Termodynamika i Fizyka Statystyczna R

semestr letni 2024-25

Krzysztof Byczuk

Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki, UW
byczuk@fuw.edu.pl
www.fuw.edu.pl/ byczuk

Radosław Przeniosło

Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Fizyki, UW
radek@fuw.edu.pl

30-03-2025

Ćwiczenia:
dr hab. Krzysztof Jachymski, prof. ucz.
mgr Mikołaj Marcinkowski

Pokazy:
mgr Anita Gardias

Warunki zaliczenia

- Zaliczenie w pierwszym terminie
  1. Kolokwium, 14 kwietnia, 2025, sala , 9:00-13:00, test 10p., 3 zadania po 10p.
  2. Kolokwium, 17 maj 2025, sala , 9:00-13:00, test 10p., 3 zadania po 10p.
  3. Egzamin, 23 czerwca 2025, sala , 9:00-13:00, test 10p., 3 zadania po 10p.
  4. Możliwy egzamin ustny i poprawienie oceny w pierwszym terminie
- Zaliczenie poprawkowe
  1. Egzamin pisemny poprawkowy
  2. Egzamin ustny poprawkowy, możliwość poprawy oceny w drugim terminie

Wypadkowa ocena na podstawie zebranej liczby punktów w każdym ze sposobów zaliczania po unormowaniu do 100 :

5+ za 99-100p.,
5 za 90-98p.,
4+ za 81-89p.,
4 za 72-80p.,
3+ za 62-71.,
3 za 50-61p.,
2 za 0-49p.

Uwaga: punkty z zaliczenia w pierwszym terminie i poprawkowym nie sumują się.

1 Tydzień I, 24/02-02/03/2025

1.1 Wykład

I. Termodynamika i fizyka statystyczna - wstęp

1. Termodynamika fenomenologiczna, liczba Avogadro
2. Fizyka statystyczna
3. Krótka historia termodynamiki
4. Historia gazu doskonałego
5. Krótka historia fizyki statystycznej
6. Wiek XX

1.2 Zadania na ćwiczenia

1. Pochodne cząstkowe
2. Metoda Jacobianów
3. Wielkości ekstensywne i intensywne - przykład
4. Formy różniczkowe Pfaffa
5. Czynnik calkujący

1.3 Zadania domowe

1. Wiedząc, że $dU = T(S,V)dS - p(S,V)dV$ jest różniczką zupełną, pokaż, że
$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1\,.$$
2. Pokaż, że w trzech wymiarach czynnik całkujący jednoformę istnieje tylko, jeśli spełnia ona
$$\omega \cdot (\nabla \times \omega) = 0\,.$$
3. Znajdź czynnik całkujący dla formy $\omega = (yz/x)dx + z\,dy + y\,dz$.
4. Rozważmy ciąg kolejnych iloczynów zewnętrznych ω, $d\omega$, $\omega \wedge d\omega$, $d\omega \wedge d\omega$, $\omega \wedge d\omega \wedge d\omega$ itd. Jeśli któryś wyraz się wyzeruje, wszystkie następne też. Twierdzenie (Darboux) mówi, że jeśli r-ty wyraz jest pierwszym znikającym, to dla $r = 2m+1$ mamy
$$\omega = dz + \sum_{i=1}^{m} y_i dx_i\,,$$
zaś dla $r = 2m$ można napisać $\omega = \sum_{i=1}^{m} y_i dx_i$ gdzie x, y, z to funkcje. Sprawdź, jak wyglądają kolejne wyrazy ciągu dla $dU = T\,dS - p\,dV$ i jakiego wymiaru jest w takim razie reprezentacja tej formy.

2 Tydzień II, 03-09/03/2025

2.1 Wykład

II. Podstawowe pojęcia termodynamiki

1. Układ termodynamiczny i zmienne termodynamiczne
2. Temperatura, ciśnienie, zerowa zasada termodynamiki
3. Równowaga termodynamiczna
4. Przemiany termodynamiczne

III. Praca, ciepło, pierwsza zasada termodynamiki

1. Praca mechaniczna
2. Ciepło
3. Pierwsza zasada termodynamiki
4. Entalpia

2.2 Zadania na ćwiczenia

1. Istnienie temperatury empirycznej
2. izotermy bez przecięć
3. Izotermy ciała stałego
4. Czas relaksacji
5. Klasyfikacja stanów układu
6. Równanie stanu 1
7. Równanie stanu 2
8. Równanie stanu 3
9. Równanie stanu 4
10. Współczynnik rozszerzalności

2.3 Zadania domowe

1. Badając układy termodynamiczne można zmierzyć różne współczynniki, między innymi:

   - (izobaryczną) rozszerzalność objętościową $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,
   - (izotermiczny) współczynnik ściśliwości $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$,
   - (izochoryczny) współczynnik termiczny ciśnienia $\kappa_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

   a) Pokaż, że współczynniki α_p, β_T, κ_V nie są od siebie niezależne – znając dwa z nich i parametry termodynamiczne układu można wyznaczyć trzeci.

   b) Oblicz te współczynniki dla gazu spełniającego równanie van der Waalsa:

   $$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT\,,$$

   gdzie a i b to znane stałe. Pokaż, że tak uzyskane współczynniki spełniają relację z podpunktu (a).

2. (a) Udowodnij, że zachodzi związek

   $$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_p\,.$$

   (b) Wiedząc, że współczynnik rozszerzalności objętościowej pewnego gazu zmienia się zgodnie ze wzorem

   $$\alpha_p = A - Bp\,,$$

   gdzie A i B są znanymi stałymi, znajdź dla tego gazu

   $$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_p\,, \qquad \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial V}\right)_p\,.$$

3. Badając pewien gaz zmierzono jego współczynnik termiczny ciśnienia:

   $$\kappa_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} + \frac{a}{T^2 v}\,,$$

   gdzie $v = V/n$ to objętość molowa, zaś a to stała. Zauważono również, że w wysokich temperaturach objętość molowa tego gazu różni się od odpowiadającej objętości molowej gazu doskonałego o stałą wartość b:

   $$\lim_{T\to\infty}\left(v - \frac{RT}{p(T,v)}\right) = b\,.$$

   Znajdź równanie stanu tego gazu.

4. Dla pewnego gazu spełnione są związki

   $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}\,, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p} - anR\,,$$

   gdzie a to znana stała. Znajdź równanie stanu tego gazu.

3 Tydzień III, 10-16/03/2025

3.1 Wykład

IV. Druga zasada Termodynamiki

1. Historyczne sformułowania drugiej zasady termodynamiki
2. Sprawność maszyn cieplnych i bezwzględna skala temperatury

3.2 Zadania na ćwiczenia

1. Proces pseudostatyczny
2. Proces Joule'a-Thomsona
3. Praca w polu magnetycznym
4. Pierwsza zasada termodynamiki dla magnetyka
5. Proces adiabatyczny gazu doskonałego
6. Niezależne zmienne termodynamiczne
7. Pojemność cieplna przy stałym N lub μ
8. Wybrane procesy termodynamiczne

3.3 Zadania domowe

1. Analogicznie do materiałów magnetycznych możemy rozważać termodynamikę dielketryków. Niech układ składa się z kondensatora podłączonego do źródła o napięciu $\mathcal{U}$, w który wsunięty jest dielektryk. Na płytce kondensatora nad powierzchnią dielektryka gęstość ładunku wynosi Σ (łączny ładunek Q), a poza dielektrykiem σ (q). Wyindukowany ładunek na powierzchni dielektryka ma gęstość $-P$ (polaryzacja). Zakładamy jednorodne pole elektryczne wewnątrz kondensatora. Pokaż, że praca potrzebna na zmianę ładunku na płytce wynosi

$$W = E\left(\epsilon_0 V_0 dE + V dP\right) ,$$

gdzie pierwszy człon opisuje pusty kondensator o objętości V_0, zaś objętość dielektryka to V. Zatem pierwsza zasada termodynamiki dla elektryka gdy pole elektryczne jest stałe to

$$dU = Q + \vec{E} d\vec{\mathcal{P}}$$

2. Znajdź ciepło molowe gazu doskonałego ($pv = RT$) który podlega odwracalnej przemianie, w której $pv^{a+1} = \text{const}$.

3. Korzystając tylko z pierwszej zasady, udowodnij wzór

$$(c_p - c_v)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = 1$$

4. Oblicz współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej $\alpha_p = (1/V)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ i ściśliwości izotermicznej $k_T = -(1/V)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ oraz prężności izochorycznej $\beta_V = (1/p)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ gazu z równaniem stanu Dietericiego

$$p(V - nb) = nRT \exp\left(-\frac{an}{TV}\right) .$$

Jaki związek spełniają te współczynniki? Czy da się to stwierdzić bez znajomości dokładnej postaci równania stanu?

4 Tydzień IV, 17-23/03/2025

4.1 Wykład

IV. Druga zasada Termodynamiki

1. Entropia i II zasada termodynamiki
2. Entropia jako zmienna termodynamiczna

4.2 Zadania na ćwiczenia

1. Pochodne energii wewnętrznej
2. Pochodne pojemności cieplnych
3. Proces izoentalpowy Joule'a-Thomsona
4. Pojemnosci cieplne dla gazów van der Waalsa i Berthelota
5. Rozprężanie gazu van der Waalsa do próżni
6. Twierdzenie Hessa
7. Entalpa reakcji chemicznej z tw. Hessa
8. Ciepło w procesie izotermicznym z dielektrykiem
9. Pojemność cieplna paramagnetyka

4.3 Zadania domowe

1. Wykorzystując prawo Hessa, oblicz ciepło $\bar{Q}$ wydzielane w reakcji

$$\mathrm{C_{grafit}} + 2\,\mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{CH_4} + \bar{Q} ,$$

na podstawie ciepeł wydzielanych w następujących reakcjach chemicznych

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{H_2O} + \bar{Q}_1 ,$$

$$\mathrm{C_{grafit}} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2} + \bar{Q}_2 ,$$

$$\mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + \bar{Q}_3 ,$$

gdzie $\bar{Q}_1 = 285{,}8$ kJ, $\bar{Q}_2 = 393{,}5$ kJ i $\bar{Q}_3 = 890{,}4$ kJ.

2. Korzystając z tożsamości Maxwella udowodnionej na ćwiczeniach

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

udowodnij następującą postać tożsamości Mayera

$$C_p - C_V = TV\frac{\alpha_p^2}{\beta_T} ,$$

gdzie $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ i $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

3. Pokaż, że jeśli energia wewnętrzna pewnego gazu przy ustalonej temperaturze nie zależy od jego objętości ($\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$), to wtedy

- jego pojemność cieplna C_V też nie zależy od objętości: $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$,
- jego równanie stanu postać $V = f(p/T)$, gdzie $f(\cdot)$ jest pewną funkcją ilorazu p/T,
- różnica $C_p - C_V$ tego gazu też jest pewną funkcją ilorazu p/T.

4. Infinitezymalna praca rozciągnięcia gumowej taśmy o naprężeniu K z długości L do $L + \mathrm{d}L$ wynosi $W = K\mathrm{d}L$. Naprężenie pewnej gumowej taśmy jest, przy ustalonej długości L, liniową funkcją temperatury: $K = TA(L)$. Pokaż, że energia wewnętrzna takiej taśmy nie zależy od długości ($\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$) i że w zakresie długości L, dla których jej naprężenie K jest dodatnie, jej entropia maleje przy izotermicznym rozciąganiu. Pokaż też, że w tym samym zakresie długości temperatura taśmy wzrasta, gdy jest adiabatycznie rozciągana.

5 Tydzień V, 24-30/03/2025

5.1 Wykład

IV. Druga zasada Termodynamiki

1. Entropia jako funkcja stanu, równanie podstawowe termodynamiki
2. III zasada termodynamiki, postulat Nernsta
3. Podsumowanie zasad termodynamiki

V. Zmienne losowe i rozkłady prawdopodobieństwa

1. Elementy teorii prawdopodobieństwa
2. Funkcje tworzące, momenty, kummulanty i korelacje

5.2 Zadania na ćwiczenia

1. Równoważność sformułowań Clausiusa i Kelvina II zasady termodynamiki
2. Sprawność w procesach nieodwracalnych
3. Temperatura bezwględna z paramagnetycznym ciałem roboczym
4. Sprawność lodówki Carnot'a
5. Nierówność Clausiusa
6. Transformacja skalowania entropii
7. Cieplny równoważnik pracy w cyklu Mayera
8. Cykl Carnot'a, zmiana entropii
9. Praca w cyklu odracalnym
10. Sprawność w cyklu odwracalnym innym od Carnot'a
11. Sprawność silnika Stirlinga
12. Entropia gazu van der Waalsa
13. Potencjał chemiczny gazu doskonałego
14. Zastosowania pochodnych entropii
15. Niemożliwość ochłodzenia wody w pokoju

5.3 Zadania domowe

1. Wyprowadź wzory na energię wewnętrzną orz entropię wyrażone w zmiennych T i v dla jednego mola gazu opisanego równaniem stanu Berthelota
$$\left(p + \frac{a}{v^2 T}\right)(v - b) = RT$$
zakładając, że znana jest jego molowa pojemność cieplna $c_v(T, v_0)$ jako funkcja temperatury przy jednej wartości v_0 molowej objętości. Zapisując ją jako sumę $c_v(T, v) = c_v^0(T) + \delta c_v(T, v)$, w której c_v^0 jest częścią niezależną od objętości i odpowiada c_v gazu doskonałego wyznacz poprawkę δc_v pamiętając, że gazy bardzo rozrzedzone zachowują się jak gaz doskonały.
2. Cykl Diesla składa się z czterech przemian:
   - izobarycznego rozprężania gazu od V_1 do V_2
   - adiabatycznego rozprężania do V_3
   - chłodzenia przy stałej objętości
   - adiabatycznego sprężania z powrotem do stanu początkowego.

   Oblicz sprawność tego cyklu dla gazu doskonałego.
3. Cykl Otto składa się z czterech przemian, dwóch adiabatycznych i dwóch izochorycznych. Oblicz sprawność tego cyklu dla gazu doskonałego i wyraź przez objętości gazu w kolejnych punktach.
4. Cykl Stirlinga składa się z czterech przemian, dwóch izotermicznych i dwóch izochorycznych. Oblicz sprawność tego cyklu dla gazu doskonałego.
5. Wyznacz maksymalną pracę, jaką możemy uzyskać łącząc ze sobą dwa naczynia o różnych objętościach V_1 i V_2 utrzymywane w identycznej temperaturze i zawierające po n moli tego samego gazu doskonałego o stałym cieple molowym c_v.

6 Tydzień VI, 31/0306/04/2025

6.1 Wykład

V. Zmienne losowe i rozkłady prawdopodobieństwa

1. Prawdopodobieństwo, informacja i entropia informacyjna
2. Centralne twierdzenie graniczne i rozkład Maxwella

VI. Podstawy fizyki statystycznej

1. Wspólne cechy układów makroskopowych, mikro i makrostany
2. Postulat równych prawdopodobieństw a priori
3. Hipoteza ergodyczna

6.2 Zadania na ćwiczenia

1. Sprawność cyklu Carnot'a na gazie doskonałym
2. Sprawność cyklu Otto na gazie doskonałym
3. Termodynamika gazu doskonałego fotonów
4. Sprawność cyklu Carnot'a na fotonach
5. Termodynamika czarnej dziury
6. Sprawność cyklu Carnot'a na czarnej dziurze i fotonach

Literatura

- Ch. Kittel, H. Kroemer, Thermal Physics.
- J. P. Casquilho, P.I.C. Teixeira, Introduction to statistical physics.
- K. Huang, Statistical mechanics.
- F. Schwabl, Statistical mechanics.
- R.H. Swendsen, An introduction to statistical mechanics and thermodynamics.
- F. Reif, Statistical physics.
- F. Mandl, Statistical physics.
- H.B. Callen, Thermodynamics.