

Substancja, masa, energia

Miarą ilości substancji jest liczba atomów i cząsteczek, z których składa się substancja. W procesie fizycznym ilość substancji jest niezależna od jej energii. Masa substancji jest miarą jej bezwładności, a nie miarą jej ilości. Pomiędzy masą a energią zachodzi zależność Einsteina

$$E = mc^2 \quad (1)$$

gdzie $c = 299\,792\,458$ m/s jest prędkością światła w próżni. Z równania (1) wynika, że masa i energia są miarami tej samej wielkości fizycznej.

Przyrosty energii, z którymi mamy najczęściej do czynienia podczas przemian termodynamicznych, są na tyle niewielkie, że można masę uważać za niezmienną. Masa może być wówczas używana jako miara ilości substancji.

W procesach fizycznych doprowadzając energię do substancji zwiększamy energię drobin wchodzących w jej skład, czyli energię substancji, a nie energię jej masy.

Jednostki ilości substancji

1 mol jest to ilość substancji zawierająca $6,02214076 \cdot 10^{23}$ atomów lub cząsteczek, czyli tyle ile wynosi liczba Avogadra. Liczba Avogadra jest liczbą atomów jaką zawiera 12 g nuklidu węgla C^{12} .

Nuklidem nazywa się atom o określonej liczbie nukleonów (protonów i neutronów). Nuklidy posiadające tę samą liczbę protonów, a różniące się liczbą neutronów (ta sama liczba atomowa i różne liczby masowe) reprezentują ten sam pierwiastek i nazywane są izotopami.

1 umowny kilogram (ukg) jest to ilość substancji, która w umownych warunkach odniesienia ma masę 1 kg. Zamiast jednostki ukg zwykle używamy po prostu jednostki kg, pamiętając, że wyraża ona ilość substancji, a nie masę.

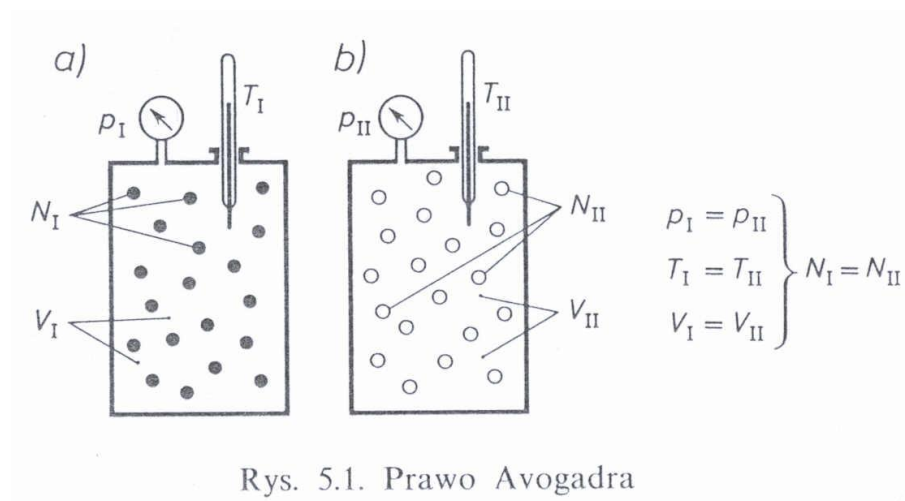
Pomiędzy ilością substancji w kg a ilością substancji w kmol zachodzi relacja

$$m[kg] = n[kmol] \cdot M[kg / kmol] \quad (2)$$

1 um³ (umowny metr sześcienny) jest to ilość substancji zawartej w 1 m³ gazu doskonałego lub półdoskonałego o ściśle określonym ciśnieniu p_u i temperaturze T_u . Parametry p_u , T_u nazywamy parametrami umownymi. Najczęściej przyjmuje się następujące wartości parametrów umownych: $p_u = 1$ bar, $T_u = 273,15$ K ($t_u = 0^\circ\text{C}$), które nazywa się parametrami umownymi SI. Spotykane są jeszcze fizyczne parametry umowne (1 Atm, 0°C) i techniczne parametry umowne (1 at, 0°C).

Prawo Avogadra:

Jednakowe objętości różnych gazów doskonałych lub półdoskonałych mających te same temperatury i ciśnienia zawierają jednakowe liczby cząstek.



Rys. 5.1. Prawo Avogadra

Ponieważ 1 kmol dowolnego gazu (doskonałego lub półdoskonałego) zawiera tę samą liczbę drobin, wnioskujemy z prawa Avogadra, że objętość 1 kmol dowolnego gazu ma taką samą wartość, zależną tylko od ciśnienia i temperatury gazu. Dla warunków umownych SI objętość ta wynosi

$$(Mv_u) = \frac{V_u}{n} = 22,71 \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kmol}} \right] \quad (3a)$$

$$\boxed{V_u = n(Mv_u)} \quad (3b)$$

Objętość 1 kmol gazu w dowolnych warunkach umownych można obliczyć z termicznego równania stanu

08.10.2019 15:37:00

$$pV = n(MR)T \quad (4)$$

Po przekształceniu równania (4) i podstawieniu

$$p = p_u; T = T_u; (MR) = 8314,3 J / (kmol \cdot K); n = 1 kmol \quad (5)$$

otrzymujemy

$$V_{1kmol} = \frac{1 \cdot 8314,3 \cdot T_u}{p_u} \quad (6)$$

Wyprowadzenie zależności $m[kg] = n[kmol] \cdot M[kg / kmol]$

$$m[kg] = n[kmol] \cdot N_{kmol}[1 / kmol] \cdot m_{wz}[kg] \cdot M \quad (7)$$

m – ilość substancji w kg

n – ilość substancji w $kmol$

N_{kmol} – liczba cząsteczek w 1 $kmol$ substancji

m_{wz} – ilość substancji we wzorcu, czyli w 1/12 atomu nuklidu węgla C^{12}

$m_{wz} \cdot M$ – ilość substancji w jednej cząsteczce

Równanie (7) dla 1 kmola nuklidu węgla C^{12}

$$12kg = 1 \cdot N_{kmol} \cdot m_{wz} \cdot 12 \quad (8)$$

Z (8) wynika, że

$$N_{kmol} \cdot m_{wz} = 1 \quad (9)$$

Po podstawieniu (9) do (7) dostajemy

$$m[kg] = n[kmol] \cdot M[kg / kmol] \quad (10)$$

M – masa molowa w $kg/kmol$, która jest przelicznikiem jednostek równym liczbowo masie cząsteczkowej (lub atomowej);

Zasada zachowania ilości substancji

Dla procesów fizycznych zasadę zachowania ilości substancji można przedstawić za pomocą równania

$$n_d = \Delta n_u + n_w \quad [kmol] \quad (11)$$

gdzie:

Δn_u – przyrost ilości substancji w układzie

n_d – ilość substancji doprowadzonej do układu

n_w – ilość substancji wyprowadzonej z układu

Z równania (11) otrzymujemy

$$\Delta n_u = n_d - n_w \quad (11a)$$

Przyrost ilości substancji w układzie definiowany jest jako różnica pomiędzy ilością substancji na końcu przemiany a ilością substancji na początku przemiany.

$$\Delta n_u = n_{konc} - n_{pocz} \quad (11b)$$

W przypadku układu zamkniętego jest

$$n_d = n_w = 0 \quad (12)$$

stąd

$$\Delta n_u = 0 \quad (13)$$

a równanie (11) upraszcza się do postaci

$$n_1 = n_2 = \dots = n_k \quad (14)$$

gdzie wskaźniki przy n oznaczają kolejne stany substancji. Z równania (14) wynika, że w procesie fizycznym układu zamkniętego liczba drobin nie zmienia się. Dla innych jednostek ilości substancji równanie (11) przyjmuje odpowiednio postacie

$$m_d = \Delta m_u + m_w \quad [kg] \quad (15)$$

$$V_{ud} = \Delta V_{uu} + V_{uw} \quad [um^3] \quad (16)$$

Energia

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

$$E_u = E_k + E_p + U \quad (17)$$

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

Do wykonania typowych obliczeń technicznych z reguły wystarcza znajomość przyrostów energii podczas przemian termodynamicznych, a nie całkowitej energii układu, określonej z uwzględnieniem wszystkich wyżej wymienionych składników. Dlatego też 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 termodynamice technicznej istotna jest ta część energii wewnętrznej układu, której zmiana związana jest ze zmianą jego temperatury.

Ciepło i praca mechaniczna

Ciepło i praca są sposobami *przekazywania*, a nie *rodzajami* energii. W odróżnieniu od energii, ciepło i praca nie są parametrami stanu, tzn. że przy przejściu układu termodynamicznego od stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2 ilość pracy wykonanej przez układ lub nad układem oraz ilość wymienionego ciepła zależą od przebiegu przemiany 1-2. Ponieważ energia jest parametrem stanu, jej przyrost w przemianie 1-2 jest niezależny od drogi przemiany, tzn. dla dowolnej przemiany zrealizowanej pomiędzy stanami 1 i 2 przyrost energii układu jest taki sam.

Jeżeli jedyną przyczyną przepływu pewnej ilości energii pomiędzy układem a otoczeniem jest różnica temperatur, to tę energię nazywamy *energiją przekazaną na sposób ciepła* lub w skrócie *ciepłem*.

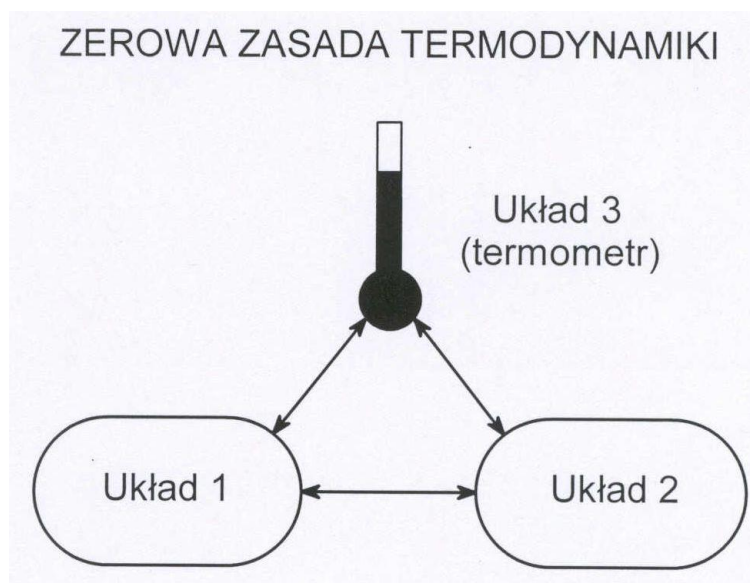
Natomiast, jeżeli całkowity skutek przepływu pewnej ilości energii pomiędzy układem a otoczeniem może być sprowadzony do pionowego przemieszczenia jakiegoś ciężaru, to tę ilość energii nazywamy *energiją przekazaną na sposób pracy mechanicznej* lub skrótowo *pracą mechaniczną*.

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.

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



08.10.2019 15:37:00