

Fizyka Statystyczna i Termodynamika  
Opracowanie zagadnień do egzaminu

Katarzyna Kosek  
Patryk Bojarski

25 maja 2017

# 1 Wykład 1

## Literatura:

- *Termodynamika dla chemików i fizyków* R. Hołyst
- *Termodynamika fenomenologiczna* J. Werle
- *Fizyka statystyczna* A. Zagórski
- *Wykłady z mechaniki statystycznej* R. Feynmann

**Wielkości ekstensywne:** są proporcjonalne do wielkości układu:  $S(u) = S(u_1) + S(u_2)$ . Przykłady: masa, energia, pęd, moment pędu, liczba cząstek

**Wielkości intensywne:** są niezależne od wielkości układu, przykłady: prędkość, gęstość, przyspieszenie, potencjał chemiczny, temperatura

## Zmienne:

- układu
- procesu (np. ciepło, praca)

**Proces termodynamiczny:** quasi-statyczny układ przechodzi przez ciąg stanów równowagi

**Proces odwracalny:** taki proces, że jeżeli odwrócimy zmianę warunków zewnętrznych to układ wróci do poprzedniego stanu.

## Układ termodynamiczny:

- izolowany:  $\Delta E = 0, \Delta N = 0$
- zamknięty:  $\Delta N = 0$
- otwarty

## Zasady termodynamiki

**0** Dla każdego układu termodynamicznego w stanie równowagi istnieje intensywna funkcja stanu  $\theta$  zwana **temperaturą**, taka że jeżeli jest:

- w równowadze z II
- w równowadze z III

to I jest w równowadze z III - przechodniość stanów nierównowagowych termodynamicznych:  $\theta_2 > \theta_1$ .

1 Dla każdego układu termodynamicznego istnieje ekstensywna wielkość zwana **energiją wewnętrzną**  $U$  będącą sumą wszystkich typów energii w układzie. Ponadto w układach izolowanych  $U = const$ .

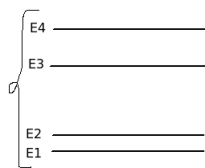
$$\delta E = \sum_i X_i d\tilde{x}_i$$

Gdzie  $X_i$  to zmienna intensywna a  $\tilde{x}_i$  to zmienna ekstensywna.  $U$  można zmienić poprzez:

- dostarczenie (odebranie) ciepła  $dQ$  xt
- $dW > 0$ ,  $dW < 0$  - praca wykonywana przez układ
- $dZ$  - przepływ materii

## 2 Wykład 2

2 Istnieje intensywna zmienna zwana temperaturą bezwzględną  $T > 0$ , oraz ekstensywna zmienna  $S$  zwana **entropią**  $TdS = dQ$ . Entropia układu izolowanego nigdy nie maleje i w stanie równowagi osiąga maksimum zależne od warunków brzegowych



Rysunek 1: Poziomy energetyczne

$$p \exp[-\beta \varepsilon_k]$$

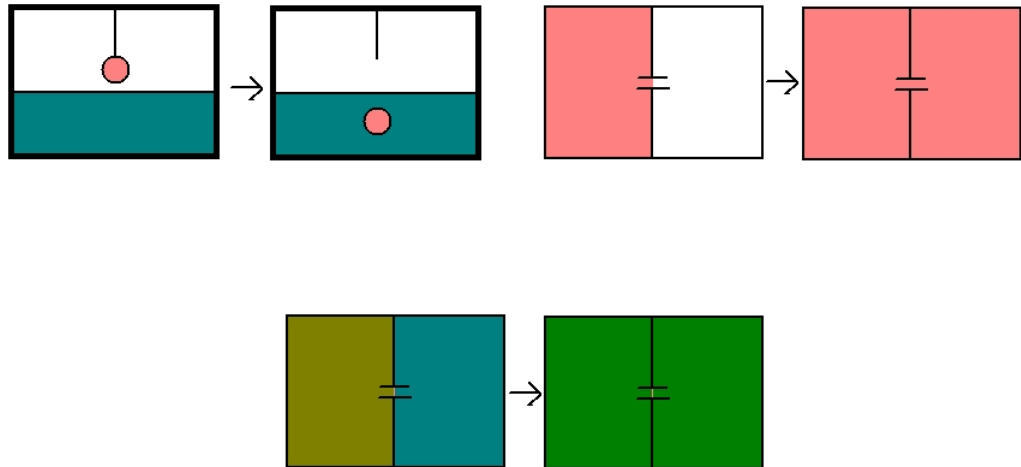
To jest prawdopodobieństwo a

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

to czynnik Boltzmanowski.

$$dS = dS_e + dS_i$$

To znaczy entropia jest równa  $dS_e = \frac{dQ}{T}$  i  $dS_i$  - entropii tworzenia w układzie (i - internal, e - external). Dla powyższych procesów nieodwracalnych  $dS_i > 0$ .  $dS_i = 0$



Rysunek 2: Entropia mieszania

Entropia dla dwóch układów wymieniających ciepło ale nie temperaturę:

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}$$

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2}$$

$$0 < dQ_1 = -dQ_2$$

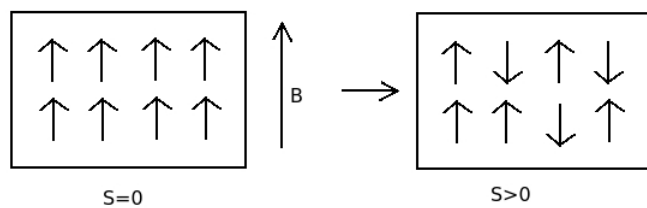
$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = dQ_2 \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

Wiele nieodwracalnych procesów odpowiada za dojście do stanu równowagi.

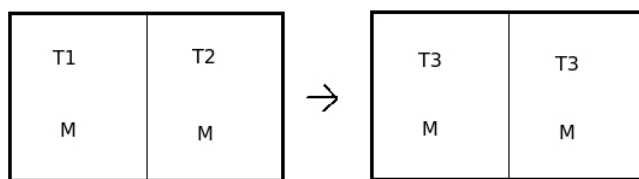
$$dS = dS_e + dS_i$$

$$S = k_b \ln(\Omega)$$

$\Omega$  - liczba mikrostanów



Rysunek 3: Chłodzenie magnetyczne



Rysunek 4: Entropia w układzie bez mieszania materii

### Transformacja Legendre'a

$$g(f'(x)) = f(f'(x)) - xf'(x)$$

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

$$dU = TdS - pdV$$

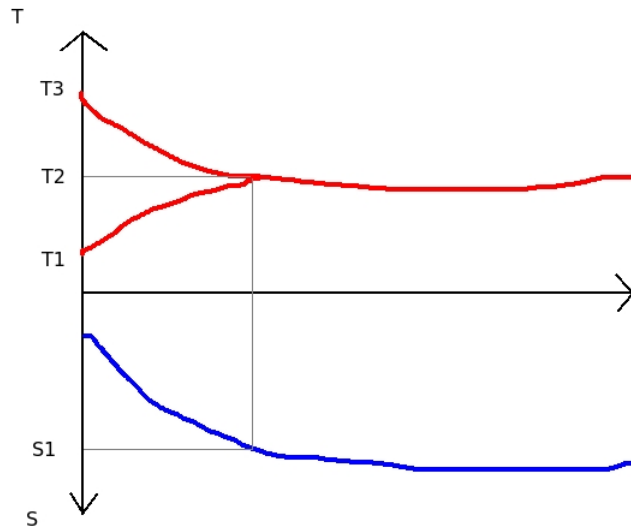
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$$

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

$$\frac{\partial^2 U}{\partial U \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}$$

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



Rysunek 5: Dojście do stanu równowagi

**F** - energia swobodna Helmholtza

$$dF = d(U - S \frac{\partial U}{\partial S}) = d(U - ST) = TdS - pdV + \mu dN - (TdS + SdT) = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$(\frac{dF}{dT})_{V,N} = -S$$

Pochodna jest przy stałych V i N, bo w drugim członie równania na dF jest tak samo.

$$H(S, P, N) = U(S, V(p), N) - U(\frac{\partial U}{\partial V})_{S,N} = U(S, V(p), N) + pV$$

**H** - entalpia

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$(\frac{\partial H}{\partial S})_{p,N} = T$$

$$(\frac{\partial H}{\partial p})_{S,N} = V$$

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

To wyżej to relacja Maxwella.

$$G(T, P, N) = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = U - TS + pV$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$G = \mu N$$

To wyżej - **prawo Gibbsa - Duhlema**

**G** - entalpia swobodna.

### 3 Wykład 3

$$U_2(S, V, N) = \lambda U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

$$\left.\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=1} = TS - pV + \mu N = U(S, V, N)$$

$$U = TS + pV = \mu N \Rightarrow G = \mu N$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

**Zasada pracy maksymalnej** Układ wykonuje pracę kosztem swojego odpowiedniego potencjału termodynamicznego. Praca jest maksymalna dla procesów odwracalnych (tutaj  $N=\text{const}$ ,  $dN = 0$ , układ zamknięty).

$$dY = dQ + dW$$

I zasada termodynamiki

$$dS = dS^e + dS^i = \frac{dQ}{T} + dS^i \geq 0$$

Równanie ciągłości entropii

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Powyższa równość zachodzi dla  $dS^i = 0$ , czyli dla procesów odwracalnych.

$$TdS \geq dQ$$

Wykorzystując powyższą nierówność i I zasadę termodynamiki:

$$dU \leq dW + TdS$$

**dW** - praca wykonywana nad układem.

$$dU \leq d\widetilde{W} + TdS$$

$d\widetilde{W} = -dW$  - praca wykonywana przez układ

$$d\widetilde{W} \leq TdS - dU$$

gdy  $dS = 0$ , to  $d\widetilde{W} \leq -dU$

**Wniosek:** przy **S=const** praca wykonywana jest kosztem **energii wewnętrznej**

$$F = U - TS$$

Energia swobodna Helmholtza.

$$dF = dU - TdS - SdT = dQ + dW - TdS - SdT$$

Wykorzystując nierówność  $dS \geq \frac{dQ}{T}$  i  $d\widetilde{W} = -dW$

$$dF \leq TdS - d\widetilde{W} - TdS - SdT$$

$$dF \leq -d\widetilde{W} - SdT$$

$$d\widetilde{W} \leq -dF - SdT$$

gdy  $dT = 0$ , to  $d\widetilde{W} \leq -dF$

**Wniosek:** przy **T=const** (proces izotermiczny) praca wykonywana jest kosztem **energii swobodnej Helmholtza**.

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ + dW + pdV + Vdp$$

Wykorzystując nierówność  $dS \geq \frac{dQ}{T}$  i  $d\widetilde{W} = -dW$

$$dH \leq TdS - d\widetilde{W} + pdV + Vdp$$

gdzie  $pdV$  to praca objętościowa  $d\widetilde{W}_V$

$$(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leq -dH + TdS + Vdp$$

gdy  $S = 0$  i  $dp = 0$ , to  $(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leq -dH$

**Wniosek:** przy **S=const** i **p=const** praca **nieobjętościowa** wykonywana jest kosztem **entalpii**.

$$G = U - TS + pV$$

Powyżej: entalpia swobodna.

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dQ + dW - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

Wykorzystując nierówność  $dS \geq \frac{dQ}{T}$  i  $d\widetilde{W} = -dW$

$$dG \leq TdS - d\widetilde{W} - SdT + pdV + Vdp$$



gdzie  $pdV$  to praca objętościowa  $d\widetilde{W}_V$

$$(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leq -dG - SdT + Vdp$$

gdzie  $dT = 0$  i  $dp = 0$ , to

$$(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leq -dG$$

**Zasada równowagi termodynamicznej** W odpowiednich warunkach narzuconych przez otoczenie, minimum przyjmuje odpowiedni potencjał termodynamiczny.

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

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

Korzystając z  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

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

Przy  $dS = 0$  ( $S = \text{const}$ ),  $dV = 0$  ( $V = \text{const}$ ),  $dN = 0$  ( $N = \text{const}$ ):

$$dU \leq 0 \Rightarrow U = U_{\min}$$

$$F = F(T, V, N)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = dQ - pdV - TdS - SdT + \mu dN$$

Korzystając z  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

$$dF \leq TdS - pdV - TdS - SdT + \mu dN = -pdV - SdT + \mu dN$$

Przy  $dV = 0$  (**V=const**),  $dT = 0$  (**T=const**),  $dN = 0$  (**N=const**):

$$dF \leq 0 \Rightarrow F = F_{\min}$$

$$F = U - TS$$

gdzie  $T = 0$  to  $F_{\min} = U_{\min}$

$$H = H(S, p, N)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ - pdV + \mu dN + pdV + Vdp$$

Korzystając z  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dN$$

Przy  $dS = 0$ , (**S=const**),  $dp = 0$  (**p=const**),  $dN = 0$  (**N=const**):

$$dH \leq 0 \Rightarrow H = H_{\min}$$

$H = U + pV$  gdy  $p = 0$  to  $H_{\min} = U_{\min}$

$$G = G(T, p, N)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dQ - pdV + \mu dN - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

Korzystając z  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

$$dG \leq TdS = \mu dN - TdS - SdT + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Przy  $dT = 0$ , (**T=const**),  $dp = 0$  (**p=const**),  $dN = 0$  (**N=const**):

$$dG \leq 0 \Rightarrow G = G_{min}$$

$$G = U - TS + pV, \text{ gdy } T, p = 0 \text{ to } G_{min} = U_{min}$$

$$dU = dW + dQ$$

(przy N=const)

$$dU = -pdV + dQ$$

$$dU = dQ$$

(przy V=const - przemiana izochoryczna)

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right) = C_v$$

$$H = U + pV$$

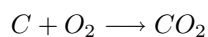
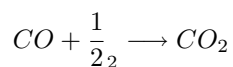
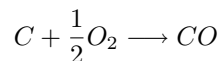
$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ + Vdp$$

$$dH = dQ$$

(p=const, przemiana izobaryczna)

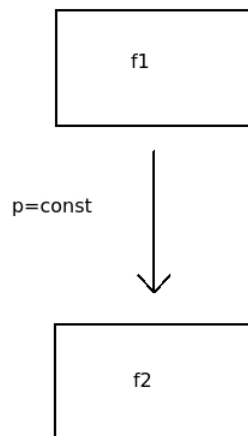
$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p \Rightarrow \int_{Q_k}^{Q_p} dQ = \int_{H_p}^{H_k} dH \Rightarrow Q_k - Q_p = H_k - H_p$$

Entalpia jest funkcją stanu więc  $H_k$  i  $H_p$  nie zależą od drogi  $\Rightarrow Q_k$  i  $Q_p$  również nie zależą od drogi.



$$Q_S^{(1)} + Q_S^{(2)} = Q_S^{(3)}$$

Powyżej: **prawo Hessa**.



Rysunek 6: Prawo Kirchhoffa

## 4 Wykład 4

**Prawo Kirchhoffa** Rozpatrzmy spalanie, topnienie, wrzenie bądź sublimację:

$$Q = H_2 - H_1$$

Powyżej: ciepło przemiany fazowej.

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p$  - ciepło właściwe w fazie 1

$\left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p$  - ciepło właściwe w fazie 2

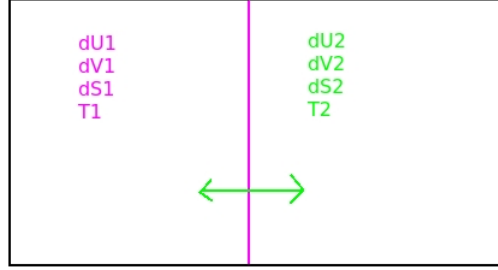
Ciepło parowania wody w temperaturze  $100^0C$ , pod ciśnieniem 1013hPa wynosi  $Q^p = 2253 \frac{J}{g}$ , ciepło właściwe pary wynosi  $C_p^c = 4,187 \frac{J}{gK}$ , a ciepło właściwe cieczy wynosi  $C_p^c = 4,18 \frac{J}{gK}$ . Ile będzie wynosiło ciepło parowania w  $80^0C$ ?

**Stabilność układów termodynamicznych**

$$dS = dS_1 + dS_2$$

$$V = V_1 + V_2 \Rightarrow dV_1 = -dV_2$$

$$U = U_1 + U_2 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$



Rysunek 7: Stabilność układów termodynamicznych

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0$$

Powyższe równanie wynika z  $dQ = TdS$

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0 \Rightarrow dS_1(T_1 - T_2) = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (1)$$

Rozwijamy  $dS$  w szereg Taylora względem zmiennych  $dV$  i  $dU$ :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)dU_1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2}\right)dU_1^2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1}dV_1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2}\right)(dV_1)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1 \partial V_1}\right)dU_1 dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2}dU_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}\right)dU_2^2 \quad (2)$$

$$dS \leq 0 \quad (3)$$

Przyjmujemy że dla  $dV_1$  i  $dV_2$  jest równe zero:  $V_1, V_2 = \text{const}$

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)dU_1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2}\right)dU_1^2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)dU_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}\right)dU_2^2 \leq 0 \quad (4)$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1}\right)dU_1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_1^2}\right)dU_1^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_2^2}\right)dU_2^2 \quad (5)$$

Tu jest jakieś równanie którego nie mogę rozczytać.  
Wykorzystując (1):

$$dS = \frac{1}{2}\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_1}(dU_1)^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_2}(dU_2)^2 \leq 0 \quad (6)$$

Dla obu przypadków  $(T_1, U_1), (T_2, U_2)$  otrzymujemy:

$$\frac{\partial}{\partial u}(\frac{1}{T}) = \frac{-1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} \quad (7)$$

$$\frac{\frac{1}{T}}{\frac{\partial U}{\partial U}} = \frac{\frac{\partial T}{\partial U}}{T^2} \leq 0 * T^2 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial U} \geq 0 \Rightarrow \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial U}} \geq 0 \quad (8)$$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V \geq 0 \Rightarrow C_V \geq 0 \quad (9)$$

Licząc pierwsze wyrazy szeregu Taylora dla  $dS$  ze zmiennymi  $dV$  i  $dU$  oraz podstawiając poprzednio policzone zależności otrzymano:

$$dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 + dV_1[(\frac{\partial S_1}{\partial V_1})_{U_1} - (\frac{\partial S_2}{\partial V_1})_{U_2}] \leq 0 \quad (10)$$

i

$$(\frac{\partial S}{\partial U})_U = \frac{p}{T} \quad (11)$$

$$dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 + (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})dV_1 \quad (12)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = dU \cdot \frac{1}{T} + dV \cdot \frac{p}{T} \quad (13)$$

Z czego wynika:

$$p_1 = p_2 \quad (14)$$

Przyjmujemy że  $dU_1$  i  $dU_2$  jest równe zeru.

$$dS = (\frac{\partial S_1}{\partial V_1})dV_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + (\frac{\partial S_2}{\partial V_2})dV_2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2})(dV_2)^2 \leq 0 \quad (15)$$

$$dS = (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})dV_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2})(dV_2)^2 \leq 0 \quad (16)$$

Wykorzystując równania 1 i 14 otrzymano:

$$dS = \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2})(dV_2)^2 \quad (17)$$

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U = (\frac{\partial(\frac{p}{T})}{\partial V})_E \leq 0 \quad (18)$$

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \quad (19)$$

$$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{nR}{V}))_U = -\frac{nR}{V^2} \leq 0 \Rightarrow nR \geq 0 \quad (20)$$

Wykorzystajmy teraz sytuację, w której ani  $dV$ , ani  $dU$  nie jest równe zero. Do tego wykorzystamy funkcję kwadratową, a za zmienne przyjmujemy  $dV$  i  $dU$ .

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(dU)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(dV)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)dU dV \leq 0 \quad (21)$$

$$ax^2 + by^2 + cxy \leq 0 \quad (22)$$

$$a \leq 0 \quad (23)$$

$$b \leq 0 \quad (24)$$

$$\Delta_x = c^2 y^2 - 4aby^2 < 0 \Rightarrow c^2 - 4ab < 0 \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) - 4 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) < 0 \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial V}\right)^2 < \frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U} \cdot \frac{\partial(\frac{p}{T})}{\partial V} \quad (27)$$

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{array} \right| \geq 0 \quad (28)$$

## 5 Wykład 5

$$U(S, V, N) = U_{min} \quad (29)$$

$$F(T, V, N) = F_{min} \quad (30)$$

$$H(S, p, N) = H_{min} \quad (31)$$

$$G(T, p, N) = G_{min} \quad (32)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0 \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \geq 0 \quad (34)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \geq 0 \quad (35)$$

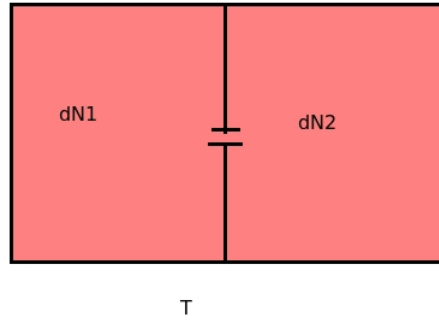
Gdyż druga pochodna dodatnia przy minimum funkcji (analiza matematyczna)

$$dN_1 = -dN_2 \quad (36)$$

$$dF = dF_1 + dF_2 = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_1}{\partial N_1^2} (dN_1)^2 + \frac{\partial F_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2^2} (dN_2)^2 \quad (37)$$

$$dF \geq 0 \quad (38)$$

$$dF = \mu_1 dN_1 - \mu_2 dN_2 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 \quad (39)$$



Rysunek 8: Energia swobodna a liczba cząstek przy stałej temperaturze

Gdyż pierwszy człon rozwinięcia Taylora musi się zerować

$$\mu = \mu(T, p, \frac{N}{V}) = \mu(T, p, P) \quad (40)$$

$$G = \mu N \quad (41)$$

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \mu \quad (42)$$

**Reguła Gibbsa** Reakcje chemiczne:



Stała postępu reakcji ( $\lambda$  - stała ekstensywna) - liczba wszystkich elementów procesów w skali molekularnej

$$dN_{H_2} = -2d\lambda, dN_{O_2} = -d\lambda, dN_{H_2O} = +2d\lambda \quad (44)$$

$$dG = dG_{H_2} + dG_{O_2} + dG_{H_2O} = \mu_{H_2}dN_{H_2} + \mu_{O_2}dN_{O_2} + \mu_{H_2O}dN_{H_2O} = (-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O})d\lambda \quad (45)$$

$$dG \geq 0 \quad (46)$$

jeżeli G jest w stanie równowagi (przyjmuje minimum).

Warunkiem równowagi chemicznej jest:

$$-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0 \quad (47)$$

Potencjał chemiczny zmienia się podczas reakcji. **R** - liczba reakcji w układzie.

$$\lambda^{(k)}, k = 1, 2, 3, \dots, R \quad (48)$$

$$\partial N_1 = \sum_{k=1}^R v_i^{(k)} d\lambda^{(k)} \quad (49)$$

$v_i^{(k)}$  - współczynnik stechiometryczny związku  $i$  w czasie reakcji  $k$ .

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^I dN_i \mu_i \quad (50)$$

gdzie  $I$  to liczba związków chemicznych

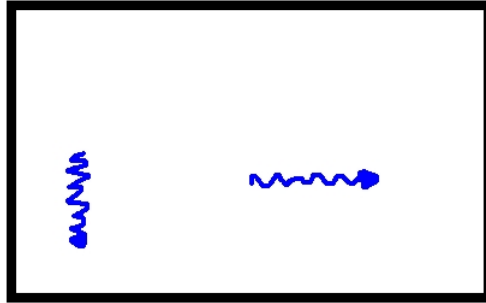
$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^I \left( \sum_{k=1}^R v_i^{(k)} d\lambda^{(k)} \right) \mu_i = Vdp - SdT + \sum_{k=1}^R d\lambda^{(k)} \sum_{i=1}^I \mu_i v_i^{(k)} \geq 0 \quad (51)$$

Druga suma na końcu 51 jest równa zero gdy występuje równowaga chemiczna.

**Dla quasi-cząstek, które rozpadają się bez praw zachowania:**

$$\varepsilon_i = \hbar\nu_i, T \quad (52)$$

Przykłady quasi-cząstek: foton, fonon (kwant pola sprężystości), magneton (kwant uporządkowania magnetycznego).



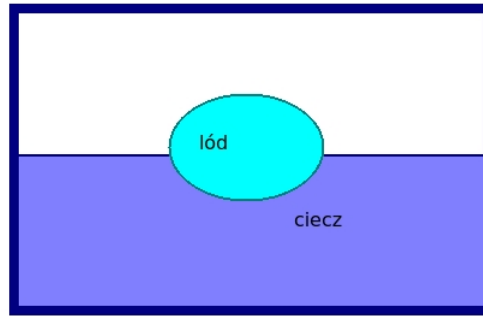
Rysunek 9: Quasi-cząstki

$$0 \leq dG = \sum_i dN_i \mu_i \quad (53)$$



Jeżeli  $dN_i$  jest dowolne, to  $\mu_i = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} G(T, p, N) = \mu N \\ \frac{\partial G}{\partial N} = \mu \\ G = G_{min} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu}{\partial N} \geq 0 \quad (54)$$



Rysunek 10: Termodynamika przejść fazowych

### Termodynamika przejść fazowych

$$\mu_{lod} = \mu_{ciecz} \quad (55)$$

P różnych faz w równowadze.  $P \geq 1$

B różnych związków ( $H_2O, NaCl$ )

$\mu_a^{(b)}$  - potencjał chemiczny związku  $a$  w fazie  $b$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(P)} \\ \vdots \\ \mu_B^{(1)} = \mu_B^{(2)} = \mu_B^{(3)} = \dots = \mu_B^{(P)} \end{array} \right\} \quad (56)$$

$(P-1)\dot{B}$  równań - więzy na potencjały chemiczne Zmienne swobodne(argumenty

$$\mu_a^{(b)} = \mu_a^{(b)}(T, p, p_a^{(b)}, p_{a'}^{(b)}, p_{a''}^{(b)}, \dots)$$

$C_a^{(b)}$  - koncentracja związku  $a$  w fazie  $b$

$$\sum_a C_a^{(b)} = 1 \quad (57)$$

$$Z = 2 + (B - 1) \cdot P \quad (58)$$

Zmienne swobodne

$$f = 2 + (B - 1)P - (P - 1)B = 2 + B - P \quad (59)$$

**Reguła faz Gibbsa**

$$f = 2 + B - P - R \quad (60)$$

dla R reakcji chemicznych.

**Klasyfikacja przejść fazowych:** Przejście fazowe jest n-tego rzędu jeśli w procesie przejścia fazowego wszystkie pochodne potencjału chemicznego G rzędu n-1 są ciągłe, a przynajmniej jedna pochodna rzędu n jest nieciągła.

## 6 Wykład 6

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (61)$$

Jeżeli  $(\frac{\partial G}{\partial T})_{p,N}$  jest nieciągła to S też jest nieciągłe. Entropia kryształu jest mniejsza (skokowo) niż entropia cieczy.

$$S_{cieczy} = S_{kryszta\tau} + \Delta S = \frac{Q_{topnienia}}{T} \quad (62)$$

Jeżeli ciepło przemiany fazowej jest różne od zera to przejście fazowe jest **pierwszego rzędu**.

Jeżeli  $(\frac{\partial G}{\partial p})_{T,N}$  jest nieciągła to V również jest nieciągłe.

Objętość kryształu jest mniejsza (skokowo) niż objętość cieczy.

$$V_{cieczy} = V_{kryszta\tau} + \Delta V \quad (63)$$

Jeżeli różnica objętości podczas przemiany fazowej jest różna od zera to przejście fazowe jest **pierwszego rzędu**. Jeżeli  $(\frac{\partial^2 G}{\partial S^2})_{p,N}$  jest nieciągła to  $\frac{\partial S}{\partial T}$  też jest nieciągła.

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \frac{dS}{dT} = \frac{\frac{dQ}{dT}}{T} = \frac{C_p}{T} \quad (64)$$

Jeżeli  $C_p$  jest różne dla przejść fazowych, to przejście jest to przejście fazowe **drugiego rzędu**.

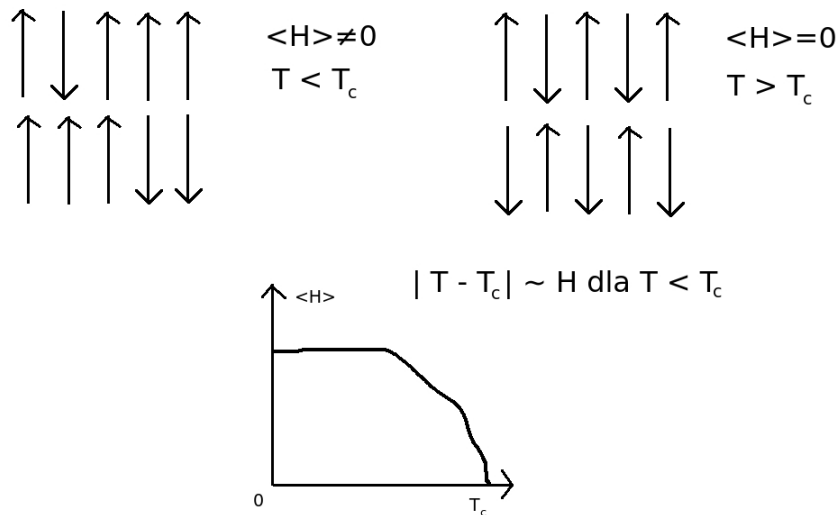
### III zasada termodynamiki

$$S(T \rightarrow 0K) \approx 0 \quad (65)$$

dokładniej:  $S \approx k_B \ln(I)$  i I jest bardzo małe

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (66)$$

$\Omega$  - liczba możliwych mikrostanów. Gdy  $T \rightarrow 0K$ , to  $\langle U \rangle \rightarrow \langle U_{min} \rangle$  (minimum globalne). Krotność degeneracji  $\langle U_{min} \rangle$  odpowiada kilku stanom układu.



Rysunek 11: Przykład dla przejść fazowych - ferromagnetyk

Z III zasady termodynamiki wynika że temperatura  $0K$  nie może zostać osiągnięta za pomocą skończonej liczby cykli termodynamicznych. Ponadto:

$$C_p, C_v \xrightarrow{T_k \rightarrow 0K} 0 \quad (67)$$

**Prawo Clausius'a-Clapeyron'a (dla przejść fazowych pierwszego rodzaju)**

$$d\mu = \frac{-SdT + Vdp}{N} \quad (68)$$

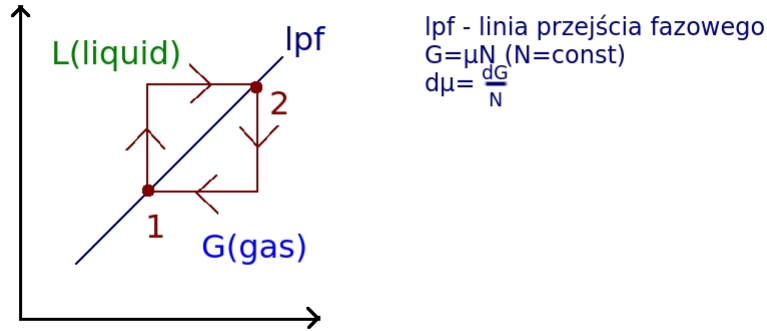
$$\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p) \quad (69)$$

$$d\mu_L = d\mu \quad (70)$$

$$-S_L dT + V_L dp = -S_G dT + V_G dp \quad (71)$$

$$\underbrace{(S_G - S_L)dT}_{\frac{Q_p}{T}} = \underbrace{(V_G - V_L)dp}_{\Delta V} \quad (72)$$

$$\frac{Q_p}{T} dT = \Delta V dp \Rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right)_{cpf} = \frac{Q_p}{\Delta VT} \text{ lpf.} \quad (73)$$



Rysunek 12: Prawo Clausiusa - Clapeyrona

**FIZYKA STATYSTYCZNA** Przestrzeń fazowa  $\Omega$

$$\Omega = \{[\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N]\} \quad (74)$$

Zbiór wektorów  $6N$  - wymiarowych.

$$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow \quad (75)$$

Momenty magnetyczne  $\Omega = \{\underbrace{[1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, -1]}_N\}$ ,  $d\Gamma$  - unormowane elementy przestrzeni fazowej.

$$d\Gamma = \frac{d^3r_1 d^3p_1 \dots d^3r_N d^3p_N}{N! \cdot \hbar^{3N}} \quad (76)$$

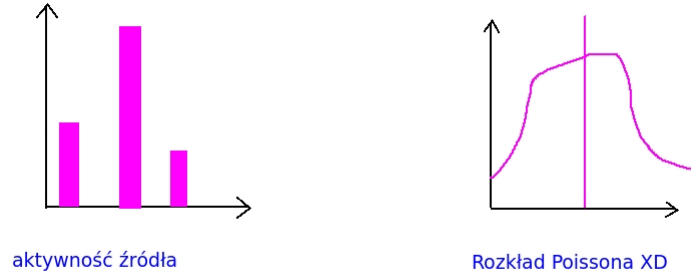
Wielkości makroskopowe są średnimi po czasie (trajektorii) wielkości makroskopowych.

$$\langle f(t) \rangle_t = \langle f \rangle_p \quad (77)$$

## 7 Wykład 7

### 3 zespoły statystyczne

**Zespół statystyczny** to zbiór kopii tego samego układu w różnych mikrostanach, a tym samym makrostanem.



Rysunek 13: Prawo Clausiusa - Clapeyrona

Wyróżniamy 3 zespoły statystyczne:

- Układ izolowany: zespół mikrokanoniczny

$$N, E, V = \text{const} \quad (78)$$

- Układ zamknięty: zespół kanoniczny

$$N, V = \text{const} \quad (79)$$

- Układ otwarty: zespół makrokanoniczny

$$\text{zespół statystyczny} \longleftrightarrow \text{statystyczny rozkład prawdopodobieństwa} \quad (80)$$

**Dla zespołu mikrokanonicznego:**

$$P(\Omega) = \frac{1}{\Delta\Gamma} \quad (81)$$

Gdzie  $\Omega$  to przestrzeń fazowa opisująca mikrostan a  $\Delta\Gamma$  to objętość dozwolonej przestrzeni fazowej

$$S = k_B \ln(\Delta\Gamma) \quad (82)$$

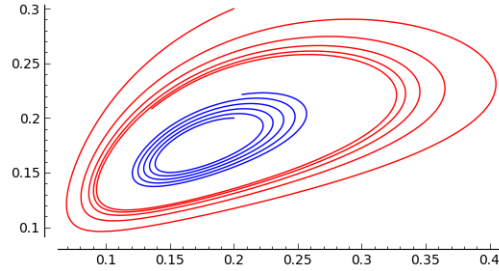
**Przykład: oscylator harmoniczny**

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (83)$$

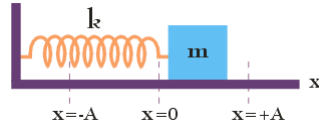
$$x = x_0 \sin(\omega t) \quad (84)$$

$$p = p_0 \cos(\omega t) \quad (85)$$

$\Delta\Gamma$  to pole tego kształtu.



Rysunek 14: Przestrzeń fazowa oscylatora harmonicznego



Rysunek 15: Oscylator harmoniczny

$$\sum_{elipsy} = \pi x_0 p_0 \quad (86)$$

$$E = \frac{kx_0^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2} \pm \frac{p_0^2}{2m} \quad (87)$$

$$\sum_{elipsy} = \pi \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E}{m}} \cdot \sqrt{2mE} = \frac{2\pi}{\omega} E \quad (88)$$

$$\Delta\Gamma = \Sigma_2 - \Sigma_1 = \frac{2\pi}{\omega} \Delta E \quad (89)$$

$$\Delta\tilde{\Gamma} = \frac{\Delta\Gamma}{h} \quad (90)$$

Znormalizowana objętość przestrzeni fazowej

$$X = X(x, p) \quad (91)$$

gdzie X jest obserwabłą

$$\langle X \rangle_t = \frac{1}{T\Delta E} \int_E^{E+\Delta E} \int_0^T X(t, E) dt dE \quad (92)$$

gdzie

$$x = x(t, E), p = p(t, E) \quad (93)$$

$$x = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \sin(\omega t) \quad (94)$$

$$p = \sqrt{2Em}\cos(\omega t) \quad (95)$$

Chcemy wymienić zmienne  $(E, t) \longrightarrow (x, p)$

$$y = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial t} & \frac{\partial x}{\partial E} \\ \frac{\partial p}{\partial t} & \frac{\partial p}{\partial E} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\omega\cos(\omega t) & \sqrt{\frac{1}{2Em\omega^2}}\sin(\omega t) \\ -\sqrt{2Em\omega}\sin(\omega t) & \sqrt{\frac{m}{2E}}\cos(\omega t) \end{vmatrix} = 1 \quad (96)$$

$$\langle X \rangle_t = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta E} \int \int X(x, p) \cdot \underbrace{1}_{\text{Jakobian}} \cdot dx dp \quad (97)$$

Całkujemy po "obwarunku".

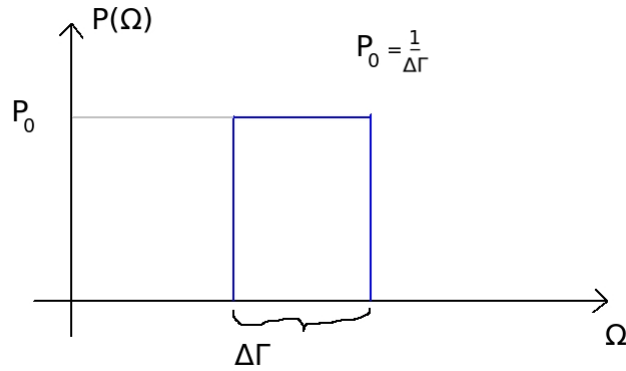
$$\Delta\Gamma = \frac{2\pi}{\omega h} \Delta E \quad (98)$$

Co wynika z poprzednich rozważań.

$$\langle X \rangle_t = \frac{1}{h\Delta\Gamma} \int \int X(x, p) dx dp = \frac{1}{\Delta\Gamma} \int \int X(x, p) \frac{dx dp}{h} \quad (99)$$

$$P(x, p) = \frac{1}{\Delta\Gamma} = P(\Omega) \quad (100)$$

$$S = k_B \ln(\Delta\Gamma) = -k_B \ln(P_0) \quad (101)$$

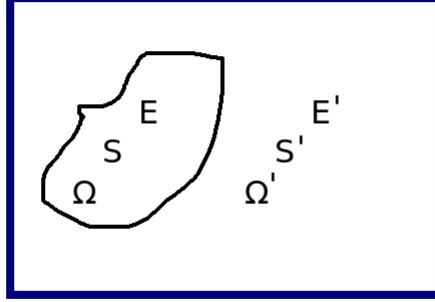


Rysunek 16: Przestrzeń fazowa

### Zespół kanoniczny

$$\text{układ} + \text{termostat} = \text{nadukład izolowany} \quad (102)$$

$$E \ll E' \quad (103)$$



Rysunek 17: Zespół kanoniczny

$$\begin{aligned} E + E' &= E_t \\ S + S' &= S_t \\ \text{t - total} \end{aligned} \quad (104)$$

$$P(\Omega, \Omega') = \frac{1}{\Delta\Gamma_t} \quad (105)$$

$$\begin{aligned} P(\Omega) \Delta\Gamma'(E') &= \exp\left(\frac{S'}{k_B}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{S'(E')}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{S'(E_t - E)}{k_B}\right) = \left\langle S'(E_t) + \frac{\partial S'}{\partial E'} dE \right\rangle = \\ &= \exp\left[\frac{1}{k_B} \left(S'(E_t) - \frac{E}{T}\right)\right] = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{-E}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (106)$$

## 8 Wykład 8

$$P(\Omega) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\Omega)} \text{ i } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (107)$$

Gdzie Z to suma stanów (suma statystyczna). Aby obliczyć z należy:

$$\int e^{-\beta E} d\Omega = z \text{ lub } \sum_{\Omega} e^{-\beta E} = z \quad (108)$$

$$z = z(\Omega) \quad (109)$$

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \sum_{\Omega} E(\Omega) P(\Omega) = \frac{1}{Z} \sum_{\Omega} E(\Omega) e^{-\beta E(\Omega)} = \\ &= \frac{-1}{z} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega)}}_z = -\frac{1}{z} \cdot z' = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(z)] \end{aligned} \quad (110)$$

$$S = k_B \ln(\Delta\Gamma) = -k_B \ln(P_0) \quad (111)$$



gdzie  $P_0 = \frac{1}{\Delta\Gamma}$  - rozkład mikrokanoniczny

$$S = -k_B \int P(\Omega) \ln[P(\Omega)] d\Omega \quad (112)$$

**Postulat:** obliczone S w (111) sprawdza się dla każdego rozkładu.

$$S = -k_B \langle \ln[P(\Omega)] \rangle \quad (113)$$

$$S = -k_B \langle -\ln(z) - \beta E(\beta) \rangle = k_B \ln(z) + \frac{k_B}{k_B T} \langle E(\Omega) \rangle = k_B \ln(z) + \frac{U}{T} \quad (114)$$

$$F = U - TS = U - T(k_B \ln(Z) + \frac{U}{T}) = -k_B T \ln(z) \Rightarrow z = e^{-\beta F} \quad (115)$$

Zespół kanoniczny jest w przybliżeniu zespołem mikrokanonicznym.

$$\frac{\partial E}{\langle E \rangle} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \text{ i } \frac{\partial E}{\langle E \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ i } \delta E \text{ to fluktuacje energii} \quad (116)$$

**Dowód:**

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 = \sigma^2 &= \langle (E - U)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(z) \rangle = \\ &= \sum_{\Omega} E^2(\Omega) \cdot \frac{1}{z} e^{-\beta E} - \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(z) \right]^2 = \frac{1}{z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{\Omega} e^{-\beta E} - \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(z) \right]^2 = \\ &= \frac{z''}{z} - \left( \frac{z'}{z} \right)^2 = \frac{zz'' - (z')^2}{z^2} = \left( \frac{z'}{z} \right)' = -\frac{\partial}{\partial \beta} U \end{aligned} \quad (117)$$

$$\sigma^2 = -\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = C_V \cdot k_B T^2 = (k_B T) \cdot T c_V \sim N \quad (118)$$

$$\sigma^2 \sim N \Rightarrow \sigma \sim \sqrt{N} \quad (119)$$

$$\frac{\sigma}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \text{ cnd.} \quad (120)$$

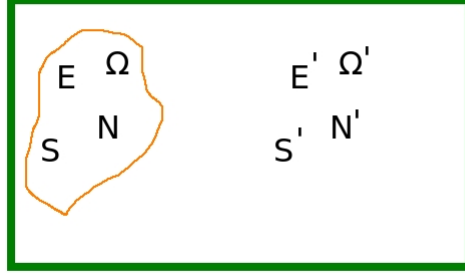
**Jeżeli mamy układ nieoddziałujący to:**

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (121)$$

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta E_1} \cdot e^{-\beta E_2} \cdot \dots \cdot e^{-\beta E_N} \quad (122)$$

$$z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} e^{-\beta E} = Z_1 \cdot Z_2 \cdot \dots Z_N \quad (123)$$

Powyżej: multiplikatywność sumy statystycznej.



Rysunek 18: Wielki rozkład kanoniczny

### Wielki rozkład kanoniczny (makrokanoniczny)

$$N + N' = N_t, S + S' = S_t, E + E' = E_t \quad (124)$$

$$P(\Omega, N) \sim \Delta\Gamma' = \exp\left[\frac{S'}{k_B}\right] = \exp\left[\frac{S'(E', N')}{k_B}\right] = \exp\left[S'(E', N') \frac{1}{k_B} S'(E_t - E, N_t - N)\right] = \quad (125)$$

$$= \exp\left[\frac{1}{k_B} (S'(E_t, N_t) + (-E) \frac{\partial S'}{\partial E'} + (-N) \frac{\partial S'}{\partial N'})\right] =$$

$$= \langle dS = \frac{dU - \mu dN}{T} \rangle = \exp\left[C + \frac{1}{k_B} \left(\frac{N\mu}{T} - \frac{E}{T}\right)\right]$$

$$P(\Omega, N) = \frac{1}{\dot{z}} e^{-\beta(E - \mu N)} \quad (126)$$

Gdzie  $\dot{z}$  to wielka suma statystyczna.

$$\dot{z} = \sum_Z \sum_{\Omega_N} e^{-\beta(E - \mu N)} \quad (127)$$

$$\dot{z}_{12} = \dot{z}_1 \cdot \dot{z}_2 \quad (128)$$

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_Z \sum_{\Omega_N} P(\Omega_N, N) \cdot N = \\ &= \sum_Z \sum_{\Omega_N} \frac{1}{\dot{z}} e^{-\beta(E - \mu N)} = \end{aligned} \quad (129)$$

$$\frac{1}{\dot{z}} \sum_Z \sum_{\Omega_N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(E_N - \mu N)} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} [\ln(\dot{z})]$$

## 9 Wykład 9

Dla wielkiego rozkładu kanonicznego:

$$S = -k_B \langle \ln(P) \rangle \quad (130)$$

$$P(\Omega_N, N) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E(\Omega) - \mu N)} \quad (131)$$

$$S = -k_B [-\ln(\dot{z}) - \langle \beta(E - \mu N) \rangle] = k_B \ln(\dot{z}) + \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) =$$

$$k_B \ln(\dot{z}) + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \quad (132)$$

$$F = U - TS = U - T(k_B \ln(\dot{z}) + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle) = -k_B T \ln(\dot{z}) + \mu \langle N \rangle \quad (133)$$

$$G = \mu \langle N \rangle \quad (134)$$

(134) wynika z definicji.

$$F = G - k_B T \ln(\dot{z}) \quad (135)$$

(135) wynika z przyrównania (134)

$$G = F + pV \quad (136)$$

(136 z definicji)

$$F = F + pV - k_B \ln(\dot{z}) \quad (137)$$

$$pV = k_B T \ln(\dot{z}) \quad (138)$$

(138) to **równianie stanu**.

**Przykład: układ oscylatorów**

$$H_i = \frac{kx_i^2}{2} + \frac{p_i^2}{2m} \quad (139)$$

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (140)$$

Zakładamy że  $k$  i  $m$  są takie same.

$$z_N = (z_1)^N \quad (141)$$

$$z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\frac{kx^2}{2} + \frac{p^2}{2m})} dx dp =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta \cdot \frac{kx^2}{2}] dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta \cdot \frac{p^2}{2m}] dp = \quad (142)$$

$$\langle \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{\frac{k\beta}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}} = 2\pi k_B T \sqrt{\frac{m}{k}}$$

$$Z_N = (2\pi k_B T)^N \left(\frac{m}{k}\right)^{\frac{N}{2}} = A \beta^{-N}, \quad A = \text{const} \quad (143)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(z) = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(A) - N \ln(\beta)] = \frac{N}{\beta} = k_B T \cdot N \quad (144)$$

Dla układu trójwymiarowego  $U = k_B T \cdot 3N$  ciepło właściwe:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = 3N \cdot k_B \quad (145)$$