

Contents

1 Organizacyjnie	1
1.1 Literatura	1
2 Termodynamika	1
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 neoGibbsowskim	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 δQ , δW 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 udreki...

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 np. humor ściskacza.

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

$$dW = -p^{zew}(\text{nietylko parametry układu})$$

a w ten sposób mamy formę Pfaffa:

$$dW = -p(\text{tylko parametrów układu})$$

2.6 Magnetyki

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

$$dW_{mag} = \vec{B} \cdot d\vec{M}$$

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

$$dW_{el} = \vec{E} \cdot d\vec{P}$$

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 neoGibbsowskim

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 max. 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:

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

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V}$$

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

$$\delta Q = TdS$$

\$ \delta Q / T = dS \$ 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

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

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Możemy też napisać...

2.9.2 Związek podstawowy reprezentacji entropii

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

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

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

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

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

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). Mamy proces przy stałym T, układ przechodzi od stanu X_1 do X_2 . Wtedy

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

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).