

Fizyka statystyczna

Zasady Termodynamiki

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2020

Stan układu

Fizyka statystyczna (i termodynamika) zajmuje się przede wszystkim układami **dużymi**, liczącymi sobie $N \sim 10^{23}$ cząstek. Pełny mikroskopowy stan układu (mikrostan) wymagałby znajomości wszystkich stopni swobody wszystkich cząstek wchodzących w skład układu. Jeśli cząstek jest N i ograniczamy się tylko do klasycznych stopni swobody, byłoby ich $6N$.

Zmierzenie, określenie, a nawet zapamiętanie informacji odnośnie do wszystkich stopni swobody jest niemożliwe.

W dodatku byłoby to nieciekawe...

Stan makroskopowy

Wobec tego ograniczamy się do podania **stanu makroskopowego** (makrostanu), określonego przez niewielką liczbę parametrów “globalnych”, takich jak — na przykład — temperatura, objętość, ciśnienie, namagnesowanie itp.

Daje to *gigantyczną* redukcję liczby parametrów i tak naprawdę umożliwia jakikolwiek opis tak wielkich układów. Jednemu makrostanowi zazwyczaj odpowiada bardzo wielka liczba mikrostanów.

Parametry makroskopowe są wielkościami uśrednionymi po czasie i po zespołach bardzo wielu najmniejszych składowych układu.

Funkcje (parametry) stanu

Funkcje stanu zależą *tylko* od stanu układu, nie zależą natomiast od sposobu osiągnięcia tego stanu. Funkcjami stanu są energia wewnętrzna, energia Gibbsa, entropia itp, natomiast wielkości takie, jak ciepło czy praca (na ogół) nie są funkcjami stanu. Parametry stanu dzielimy na **ekstensywne** (proporcjonalne do ilości materii w układzie) i **intensywne**. Ekstensywność jest konsekwencją krótkozasięgowości sił międzyatomowych (międzycząsteczkowych). Typowe rozmiary układu są $\sim 1\text{m}$, a typowy zasięg sił $\sim 10^{-10}\text{m}$. Potrzebujemy co najmniej jednego parametru ekstensywnego — musimy wiedzieć *ile jest układu*.

Układy termodynamiczne dzielimy na

- izolowane: układ nie może wymieniać ani materii, ani energii z otoczeniem
- zamknięte: układ może wymieniać z otoczeniem energię w formie ciepła lub pracy, ale nie może wymieniać z otoczeniem materii
- otwarte: układ może wymieniać z otoczeniem energię i materię.

W ogólności rozpatruje się małe (z makroskopowego punktu widzenia) “fragmenty” układu — tak małe, aby można je było uznać za jednorodne, tym niemniej zawierające dużo elementarnych cząstek składowych (atomów, molekuł, ...) układu. Procedurę tę nazywamy *coarse graining*. W dalszym ciągu rozważać będziemy układy jednorodne, to znaczy takie, w których parametry stanu są jednorodne we wszystkich punktach wewnętrznych układu. Niekiedy pojęcie jednorodności można zawęzić (np. jednorodność termiczna, jednorodność ciśnieniowa, jednorodność przestrzenna).

Równowaga termodynamiczna

Równowaga termodynamiczna oznacza stan izolowanego układu lub relację pomiędzy (kilkoma) połączonymi układami.

(1) W równowadze termodynamicznej nie występują żadne przepływy energii i materii, ani wewnątrz układu, ani pomiędzy układem a jego otoczeniem, ani pomiędzy różnymi układami, których wzajemną równowagę badamy.

(2) Wszystkie parametry stanu mają stałe, niezmiennie w czasie wartości, tak długo, jak warunki zewnętrzne nie ulegną zmianie.

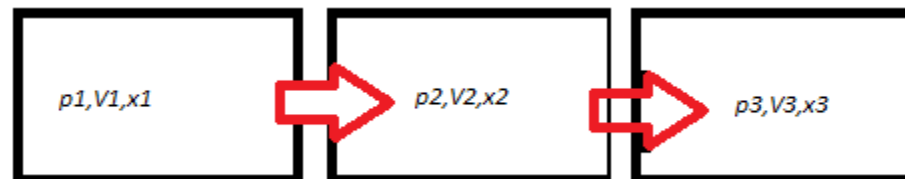
Uwagi

- **Warunek stałej wartości w czasie odnosi się tylko do parametrów makroskopowych.** Parametry mikroskopowe, na przykład chwilowe położenia poszczególnych cząsteczek, mogą ulegać (i ulegają) zmianie.
- Uogólnieniem pojęcia stanu równowagi jest pojęcie *stanu stacjonarnego*: W stanie stacjonarnym wartości parametrów makroskopowych nadal nie zmieniają się, o ile nie zmieniają się warunki zewnętrzne, ale mogą występować jakieś przepływy (np. przepływy energii) pomiędzy układem a otoczeniem.
- Z doświadczenia wiemy, że jeśli układ makroskopowy (ciało makroskopowe) zostawić w spokoju, na ogół *szybko* osiągnie ono stan równowagi, który nie będzie się zmieniał aż do zmiany parametrów zewnętrznych. Zatem ciało makroskopowe większość czasu spędza w *jakimś* stanie równowagi, przerywanym przez niemal natychmiastowe przejścia do innego stanu równowagi, gdy zmienią się parametry zewnętrzne.
- W pewnych sytuacjach przejście do nowego stanu równowagi może być (w ludzkiej skali) bardzo powolne: patrz szkła, układy astronomiczne itp.

Zerowa Zasada Termodynamiki — Zasada przechodniości stanów równowagi

Dane są trzy układy, opisywane zmiennymi $p_1, V_1, x_1, \dots, p_2, V_2, x_2, \dots, p_3, V_3, x_3 \dots$, gdzie poszczególne indeksy odnoszą się do odpowiednich układów.

Jeżeli pierwszy układ jest w równowadze z układem drugim z uwagi na pewien proces i układ drugi jest w równowadze z układem trzecim z uwagi na ten sam proces, to układ pierwszy jest w równowadze z układem trzecim ze względu na tenże proces.



Matematycznie oznacza to, że z dwóch równań

$$F_1(p_1, V_1, x_1, \dots, p_2, V_2, x_2, \dots) = 0 \quad (1a)$$

$$F_2(p_2, V_2, x_2, \dots, p_3, V_3, x_3, \dots) = 0 \quad (1b)$$

wynika trzecie

$$F_3(p_1, V_1, x_1, \dots, p_3, V_3, x_3, \dots) = 0 \quad (1c)$$

Tylko dwa (dowolne dwa) z równań (1) są niezależne; trzecie wynika z dwóch pozostałych. Więcej szczegółów znajduje się w Dodatku na stronie 26.

Innymi słowy, dla każdego układu w równowadze termodynamicznej istnieje pewna funkcja τ , która przybiera taką samą wartość dla każdego z układów pozostających w równowadze. Jeśli proces, o którym mowa, polega na przekazie ciepła, **funkcję τ nazywamy temperaturą empiryczną.**

Można zatem powiedzieć, że temperatura empiryczna to to,
co pokazuje termometr 😊

... pod warunkiem, że termometr pozostaje w równowadze
ze względu na przekaz ciepła z układem, którego
temperaturę mierzymy.

Równanie stanu

Zatem dla każdego układu pozostającego w stanie równowagi

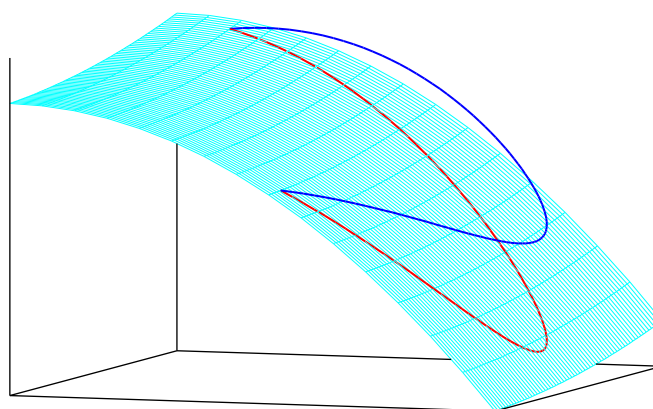
$$F\left(\underbrace{p_i, V_i, x_i, \dots}_{\text{tylko zmienne opisujące układ}}, \tau\right) = 0. \quad (2)$$

Powyższy związek nazywamy **równaniem stanu**.

Przykłady równań stanu

- $pV = nRT$ — równanie stanu gazu doskonałego
- $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ — równanie van der Waalsa
- $M = CH/T$ — prawo Curie dla paramagnetyka

Równanie stanu wyznacza pewną hiperpowierzchnię w przestrzeni stanów.



Droga łącząca dwa stany, która leży na tej hiperpowierzchni, odpowiada procesowi odwracalnemu, co jest konsekwencją mikroskopowej odwracalności równań ruchu. Droga, która nie leży na powierzchni równania stanu, odpowiada procesowi nieodwracalnemu, choć łączy stany leżące na tej samej hiperpowierzchni.

Procesy kwazistatyczne

Równanie stanu wyznacza tak naprawdę rodzinę hiperpowierzchni, różniących się ze względu na warunki zewnętrzne (na przykład różne temperatury termostatu i chłodnicy w cyklu Carnota). Droga, która łączy dwa stany leżące na *różnych* powierzchniach, na pewno jest nieodwracalna. Mamy dodatkowy kłopot: w zasadzie nie umiemy jej poprawnie opisać, gdyż **termodynamika ogranicza się do opisu stanów równowagowych**. Uciekamy się do następującego triku:

W okolicy danego stanu szukamy stanu leżącego na *innej* hiperpowierzchni równania stanu — innej, ale *infinitezymalnie* bliskiej tej wyjściowej. Parametry różnią się nieznacznie, a układ, przechodząc z jednego stanu do drugiego, w zasadzie pozostaje cały czas *infinitezymalnie blisko* stanu równowagi. Następnie szukamy następnego punktu, i następnego, i tak dalej,

aż skonstruujemy drogę, która doprowadzi do pożądanego stanu końcowego. Proces odpowiadający takiej drodze nazywamy *procesem kwazistatycznym*. Pozwala on na korzystanie z wyrażień znanych z termodynamiki równowagowej.

Procesy kwazistatyczne są nierealizowane fizycznie (wymagają nieskończenie powolnych zmian), ale są użytecznym narzędziem, gdyż *wartości funkcji stanu nie zależą od drogi*.

Praca i ciepło

Ciepło — przekaz energii w sposób “nieuporządkowany”.

Praca — przekaz energii w sposób “uporządkowany”

Rozpatrując pracę mechaniczną, przyjmijmy, że układ przechodzi z pewnego stanu a do pewnego stanu b wzdłuż pewnej krzywej s . Jeżeli wzdłuż tej krzywej działa siła \mathbf{F} , wyrażenie na wykonaną pracę ma postać

$$W_{a \rightarrow b} = \int_{s(a)}^{s(b)} \mathbf{F} \circ d\mathbf{s}, \quad (3)$$

gdzie ds jest elementem liniowym trajektorii w danym punkcie. Widzimy, że w ogólności praca zależy od drogi: całka (3) może przyjmować różne wartości w zależności od przebiegu krzywej łączącej stany a i b . Praca nie zależy jedynie od stanów początkowego i końcowego, ale także od sposobu przejścia pomiędzy tymi stanami. **Praca nie jest funkcją stanu.**

Praca w układzie izotropowym

Rozpatrzmy płyn (gaz, ciecz) izotropowy, to znaczy taki, w którym ciśnienie, P , jest takie samo we wszystkich kierunkach. Rozpatrzmy mały prostopadłościan $a \times b \times c$ — tak mały, że ciśnienie w jego objętości jest stałe. Na ściankę $a \times b$ działa siła $F = P \cdot ab$. Jeśli siła ta spowoduje wydłużenie boku c o dc , wykonana praca będzie równa

$$dW_{ab} = P \cdot ab \cdot dc. \quad (4)$$

Rozpatrując analogiczne wydłużenie dwu pozostałych boków widzimy, że

$$\begin{aligned}dW &= dW_{ab} + dW_{ac} + dW_{bc} = P(ab\,dc + ac\,db + bc\,da) \\ &= P\,d(abc) = P\,dV\end{aligned}\tag{5}$$

Konwencja znakowa: Jeśli zewnętrzne ciśnienie P ściska mały element objętościowy, dV jest ujemne, a z drugiej strony widzimy, że zewnątrz wykonuje dodatnią pracę nad układem. Przyjmujemy zatem

$$dW = -P\,dV\tag{6}$$

Inne rodzaje pracy

Podobne rozważania można przeprowadzić dla innych procesów, obejmujących oddziaływania sprężyste, pola elektryczne i magnetyczne, wymianę cząstek z otoczeniem itd.

| Typ | Zmienna intensywna | Zmienna ekstensywna | Praca |
|----------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|
| ogólne | Y | X | $Y dX$ |
| mechaniczna | $-P$ | V | $-P dV$ |
| sprężysta | σ_{ij} | ε_{ij} | $\sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$ |
| powierzchniowa | σ | A | σdA |
| chemiczna | μ_k | N_k | $\sum_k \mu_k dN_k$ |
| elektryczna | \mathbf{E} | \mathbf{D} | $\mathbf{E} \circ d\mathbf{D}$ |
| magnetyczna | \mathbf{H} | \mathbf{M} | $\mathbf{H} \circ d\mathbf{M}$ |
| ciepło | T | S | $T dS$ |

Zmienne intensywne i ekstensywne

Wszystkie wyrażenia w ostatniej kolumnie powyższej tabeli są iloczynami zmiennej *intensywnej* i przyrostu zmiennej *ekstensywnej*. Zmienne ekstensywne są, jak już powiedziano, addytywne: w wyrażeniach na energię, objętość, entropię, przesunięcia itd dodają się. Zmienne intensywne, reprezentujące różne pola, nie dodają się. Zmienne ekstensywne są proporcjonalne do tak lub inaczej rozumianej wielkości układu.

Pary zmiennych występujących w wyrażeniach postaci $Y dX$ nazywa się zmiennymi (kanonicznie) sprzężonymi.

Fundamentalny problem termodynamiki

Wiadomo, że pracę można przekształcić na ciepło (np. w wyniku tarcia). Pytanie, na jakie odpowiadał twórca klasycznej termodynamiki, brzmi: **Czy da się zrobić na odwrót?** Czy da się ciepło przekształcić na pracę?

Pierwsza Zasada Termodynamiki

Weźmy jakiś układ izolowany od otoczenia. Jego energia musi być zachowana. Oznacza to, że na *każdej* zamkniętej drodze

$$\oint \{DQ + DW\} = 0. \quad (7)$$

DQ i DW są liniowymi formami różniczkowymi (formami Pfaffa), to znaczy kombinacjami liniowymi infinitezymalnych zmian (lokalnych) zmiennych opisujących powierzchnię stanu (np. $DW = -P dV$). Jeżeli (7) zachodzi dla *każdej* odpowiednio gładkiej krzywej zamkniętej, oznacza to, że $DQ + DW$ jest różniczką zupełną:

$$DQ + DW = dU . \quad (8)$$

Funkcja stanu U jest **energiją wewnętrzną** układu, a Pierwsza Zasada Termodynamiki głosi, że w układach termicznie izolowanych dopuszczalne są tylko procesy, dla których $U = \text{const}$.

Potencjał chemiczny

Jeśli układ, poza ciepłem i pracą, może także wymieniać z otoczeniem materię, musimy uogólnić wyrażenie (8). Energia wewnętrzna powinna być ekstensywna, a zatem powinna zależeć od ilości materii zawartej w układzie. Dla infinytesymalnego procesu obejmującego wymianę dN moli materii z otoczeniem, piszemy (uogólnienie na więcej “rodzajów materii” jest oczywiste)

$$dU = DQ + DW + \mu dN \quad (9a)$$

oraz

$$\oint \{DQ + DW + \mu dN\} = 0. \quad (9b)$$

μ jest **potencjałem chemicznym**. Skoro energia wewnętrzna jest ekstensywną funkcją stanu, potencjał chemiczny musi być zmienną intensywną.

Dodatek

Rozważmy układ złożony z trzech podukładów. Każdy z nich opisywany jest za pomocą zmiennych p_i, V_i . Jeżeli podukłady $1 \leftrightarrow 3$ oraz $2 \leftrightarrow 3$ są w równowadze, to istnieją funkcje F_1, F_2 takie, że $F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0$ oraz $F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0$. Zgodnie z Zerową Zasadą Termodynamiki, wynika z tego, że układy $1 \leftrightarrow 2$ także są w równowadze, a więc istnieje funkcja F_3 taka, że $F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0$.

$$\left. \begin{array}{l} F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \\ F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0. \quad (10)$$

Pokażemy, że z tego wynika istnienie temperatury empirycznej $\tau = \tau_1(p_1, V_1) = \tau_2(p_2, V_2) = \tau_3(p_3, V_3)$.

Rozwiązanie

Jest sześć zmiennych: $p_1, V_1, p_2, V_2, p_3, V_3$, na które nałożone są dwa niezależne warunki $F_1 = 0, F_2 = 0$ (warunek $F_3 = 0$ nie jest niezależny, jako że na mocy Zerowej Zasady Termodynamiki, wynika on z dwu poprzednich). Mam więc cztery zmienne niezależne — mogę je wybrać dowolnie z powyższego zestawu.

A.

Jako zmienne niezależne wybieram p_1, V_1, V_2, V_3 .

$$F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \Rightarrow p_3 = \chi(V_3, p_1, V_1), \quad (11)$$

$$F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \Rightarrow p_2 = \psi(V_2, p_3, V_3), \quad (12)$$

$$F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0 \Rightarrow p_2 = \phi(V_2, p_1, V_1). \quad (13)$$

Z (12) i (13), po uwzględnieniu (11), mam

$$\phi(V_2, p_1, V_1) = \psi(V_2, \chi(V_3, p_1, v_1), V_3). \quad (14)$$

W powyższym równaniu występują tylko zmienne niezależne. Wobec tego lewa strona może być równa prawej tylko gdy prawa nie zależy od V_3 . Zatem ψ zależy tylko od V_2 i *jakiejs* kombinacji p_1, V_1 . Oznaczmy tę kombinację przez $\tau_1(p_1, V_1)$. Mamy zatem

$$\psi(V_2, \chi(V_3, p_1, v_1), V_3) \equiv f(V_2, \tau_1(p_1, V_1)), \quad (15)$$

czyli

$$p_2 = f(V_2, \tau_1(p_1, V_1)). \quad (16)$$

Równanie

$$p_2 = f(V_2, \tau_1) \quad (17)$$

mogę rozwikłać ze względu na τ_1 . Otrzymuję

$$\tau_1 = \tau_2(p_2, V_2) \quad (18)$$

(jest to **definicja** τ_2 — rozwikłanie (17)), czyli

$$\tau_1(p_1, V_1) = \tau_2(p_2, V_2). \quad (19)$$

B.

Teraz jako zmienne niezależne wybieram najpierw p_2, V_1, V_2, V_3 , a następnie p_3, V_1, V_2, V_3 . Postępując jak poprzednio, otrzymuję wyrażenia postaci

$$f_1(p_1, V_1) = f_3(p_3, V_3), \quad (20)$$

$$h_2(p_2, V_2) = h_3(p_3, V_3). \quad (21)$$

Tylko dwa spośród związków (19), (20), (21) są niezależne. (Gdyby wszystkie trzy były niezależne, narzucałyby trzy więzy, a wiemy, że istnieją tylko dwa.) W dalszym ciągu będziemy używać wyrażenia (21) (równie dobrze moglibyśmy używać (20)).

C.

Korzystając z (11) i (21) dostaję

$$h_2(p_2, V_2) = h_3(\chi(V_3, p_1, V_1), V_3). \quad (22)$$

Jako zmienne niezależne wybieram ponownie p_1, V_1, V_2, V_3 i różniczkuję obustronnie (22) po V_2 . Pochodna prawej strony znika, bo po prawej V_2 nie występuje. Zatem

$$\frac{\partial h_2}{\partial V_2} + \frac{\partial h_2}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial V_2} = 0. \quad (23)$$

Pochodną $\frac{\partial p_2}{\partial V_2}$ wyliczam ze związku (19).

$$\frac{\partial \tau_2}{\partial V_2} + \frac{\partial \tau_2}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial V_2} = 0, \quad (24)$$

bo τ_1 nie zależy od V_2 . A zatem

$$\frac{\partial p_2}{\partial V_2} = -\frac{\frac{\partial \tau_2}{\partial V_2}}{\frac{\partial \tau_2}{\partial p_2}}. \quad (25)$$

Podstawiam powyższe do (23) i otrzymuję

$$\frac{\partial h_2}{\partial V_2} - \frac{\partial h_2}{\partial p_2} \frac{\frac{\partial \tau_2}{\partial V_2}}{\frac{\partial \tau_2}{\partial p_2}} = 0, \quad (26)$$

a więc ostatecznie

$$\frac{\partial h_2}{\partial V_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial p_2} - \frac{\partial h_2}{\partial p_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial V_2} = 0, \quad (27)$$

skąd wniosek, że h_2 jest pewną funkcją τ_2 , to znaczy zależy nie od p_2 , V_2 *niezależnie*, ale tylko poprzez kombinację tych zmiennych, którą oznaczy-

liśmy jako τ_2 (18):

$$h_2(p_2, V_2) = g(\tau_2(p_2, V_2)). \quad (28)$$

Korzystając z (28) i (21) widzimy, że

$$g(\tau_2(p_2, V_2)) = h_3(p_3, V_3). \quad (29)$$

Powyższe równanie mogę rozwikłać ze względu na τ_2 :

$$\tau_2(p_2, V_2) = g^{-1}(h_3(p_3, V_3)) \equiv \tau_3(p_3, V_3) \quad (30)$$

(druga z równości w (30) stanowi **definicję** τ_3).

Korzystając z (19) i (30) stwierdzamy, że **skonstruowaliśmy takie trzy funkcje τ_1 , τ_2 , τ_3 , zależne tylko od parametrów odpowiednich podukładów**, że

$$\tau_1(p_1, V_1) = \tau_2(p_2, V_2) = \tau_3(p_3, V_3). \quad (31)$$