

Fizyka statystyczna

Zerowa Zasada Termodynamiki

P. F. Góra

https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel_gora/

2023

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.

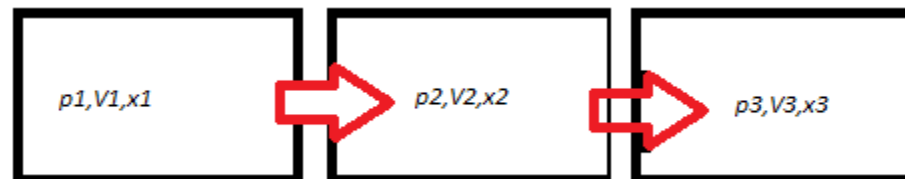
Uwagi

- **Warunek stałej wartości w czasie odnosi się tylko do parametrów makroskopowych.** Parametry mikroskopowe, na przykład chwilowe położenia poszczególnych cząstek, 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.

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.**

Przykład

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 $F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0$.

$$\left. \begin{array}{l} F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \\ F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0. \quad (2)$$

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

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 .

$$F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \Rightarrow p_3 = \chi(V_3, p_1, V_1), \quad (3)$$

$$F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \Rightarrow p_2 = \psi(V_2, p_3, V_3), \quad (4)$$

$$F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0 \Rightarrow p_2 = \phi(V_2, p_1, V_1). \quad (5)$$

Z (4) i (5), po uwzględnieniu (3), mam

$$\phi(V_2, p_1, V_1) = \psi(V_2, \chi(V_3, p_1, V_1), V_3). \quad (6)$$

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

$$\psi(V_2, \chi(V_3, p_1, v_1), V_3) \equiv f(V_2, \tau_1(p_1, V_1)), \quad (7)$$

czyli

$$p_2 = f(V_2, \tau_1(p_1, V_1)). \quad (8)$$

Równanie

$$p_2 = f(V_2, \tau_1) \quad (9)$$

mogę rozwikłać ze względu na τ_1 . Otrzymuję

$$\tau_1 = \tau_2(p_2, V_2) \quad (10)$$

(jest to **definicja** τ_2 — rozwikłanie (9)), czyli

$$\tau_1(p_1, V_1) = \tau_2(p_2, V_2). \quad (11)$$

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

$$f_1(p_1, V_1) = f_3(p_3, V_3), \quad (12)$$

$$h_2(p_2, V_2) = h_3(p_3, V_3). \quad (13)$$

Tylko dwa spośród związków (11), (12), (13) są niezależne. (Gdyby wszystkie trzy były niezależne, narzucałyby trzy więzy, a wiemy, że istnieją tylko dwa.) W dalszym ciągu będziemy używać wyrażenia (13) (równie dobrze moglibyśmy używać (12)).

C.

Korzystając z (3) i (13) dostaję

$$h_2(p_2, V_2) = h_3(\chi(V_3, p_1, V_1), V_3). \quad (14)$$

Jako zmienne niezależne wybieram ponownie p_1, V_1, V_2, V_3 i różniczkuję obustronnie (14) po V_2 . Pochodna prawej strony znika, bo po prawej V_2 nie występuje. Zatem

$$\frac{\partial h_2}{\partial V_2} + \frac{\partial h_2}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial V_2} = 0. \quad (15)$$

Pochodną $\frac{\partial p_2}{\partial V_2}$ wyliczam ze związku (11).

$$\frac{\partial \tau_2}{\partial V_2} + \frac{\partial \tau_2}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial V_2} = 0, \quad (16)$$

bo τ_1 nie zależy od V_2 . A zatem

$$\frac{\partial p_2}{\partial V_2} = -\frac{\frac{\partial \tau_2}{\partial V_2}}{\frac{\partial \tau_2}{\partial p_2}}. \quad (17)$$

Podstawiam powyższe do (15) i otrzymuję

$$\frac{\partial h_2}{\partial V_2} - \frac{\partial h_2}{\partial p_2} \frac{\frac{\partial \tau_2}{\partial V_2}}{\frac{\partial \tau_2}{\partial p_2}} = 0, \quad (18)$$

a więc ostatecznie

$$\frac{\partial h_2}{\partial V_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial p_2} - \frac{\partial h_2}{\partial p_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial V_2} = 0, \quad (19)$$

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 (10):

$$h_2(p_2, V_2) = g(\tau_2(p_2, V_2)). \quad (20)$$

Korzystając z (20) i (13) widzimy, że

$$g(\tau_2(p_2, V_2)) = h_3(p_3, V_3). \quad (21)$$

Powyższe równanie mogę rozwikłać ze względu na τ_2 :

$$\tau_2(p_2, V_2) = g^{-1}(h_3(p_3, V_3)) \equiv \tau_3(p_3, V_3) \quad (22)$$

(druga z równości w (22) stanowi **definicję** τ_3).

Korzystając z (11) i (22) stwierdzamy, że **skonstruowaliśmy takie trzy funkcje τ_1 , τ_2 , τ_3 , zależne tylko od parametrów odpowiednich podukładów**, że

$$\tau_1(p_1, V_1) = \tau_2(p_2, V_2) = \tau_3(p_3, V_3). \quad (23)$$

Temperatura empiryczna

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.

Ciśnienie i potencjał chemiczny

Gdybyśmy rozpatrywali układy będące w równowadze ze względu na objętościową pracę mechaniczną, funkcją, której wartość jest równa dla układów pozostających w równowadze, byłoby ciśnienie. **Ciśnienie (empiryczne) to to, co pokazuje manometr 😊**, pod warunkiem, że układy oddziałują ze sobą *jedynie* poprzez objętościową pracę mechaniczną.

Gdybyśmy wreszcie rozpatrywali układy będące w równowadze ze względu na wymianę cząstek, funkcją, której wartość jest równa dla układów pozostających w równowadze, byłby **potencjał chemiczny**. Niestety, nie mamy prostych urządzeń mierzących tę wielkość, i dlatego nie jest ona intuicyjnie zrozumiała 😞

Równanie stanu

Zatem dla każdego układu pozostającego w stanie równowagi

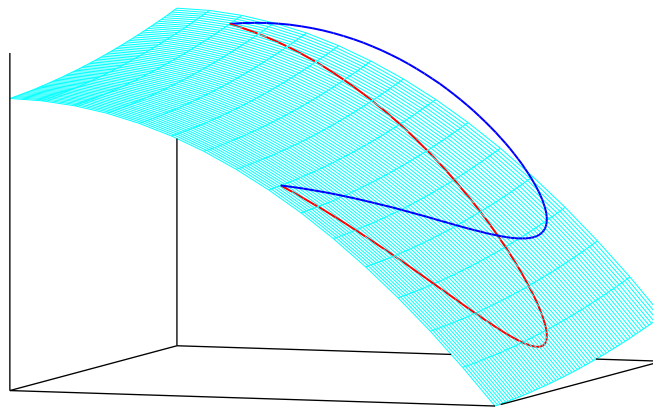
$$F(\underbrace{p_i, V_i, x_i, \dots}_{\text{tylko zmienne opisujące układ}}, \tau) = 0. \quad (24)$$

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.