki gazu nie przyciągają się i nie odpychają, zderzenia cząsteczek gazu z innymi cząsteczkami i ściankami naczynia są sprężyste = energia potencjalna cząsteczek gazu jest równa 0, całkowita energia cząsteczek jest równa ich energii kinetycznej

TEMPERATURA

Temperatura – miara ciepłoty ciała (układu)

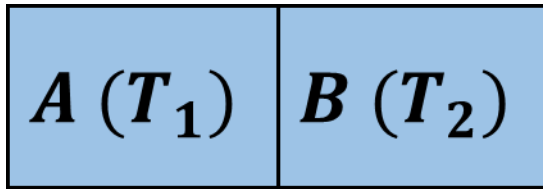


Jeżeli zetkniemy dwa ciała o różnych temperaturach, to po pewnym czasie ich temperatury wyrównają się, a ciała będą w równowadze termicznej ze sobą!

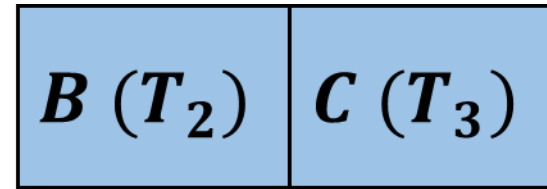
KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

ZEROWA ZASADA TERMODYNAMIKI

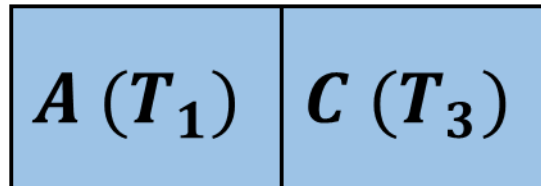
Jeżeli ciała A i B są w równowadze termicznej, a także ciało B jest w równowadze termodynamicznej z ciałem C, to ciała A i C także są w równowadze termicznej!



$$T_1 = T_2$$



$$T_2 = T_3$$



$$T_1 = T_3$$

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

KINETYCZNA INTERPRETACJA TEMPERATURY

Temperatura bezwzględna jest wprost proporcjonalna do średniej energii kinetycznej cząsteczek!

$$T = \frac{2}{3k} \cdot \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

Gdzie:

k — stała Boltzmana, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

m — masa cząsteczki

$\overline{v^2}$ — średnia wartość kwadratu prędkości

RÓWNANIE STANU GAZU DOSKONAŁEGO

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T$$

Gdzie:

p – ciśnienie gazu

V – masa cząsteczki

N – liczba cząsteczek

T – temperatura gazu

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Gdzie:

n – liczba moli gazu

R – stała gazowa, $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

$$R = k \cdot N_A$$

N_A – liczba Avogadra, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$

Liczba Avogadra – liczba atomów lub cząsteczek zawarta w 1 molu substancji chemicznej

1 mol – ilość substancji, która zawiera tyle atomów lub cząsteczek, ile mieści się w 12 g izotopu węgla ^{12}C

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

Prawo Boyle'a-Mariotte'a + Prawo Charlesa + Prawo Gay-Lussaca = Równanie Clapeyrona

Prawo Boyle'a-Mariotte'a – w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości gazu jest stały.

$$T = \text{const}$$

$$p \cdot V = \text{const}$$

Prawo Charlesa – w stałej objętości iloczyn ciśnienia i objętości gazu jest stały.

$$V = \text{const}$$

$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

Prawo Gay-Lussaca – przy stałym ciśnieniu stosunek objętości do temperatury danej masy gazu jest stały

$$p = \text{const}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

WYZNACZANIE TEMPERATURY

Wyznaczenie temperatury na podstawie definicji jest trudne!

$$T = \frac{2}{3k} \cdot \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

Konieczne byłoby wyznaczenie energii kinetycznej cząsteczek gazu!

Łatwo zmierzyć temperaturę wykorzystując równanie Clapeyrona (termometr gazowy)!

$$T = \frac{n \cdot R}{p \cdot V}$$

SKALE TEMPERATUR

Skala Celsjusza – w skali Celsjusza temperatura zamarzania wody wynosi 0 °C, a temperatura wrzenia 100 °C.

Skala Kelvina – stosowana w fizyce bezwzględna termodynamiczna skala temperatur, wielkość stopnia w tej skali jest dokładnie taka sama jak w skali Celsjusza. Jednostką temperatury jest kelvin $[K]$.

$$T_C = T_K - 273,15$$

Skala Fahrenheita – w skali Fahrenheita temperatura zamarzania wody wynosi 32 °F, a temperatura wrzenia 212 °F, wielkość stopnia w tej skali jest różna niż w skali Celsjusza i Fahrenheita.

$$T_F = 32 + \frac{9}{5}T_C$$

EKWIPARTYCJA ENERGII

Jeżeli cząsteczka jest dwu- lub więcej- atomowa, to oprócz ruchu postępowego może wykonywać ruch drgający lub wirowy wokół określonej osi.

Zasada ekwipartycji energii:

Energia rozkłada się w równych porcjach na wszystkie niezależne sposoby, w jakie cząsteczka może ją absorbować (stopnie swobody).

Niezależnie od tego, czy jest to stopień swobody związany z ruchem postępowym, obrotami, czy drganiami cząsteczki, to średnia energia kinetyczna przypadająca na każdy stopień swobody jest taka sama dla wszystkich cząsteczek!

Można pokazać, że średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki wynosi:

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \cdot \frac{3p}{\rho} = \frac{1}{2} m \cdot \frac{3 \frac{n \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{m}{V}} = \frac{3n \cdot R \cdot T}{2} = \frac{3 \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T}{2}$$

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Gdzie:

N — liczba cząsteczek, dla jednej cząsteczki $N = 1$.

$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$\overline{E_K} = \frac{3N \cdot k \cdot T}{2} = \frac{3k \cdot T}{2} = \frac{3}{2}k \cdot T$$

Dla ruchu postępowego mamy 3 stopnie swobody (ruch wzdłuż osi x, y i z)!

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego przypadającą na jeden stopień swobody wynosi:

$$E_T = \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2}k \cdot T = \frac{1}{2}k \cdot T$$

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

Z zasady ekwipartycji energii, średnia energia kinetyczna przypadająca na jeden stopień swobody każdego innego ruchu molekuly też wynosi:

$$E_S = \frac{1}{2} k \cdot T$$

ENERGIA WEWNĘTRZNA

Energia wewnętrzna – energia indywidualnych cząsteczek (nie całej masy) nie zgromadzona w formie energii kinetycznej czy potencjalnej ciała jako całości.

Dla cząsteczki wieloatomowej na przykład mamy co najmniej 3 stopnie swobody na ruch postępowy (ruch translacyjny cząsteczki jako całości opisany w układzie x, y, z) i trzy na ruch obrotowy (obróć wokół osi x, y, z), zatem energia wewnętrzna wynosi:

$$U = E_T + E_O = 3 \cdot \frac{1}{2} k \cdot T + 3 \cdot \frac{1}{2} k \cdot T = 3k \cdot T$$

Dla cząsteczki dwuatomowej obrót wzdłuż jednej z osi zamrożony (oś przechodząca przez „atomy” tworzące cząsteczkę) i dlatego:

$$U = E_T + E_O = 3 \cdot \frac{1}{2} k \cdot T + 2 \cdot \frac{1}{2} k \cdot T = \frac{5}{2} k \cdot T$$

PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

Ciepło pobrane przez układ może spowodować wzrost energii wewnętrznej układu lub zostać wykorzystane na pracę, jaką układ wykonuje nad otoczeniem zewnętrznym!

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

$$\Delta U = \Delta Q - W$$

W postaci różniczkowej:

$$dU = dQ - dW$$

Zmianę energii wewnętrznej może spowodować:

- pobranie ciepła ($dQ > 0$)
- oddanie ciepła ($dQ < 0$)
- wykonanie pracy przez układ ($dW > 0$)
- wykonanie pracy nad układem ($dW < 0$)

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

Praca wykonana przez gaz:

$$dW = p \cdot dV$$

$$dU = dQ - p \cdot dV$$

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu!

Przy przejściu pomiędzy dwoma stanami, jej wartość zależy wyłącznie od stanu początkowego i końcowego przejścia!

Nie zależy od sposobu, w jaki stany te zostały osiągnięte!

CIEPŁO WŁAŚCIWE

Ciepło właściwe – ilość ciepła, jaka należy dostarczyć do jednostki masy, żeby spowodować jednostkową zmianę jej temperatury

$$c = \frac{dQ}{dT}$$

W zależności od tego czy masę wyrażamy w $[kg]$, czy w $[molach]$, to określamy ciepło właściwe masowe $[\frac{J}{K \cdot kg}]$ lub molowe $[\frac{J}{K \cdot mol}]$.

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

Przykład 1.

Obliczyć ciepło właściwe metalu na podstawie następujących danych:

naczynie wykonane z tego metalu waży $m_{M1} = 3,6 \text{ kg}$ i zawiera ponadto $m_{H_2O} = 14 \text{ kg}$ wody. Do wody wrzucono kawałek tego metalu o wadze $m_{M2} = 1,8 \text{ kg}$ i temperaturze początkowej $T_2 = 180 \text{ °C}$. Woda i naczynie miały początkowo temperaturę $T_1 = 16 \text{ °C}$, a końcowa temperatura całego układu wynosiła $T_K = 18 \text{ °C}$.

Równanie bilansu cieplnego – ciepło pobrane przez wodę i zbiornik równe jest ciepłu oddanemu przez kawałek metalu:

$$m_{M1} \cdot c_M \cdot (T_K - T_1) + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T_K - T_1) = m_{M2} \cdot c_M \cdot (T_2 - T_K)$$

$$m_{M1} \cdot c_M \cdot (T_K - T_1) + m_{M2} \cdot c_M \cdot (T_K - T_2) = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T_K - T_1)$$

$$c_M \cdot [m_{M1} \cdot (T_K - T_1) + m_{M2} \cdot (T_K - T_2)] = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T_K - T_1)$$

$$c_M = \frac{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T_K - T_1)}{m_{M1} \cdot (T_K - T_1) + m_{M2} \cdot (T_K - T_2)}$$

$$c_M = \frac{14 \cdot 4190 \cdot 2}{3,6 \cdot 2 + 1,8 \cdot 162} \approx 393 \frac{J}{kg \cdot K}$$

CIEPŁO WŁAŚCIWE W STAŁEJ OBJĘTOŚCI

$$V = \text{const}$$

$$dV = 0$$

$$dU = dQ - p \cdot dV = dQ$$

$$c_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

Dla jednego mola gazu jednoatomowego (liczba stopni swobody na obroty i drgania wynosi 0):

$$U = N_A \cdot E_T = N_A \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} k \cdot T = N_A \cdot \frac{3}{2} k \cdot T = \frac{3}{2} R \cdot T$$

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(\frac{3}{2} R \cdot T)}{dT} = \frac{3}{2} R$$

KINETYCZNA TEORIA GAZÓW I TERMODYNAMIKA

Dla jednego mola gazu dwuatomowego:

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(\frac{5}{2}R \cdot T)}{dT} = \frac{5}{2}R$$

Dla jednego mola gazu wieloatomowego:

$$c_V = 3R$$

CIEPŁO WŁAŚCIWE PRZY STAŁYM CIŚNIENIU

$$dQ = dU + dW$$

$$dU = c_V \cdot dT$$

$$dQ = c_V \cdot dT + p \cdot dV$$

Dla jednego mola gazu jednoatomowego pod stałym ciśnieniem:

$$p \cdot dV = R \cdot dT$$

$$dQ = c_V \cdot dT + R \cdot dT$$

$$c_P = \frac{d}{dT} (c_V \cdot dT + R \cdot dT) = c_V + R = \frac{3}{2}R + R$$

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

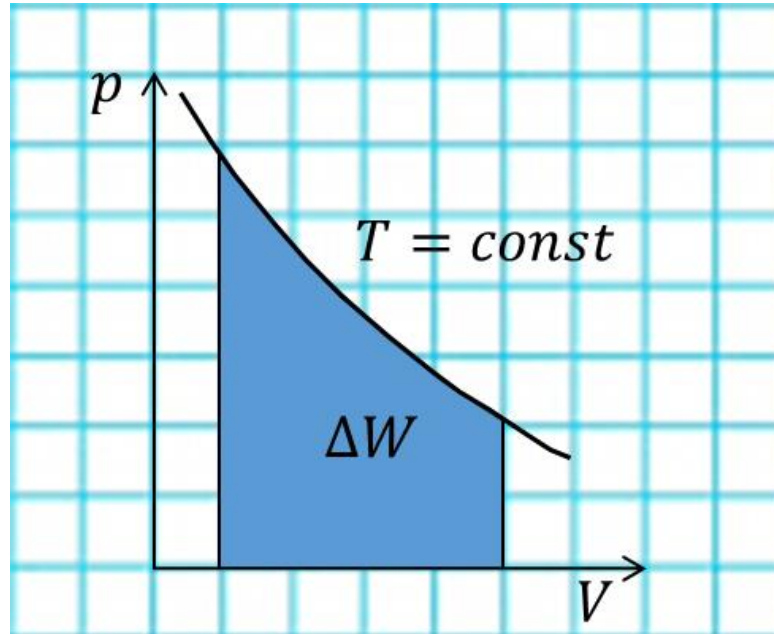
ROZPRĘŻANIE IZOTERMICZNE GAZU

$$T = \text{const}$$

$$dU = 0$$

$$pV = \text{const}$$

$$dQ = dW = p \cdot dV$$



$$\Delta Q = \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

ROZPRĘŻANIE ADIABATYCZNE GAZU

W przemianie adiabatycznej nie ma wymiany ciepła z otoczeniem, dlatego:

$$dQ = 0$$

$$dU = -dW = -p \cdot dV$$

Równanie Poissona dla przemiany adiabatycznej:

$$p \cdot V^{\kappa} = \text{const}$$

Gdzie:

κ – współczynnik adiabaty, $\kappa = \frac{c_P}{c_V}$.

W przemianie adiabatycznej zmieniają p, V, T !