

# Contents

<b>1 Organizacyjnie</b>	<b>1</b>
1.1 Literatura . . . . .	1
<b>2 Termodynamika</b>	<b>1</b>
2.1 Zerowa zasada termodynamiki . . . . .	2
2.2 Pierwsza zasada termodynamiki . . . . .	2
2.3 Formy Pfaffa . . . . .	3
2.4 Procesy kwazistatyczne . . . . .	3
2.5 Zmiana objętości w naczyniu z płynem . . . . .	3
2.6 Magnetyki . . . . .	4
2.7 Matematycznie formy Pfaffa . . . . .	4
2.8 Druga zasada termodynamiki w duchu neo-gibbsowskim . . . . .	4
2.9 Temperatura termodynamiczna $T$ . . . . .	5
2.9.1 Związek podstawowy reprezentacji energii wewnętrznej . . . . .	5
2.9.2 Związek podstawowy reprezentacji entropii . . . . .	6
2.10 Trzecia Zasada Termodynamiki . . . . .	6
2.10.1 Wersja W. Nernsta . . . . .	6
2.10.2 Wersja M. Plancka . . . . .	6

## 1 Organizacyjnie

- 2 kolokwia po 15 punktów
- zadanie domowe po punkcie, razem 15
- egzamin pisemny pozwala potencjalnie uzupełnić punkty
- dalej egzamin ustny
- “dobrze jest mieć (na ustnym) 45 punktów, polecam państwu, wtedy nasza rozmowa staje się coraz przyjemniejsza”

Konsultacje - pokój 527 czwartki 14:00-15:30

### 1.1 Literatura

1. Nieśmiertelny Landau Lifszyc, Fizyka Statystyczna
2. Nieśmiertelny Huang - Statistical Mechanics
3. M. Kardar, dwa tomy, I + II, będzie w tytule coś statystycznego na pewno
4. F. Schwabl
5. R. Pathna
6. Callen - termodynamika

## 2 Termodynamika

Makroskopowy opis makroskopowych obiektów makroskopowymi parametrami w *stanach równowagi*

- $d/dt = 0$
- brak systematycznych przepływów

Z doświadczeń wiemy, że do stanów równowagi wystarczy kilka makroskopowych parametrów.

Dla *prostych* (jednorodnych, izotropowych, bez własności elektrycznych i magnetycznych, bez reakcji) układów termodynamicznych wystarczą:

- Energia wewnętrzna  $U$

- Objętość  $V$
- Liczba cząstek danego składnika  $N_i$

Mamy układ, który oddziałuje przez **ścianki** wyodrębniające go ze świata i ustalające, jakie oddziaływania są dozwolone.

- Dla oddziaływań materialnych mamy ścianki
  - przepuszczalne (układ otwarty)
  - półprzepuszczalne (w przypadku wielu składników, przepuszczają niektóre)
  - nieprzepuszczalne (układ zamknięty - na tych się skupimy - stała ilość materii w układzie)
- Dla oddziaływań mechanicznych (układ wymienia energię z otoczeniem przez **mierzalną** pracę mechaniczną)
  - Jakbyśmy mieli np. dipole magnetyczne, praca byłaby też przy magnetyzacji składników - zakładamy że jest kontrolowalna
  - Na razie założymy, że uwzględniamy jedynie zmianę objętości
- Dla oddziaływań termicznych mamy ścianki
  - adiabatyczne - dające jedynie oddziaływania mechaniczne
  - diatermiczne - przepuszczające jakieś "ciepło"

## 2.1 Zerowa zasada termodynamiki

**Wzajemna równowaga termiczna** - jeśli z termodynamicznie równowagowych ciał (A, B, C) (A, B) są w równowadze i (B, C) są w równowadze przy oddziaływaniu przez nieruchomą, nieprzepuszczalną, **diatermiczną** ściankę, to (A, C) też są - *przechodniość relacji*.

Istnieje więc równoważność między wszystkimi ciałami w równowadze (należą do wspólnej "klasy abstrakcji"?)  
- więc można przyporządkować skalar - temperaturę empiryczną.

## 2.2 Pierwsza zasada termodynamiki

"Zasada zachowania energii dla układów termodynamicznych" - ale nie wiemy czym jest ciepło i energia wewnętrzna, więc definiujemy ją tak:

- mamy układ polegający przemianie od stanu równowagi  $A \rightarrow B$ .
- Ścianki są adiabatyczne.

Praca mechaniczna  $W_{A,B}^{adiabatyczne}$  zależy *tylko* od stanów  $A, B$ . Ale jeśli po drodze wstawimy stan  $P$ :

$$A \rightarrow P \rightarrow B$$

to

$$W_{A,B}^{ad} = W_{A,P}^{ad} + W_{P,B}^{ad}$$

Więc istnieje **funkcja stanu**  $U$  (**energia wewnętrzna**) zależna od parametrów i definiująca stan układu przez

$$W_{A,P}^{ad} = U_P - U_A$$

A teraz usuwamy założenie o adiabatyczności, układ idzie  $a \rightarrow b$  po jakiejś niekoniecznie adiabatycznej drodze z mierzalnym  $W_{a,b}$  - ale możemy też przejść po tej adiabatycznej z  $W_{a,b}^{ad} = U_b - U_a = \Delta U$ . Stąd definiujemy **ciepło**  $Q_{a,b} = W_{a,b}^{ad} - W_{a,b} = \delta U - W_{a,b}$  poprzez różnicę prac między dwoma drogami.

$$\Delta U = U_b - U_a = Q_{a,b} + W_{a,b}$$

Z własności z prac dla przejść adiabatycznych wywnioskujemy istnienie energii wewnętrznej, a z rozluźnienia warunku na przejścia adiabatyczne - ciepło.

## 2.3 Formy Pfaffa

Dla małych przejść

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Gdzie  $\delta Q$ ,  $\delta W$  to formy Pfaffa - nie są różniczkami zupełnymi bo zależy od drogi, w przeciwieństwie do  $dU$ .

## 2.4 Procesy kwazistatyczne

Układ przechodzi  $a \rightarrow b$  przez ciąg stanów równowagi. Hong-Kong przed i po tajfunie nie przechodzi przez ciąg stanów równowagi, więc to jest mocne ograniczenie.

Tak naprawdę to jest definicja procesu *pseudostatycznego*.

Nie chcę tu państwa zamęczać, ale... Chwila udręki...

Kwazistatyczny jest taki, gdzie praca wykonywana nad układem jest wykonywana tylko przez siły zachowujące układ w stanie równowagi.

Przykład - naczynie z wodą i z wiatraczkiem, którym to wiatraczkiem kręcimy zewnątrz (wykonując pracę mechaniczną). Proces jest pseudostatyczny, bo działamy wbrew siłom tarcia, które nie utrzymują stanu w równowadze! Raczej sprowadzają go do niej.

## 2.5 Zmiana objętości w naczyniu z płynem

Żeby proces był kwazistatyczny, ciśnienie musi być w nim identyczne jak ciśnienie zewnętrzne.

Ale tak naprawdę nie mamy

$$\delta W \neq -pdV$$

, ale

$$\delta W = -p^{zew} dV$$

- siła razy przesunięcie. I wtedy dopiero z przyrównania ciśnień wychodzi

$$-pdV$$

i to by była forma Pfaffa, nie ogólna forma różniczkowa. Wstawiając tam bezpośrednio  $p^{zew}$  mamy zależność stanu układu z wszechświatem.

I wtedy dopiero mamy znane

$$dU = \delta Q - p dV$$

$p^{zew}$  zależy od zmiennych innych niż stan układu, ale na przykład humor ściskacza.

Tak naprawdę powinniśmy pisać na ogólne formy różniczkowe zależące od reszty świata

$$dW = -p^{zew} (nie tylko parametry układu)$$

W ten sposób mamy formę Pfaffa:

$$\delta W = -p(\text{tylko od parametrów układu})$$

## 2.6 Magnetyki

Dla magnetycznych właściwości mamy całkowity dipolowy moment układu  $\vec{M}$ , a zmiana właściwości układu związana z nim to

$$DW_{mag} = \vec{B} \cdot \vec{M}$$

gdzie  $B$  to indukcja zewnętrznego pola magnetycznego, i trzeba by napisać  $DW_{mag}$ . Jakbyśmy wyrazili  $\vec{B}$  przez parametry układu (może temperaturę),

Dla właściwości elektrycznych

$$DW_{el} = \vec{E} \cdot \vec{P}$$

## 2.7 Matematycznie formy Pfaffa

Niech  $x_1, \dots, x_n$  - parametry określające stan układu. Wtedy forma Pfaffa to

$$\sum_{i=1}^n X_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$$

## 2.8 Druga zasada termodynamiki w duchu neo-gibbsowskim

Istnienie entropii  $S = S(U, V, N)$ , co do której postulujemy:

Entropia przybiera wartość maksymalną w stanach równowagowych.

Weźmy układ izolowany złożony z dwóch podukładów. Stan równowagowy zdefiniowany przez ścianki.

Teraz uwalniamy *więzy* - pozwalamy ściance wewnętrznej się ruszać, umożliwiamy przepływ ciepła... - wtedy układ dąży do nowego stanu równowagi. Jakiego? Na to odpowiada drugi postulat:

Stan równowagi osiągnięty pod nieobecność więzów maksymalizuje entropię na zbiorze stanów równowagi z więzami (dotyczy układu izolowanego).

1. Układ z więzami. Stan równowagi.
2. Zwalniamy więzy.
3. Pytamy jaki jest stan równowagi teraz?
4. Nowy stan równowagi odpowiada maksymalnej entropii wybranej na wszystkich możliwych stanach równowagi z więzami. Znajdujemy maksimum entropii, i to nam daje parametry  $(U, V, N)$  stanu układu.

Postulujemy też, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0$$

Postulujemy też addytywność entropii - entropia sumy układów jest równa sumie entropii poszczególnych podukładów.

## 2.9 Temperatura termodynamiczna T

W wielu wzorach w tym fragmencie  $N$ -ek powinno być wiele.

Bierzemy  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N \neq N_i} dN_i$$

Bierzemy też

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N \neq N_i} dN_i$$

To są parametry ekstensywne. Definiujemy parametry intensywne:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \\ p &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V} \end{aligned}$$

Więc możemy napisać

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

W układzie zamkniętym

$$dN_i = 0$$

więc

$$dU = TdS - pdV$$

Z drugiej strony w procesie kwazistatycznym

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

Więc

$$\delta Q = TdS$$

Zatem

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

jest różniczką zupełną i funkcją stanu.

*“Energia wszechświata jest stała; entropia wszechświata osiąga maksimum”* - Clausius z Koszalina, twórca entropii (lubimy go za to)

### 2.9.1 Związek podstawowy reprezentacji energii wewnętrznej

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, N) \\ dU &= TdS - pdV + \mu dN \end{aligned}$$

Możemy też napisać...

### 2.9.2 Związek podstawowy reprezentacji entropii

*Od autora notatek: przechodzę na notację z indeksami bo mam dość - indeks oznacza różniczkowanie, po czym nie różniczkujemy to ustalone.*

$$S = S(U, V, N)$$

$$dS = S_U dU + S_V dV + S_N dN$$

$$S_V = -U_V/U_S = P/T$$

$$S_N = -U_N/U_S = -\mu/T$$

Warto pamiętać:

W wersji z entropią  $dS$  parametry intensywne są funkcjami parametrów ekstensywnych, w wersji z  $dU$  odwrotnie

### 2.10 Trzecia Zasada Termodynamiki

Obowiązuje gdy  $T \rightarrow 0$ .

#### 2.10.1 Wersja W. Nernsta

Jeśli mamy entropię (funkcję  $T$  i jakichś parametrów, które oznaczamy  $X$ )

$$T = \text{const}, X_1 \rightarrow X_2 : \lim_{T \rightarrow 0} [S(T, X_2) - S(T, X_1)] = 0$$

#### 2.10.2 Wersja M. Plancka

Jeśli mamy entropię (funkcję  $T$  i jakichś parametrów), to granica tych parametrów  $T \rightarrow 0$  jest stała (on zaproponował zero, ale w kondensatach... chyba nie).