Termodynamika to nauka, która rozważa układy makroskopowe. W nich ilość cząstek rozważa się sumarycznie, a nie indywidualnie jak w mechanice.

$$N \sim 6.023 \cdot 10^{23}$$

1 Różniczki

Jeśli wiemy, że jakaś własność stanu X, jest funkcją stanu: $X = X(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, to możemy zapisać:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial x_2}\right) dx_2 + \cdots + \left(\frac{\partial X}{\partial x_n}\right) dx_n$$

Dla formy różniczkowej:

$$dz(x,y) = M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

warunek zupełności to:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

Jeśli jest on spełniony, to można powiedzieć, że $z(x,y)$ może być funkcją stanu.

Przykład 1.1

Na przykład, załóżmy, funkcję stanu: $z(x,y) = x^3 + y^2$. Wtedy:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy = 3x^2 dx + 2y dy$$

Ponieważ;

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = 0$$

to możemy powiedzieć, że $z(x,y)$ może być funkcją stanu.

2 Stany

- Izotermiczny - stała temperatura
  $dU = 0 \quad \partial W = -\partial Q$
- Izobaryczny - stałe ciśnienie
  $dp = 0, \quad dU = \partial Q, \quad \partial Q = dH$
- Izochoryczny - objętość jest stała
  $\partial W = 0, \quad dU = \partial Q, \quad dV = 0$
- Adiabatyczny - ciepło jest stałe
  $\partial Q = 0, \quad dU = \partial W$

Dla procesu quasi-statycznego, praca wykonana przez gaz przy zmianie objętości:

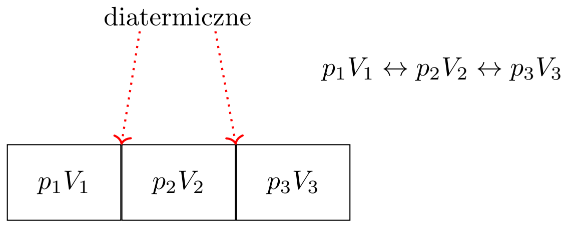
$$\partial W = -pdV$$

3 Zerowa zasada termodynamiki

W stanie równowagi termodynamicznej nie zachodzą żadne systematyczne zmzmiany parametrów. Nie zachodzą także żadne systematyczne przepływy wielkości termodynamicznych.

Bycie w stanie równowagi termodynamicznej jest tranzytywne. Jeśli stworzymy trzy zamknięte układy, obok siebie tak aby mogły przekazywać ciepło, to stan się w nich wyrówna prędzej czy później. Dojdzie do stanu równowagi termodynamicznej.

Rozróżniamy dwa rodzaje stanów równowagi. Pełna równowaga termodynamiczna, to prawdziwie pełna równowaga. Nic się nie zmienia ani przepływa. Druga, pozwala na drobne zmiany, w interesującej nas skali czasowej. Można też pominąć niektóre parametry oczywiście.



Rysunek 1: Układ układów w równowadze, które z czasem osiągną równowagę między sobą.

4 Pierwsza zasada termodynamiki

W układzie makroskopowym, energia wewnętrzna układu zostaje zachowana. W skalach mikroskopowych rozważamy energie kinetyczne i potencjalne wszystkich cząstek. Fenomenologicznie rozważamy sumę wszystkich energii w układzie (U). Istnieje wielkość U, która jest f stanu.

$$\partial W = \sum_k X_k dX_k$$

gdzie X_k są parametrami stanu.

Załóżmy, że $\Delta U = W$, czyli zmiana energii wewnętrznej jest równa pracy wykonanej nad układem. Wtedy, po wykonaniu pracy, w której wrócimy do stanu początkowego, mielibyśmy $W \neq 0 \not\Rightarrow \Delta U = 0$; oczywista sprzeczność. Stąd, mamy że:

$$dU = \partial W + \partial Q$$

Przykład 4.1

Wiemy, że $U = U(T, V)$, a nad układem można wykonać jedynie pracę objętościową (W_v).

Zatem, $W_v \Rightarrow \partial W = -pdV$. Z pierwszej zasady termodynamiki wiemy, że $dU = \partial W + \partial Q \Rightarrow dU = -pdV + \partial Q$. Możemy też rozpisać postać dU:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$$

To możemy przekształcić do:

$$\partial Q = pdV + dU \Rightarrow \partial Q = pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + p\right] dV$$

W tej formie dobrze widac, że Q nie jest funkcją stanu, ale zależy od zmian w objętości i temperaturze.

5 Temperatura i ciepło

Temperatura to parametr makroskopowy opisujący stan równowagi termodynamicznej. Jeżeli dwa układy są w stanie równowagi termodynamicznej to ich temperatury są równe. Jeśli połączymy dwa układy o różnych temperaturach to ich temperatury się wyrównają.

Pojemnością cieplną nazywamy ilość ciepła Q potrzebną do zmiany temperatury.

$$\mathcal{C}_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x$$

Z kolei, ciepło właściwe C_x definiujemy jako:

$$C_x = \frac{\mathcal{C}_x}{m}$$

Dla pewnego stanu stałego ciśnienia ciśnienia, mamy:

$$\mathcal{C}_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Dla pewnego stanu stałej pojemności, mamy:

$$\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Przykład 5.1

Załóżmy, izobarę, czyli: $U = U(T, V)$. Na podstawie z 1 zasady termodynamiki, oraz definicji ciepła właściwego, chcemy znaleźć związek między tymi własnościami.

Z definicji ciepła właściwego, mamy:

$$\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \mathcal{C}_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$$

Z 1 zasady termodynamiki można w tych warunkach wyprowadzić wzór na ∂Q (4.1).

$$\partial Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = \mathcal{C}_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$\Downarrow \quad : dT_P$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \mathcal{C}_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

6 Gaz Doskonały

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{RT}{p}$$

gdzie p to ciśnienie, V to objętość, n to ilość moli gazu, R to stała gazowa, a T to temperatura.

Przykład 6.1

Dla gazu $V = V(p, T)$, $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dt$.

$$dV = -\frac{RT}{p^2} dp + \frac{R}{p} dT$$

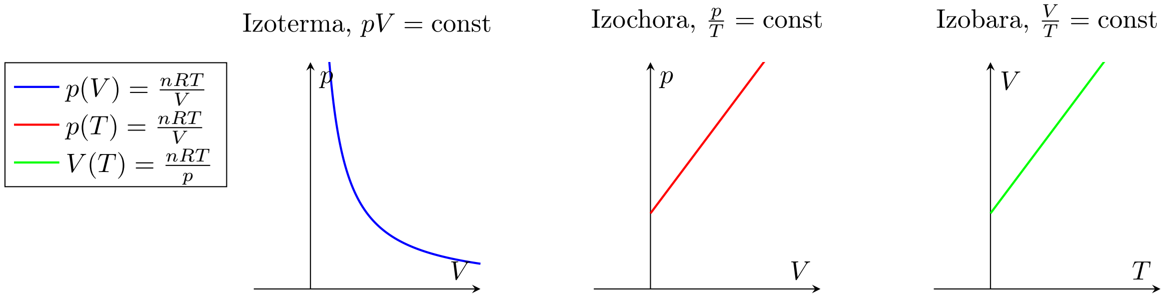
Gaz doskonały spełnia:

- cząstki poruszają się chaotycznie
- cząstki to punkty materialne $V = 0$
- cząsatki podlegają prawom Newtona
- poza momentami zderzeń, na cząstki nie działają siły
- zderzenia są sprężyste

zatem, powietrze w pojemniku spoczywającym o stałej objętości V jest doskonałe.

6.1 Prawa empiryczne

Jest to zbiór praw, dla gazu doskonałego w specyficznych warunkach, z reguły, ograniczenia warunków brzegowych.



6.2 Równanie adiabaty

Przykład 6.2

Wyprowadźmy równanie adiabaty dla gazu doskonałego.

$$pV = nRT \quad \mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V = nR \quad dU = \partial W = -pdV \quad U = U(T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \mathcal{C}_V dT = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV \quad \mathcal{C}_V \frac{dT}{T} = -\frac{nRdV}{V}$$

Całkujemy, aby wyeliminować dT i dV.

$$\mathcal{C}_V \ln T = -nRmV + C = -(\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V)mV + C$$

Tutaj C to stała, naturalny efekt całkowania.

$$\ln T^{\mathcal{C}_V} = \ln \overline{C} V^{-(\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V)}$$

$$T^{\mathcal{C}_V} = \overline{C} V^{\mathcal{C}_V - \mathcal{C}_P} \Rightarrow T = \overline{C}^x V^{\frac{\mathcal{C}_V - \mathcal{C}_P}{\mathcal{C}_V}}$$

$$T = \overline{C}^x V^{\frac{\mathcal{C}_V - \mathcal{C}_P}{\mathcal{C}_V}} = \overline{C}^x V^{1-\kappa}$$

$$nRT = \tilde{C} V^{1-\kappa}$$

$$pV^\kappa = \tilde{C}$$

Stałe $\overline{C}$, $\overline{C}^x$, $\tilde{C}$ to po prostu różne stałe, wynikające z logarytmów. Zazwyczaj, te stałe są stałe dla **danej adiabaty**. To oznacza, że można przyrównać te stałe do siebie wraz z zmianą jakiegoś parametru (np. objętości).

Przykład 6.3

Zakładając środowisko adiabatyczne, trzeba wyprowadzić pracę przy zmianie objętości.

$$\overset{p_1}{V_1} \to \overset{p_2}{V_2} \qquad W = ?$$

$$\partial W = -p dV \quad pV^\kappa = \tilde{C} \Rightarrow p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \quad pV = nRT$$

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \quad W = \int \partial W = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\kappa}{V^\kappa} \cdot dV = -p_1 V_1^\kappa \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\kappa} \cdot dV$$

$$W = -p_1 V_1^\kappa \left[\frac{V^{-\kappa+1}}{1-\kappa} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right)$$

To jest jakaś postać, ale da się jeszcze uprościć ją.

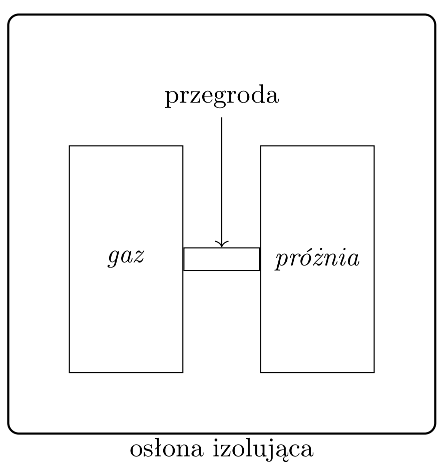
$$\left. \begin{aligned} V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \quad & \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{p_1}{p_2} \\ p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \Rightarrow \quad & \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\kappa \end{aligned} \right\} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\kappa = \frac{T_2}{T_1} \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$W = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{p_1 V_1}{(\kappa - 1) T_1} (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_2 - T_1)$$

6.3 Inne równania

- $W = p(V_1 - V_2) = nR(T_1 - T_2)$ - izobara
- $W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$ - izoterma
- $W = 0$ - izochora

6.4 Doświadczenie Joule'a



Rysunek 2: Diagram eksperymentu Joule'a

Po usunięciu przegrody, temperatura gazu się nie zmienia. Stąd:

$$U \neq U(V)$$

U jest funkcją temperatury.

$$dU = n\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = n\mathcal{C}_V dT \quad U(T) = n\mathcal{C}_V T$$

6.5 Rozkład Maxwella

Rozkład pradopodobieństwa prędkości cząstek gazu doskonałego v w danej temperaturze to:

$$\rho(v) = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}$$

Przykład 6.4

$$\langle f(v)\rangle = \int_0^\infty f(v)\rho(v)dv$$

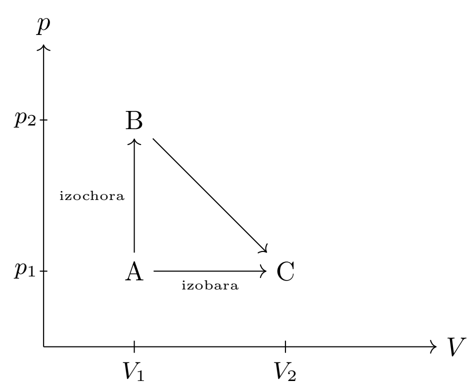
$$\langle v^2\rangle = \int_0^\infty v^2\rho(v)dv = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty v^4 e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}dv = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{m_0}{2k_B T}^5}} =$$

$$= \frac{3}{2}\pi^{\frac{3}{2}}\left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{m_0}{2k_B T}\right)^{-\frac{5}{2}} = \frac{3}{2}\left(\frac{m_0}{2k_B T}\right)^{-\frac{2}{2}} = 3\frac{k_B T}{m_0}$$

6.6 Zasada ekwipartycji energii

Na każdy stopień swobody, średnia energia kinetyczna gazu wynosi $\frac{1}{2}k_B T$

7 Cykle termodynamiczne



Rysunek 3: Przykładowy cykl termodynamiczny

Przykład 7.1

- $A \to B$:
  $\partial W_{AB} = -pdV = 0$
  $W_{AB} = 0$

- $B \to C$:
  $\partial W_{BC} = -pdV$

$$W_{BC} = -\int pdV = -\int_{V_1}^{V_2} p(v)dV$$

Jeśli założymy, że $p(v)$ jest liniowa w $[V_1, V_2]$:

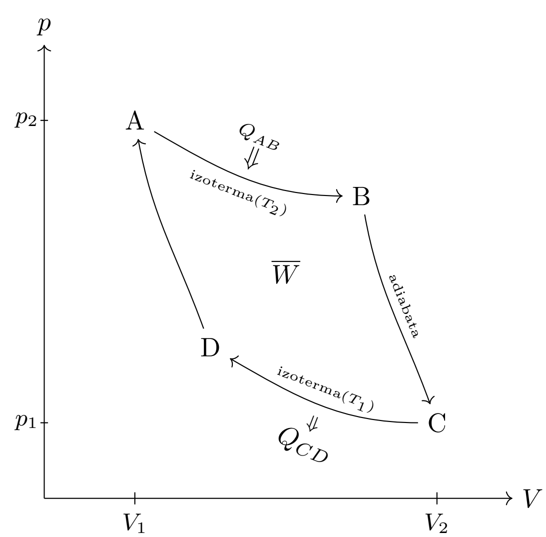
$$W_{BC} = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{p_2 - p_1}{V_1 - V_2}(V_2 - V) + p_1 \right) dV = -\left(p_1(V_2 - V_1) + \frac{1}{2}(p_2 - p_1)(V_2 - V_1) \right)$$

- $A \to C$:
  $\partial W_{AC} = -p_1 dV$

$$W_{AC} = -p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_1(V_2 - V_1)$$

7.1 Cykl Carnota

Jest to cykl z czterema przejściami, symetrycznie, izoterma(T_1) - adiabata - izoterma(T_2) - adiabata. $T_2 > T_1$. W ramach cyklu wydzielane i pobierane jest ciepło.



Rysunek 4: Cykl Carnota

Z definicji:

$$\eta = \frac{\overline{W}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

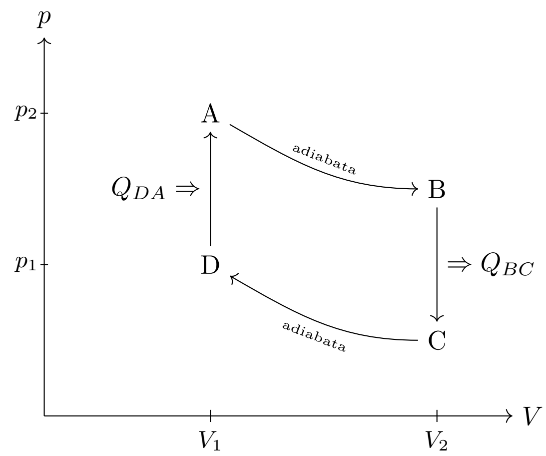
Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$\overline{W} = Q_{AB} + Q_{CD}$$

7.2 Cykl Otta

$$Q_{DA} = n\mathcal{C}_V(T_A - T_D) > 0 \quad Q_{BC} = n\mathcal{C}_V(T_C - T_B) > 0$$

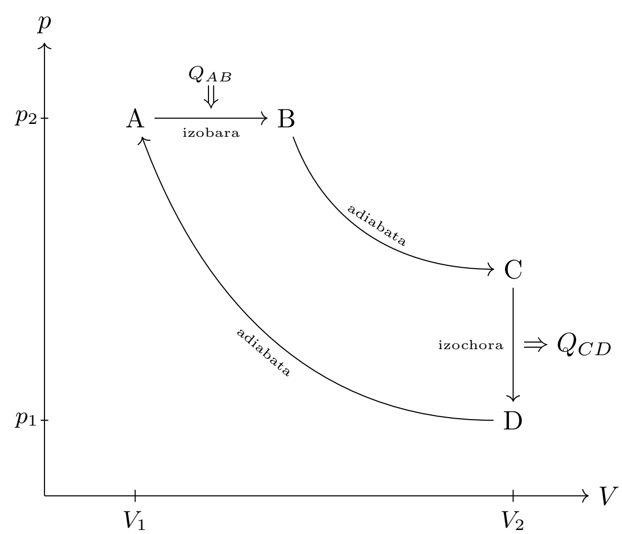
$$\eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_B} = 1 - r^{1-\kappa}$$



Rysunek 5: Cykl Otta

$$r = \frac{V_C}{V_D} > 1$$

7.3 Cykl Diesel'a



Rysunek 6: Cykl Diesel'a

$$r = \frac{V_D}{V_A} \quad k = \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{CD} = n\mathcal{C}_V(T_D - T_C) < 0 \quad Q_{AB} = n\mathcal{C}_p(T_B - T_A) > 0$$

$$\eta = 1 - \frac{\mathcal{C}_V(T_C - T_D)}{\mathcal{C}_p(T_B - T_A)} = 1 - \frac{(T_C - T_D)}{\kappa(T_B - T_A)}$$

8 Entropia

Entropia to funkcja stanu, która się zmienia, gdy ciepło jest wymieniane między układem i jego otoczeniem:

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

$$S = k_B \ln T$$

Przykład 8.1

Obliczmy entropię gazu doskonałego.

$$S = S(V,T) \quad dU = \partial Q + \partial W = \partial Q - pdV = n\mathcal{C}_V dT \quad pV = nRT$$

$$\partial Q = pdV + n\mathcal{C}_V dT \Rightarrow dS = \frac{p}{T}dV + \frac{n\mathcal{C}_V}{T}dT = \frac{nR}{V}dV + \frac{n\mathcal{C}_V}{T}dT$$

Mamy teraz postać różniczkową. Aby uzyskać postać funkcji, musimy zcałkować:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + n\mathcal{C}_V \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$S(T,V) = \int dS = nR\ln(V) + n\mathcal{C}_V \ln(T) + C(n)$$

Jeśli wykorzystamy wzór na $\mathcal{C}_V$ dla gazu doskonałego, możemy ten wzór jeszcze uprościć

$$\mathcal{C}_V = \frac{\sigma}{2}R \Rightarrow S(V,T) = nR\ln\left(VT^{\frac{\sigma}{2}}\right) + C$$

8.1 Własności

- Addytywność: $A = B \cup C \to S_A = S_B + S_C$
- $dE = TdS$
- $\partial Q = TdS$

8.2 Entropia gazu doskonałego

$$S(V,T) = C_0(N) + Nk_B \ln\left(BT^{\frac{3}{2}}\right)$$

Dla 1 atmosfery mamy:

$$n = \frac{N}{V} \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi h^2}{mk_BT}} \quad S = Nk\left[\frac{5}{2} - \ln\left(n\lambda^3\right)\right]$$

9 Entalpia

Entalpia to suma wewnętrznej energii systemu termodynamicznego.

$$H(S,p) = U + pV$$

Jest to funkcja stanu, zależna od entropii i ciśnienia.

10 Relacje Maxwella

Jest to zbiór relacji, które można wyprowadzić z definicji potencjałów termodynamicznych, przy pewnych założeniach. W ramach relacji, zakładamy proces odwracalny na gazie doskonałym, co tłumaczy się do:

$$\left.\begin{aligned} \partial Q &= TdS \\ \partial W &= -pdV \end{aligned}\right\} \Rightarrow dU = \partial Q + \partial W = TdS - pdV$$

Przykład 10.1

Na podstawie definicji energii wewnętrznej układu U, możemy wyprowadzić pierwszą relację Maxwella.

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

Ponieważ:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + dV = TdS - pdV$$

to możemy zauważyć że:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Jeśli potem obliczymy pochodne mieszane, i założymy, że muszą być równe bo U jest "ładną funkcją":

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \end{aligned}\right\} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Przykład 10.2

Na podstawie defincji entalpii, możemy wyprowadzić drugą relację Maxwella.

$$H = U + pV = H(S, p)$$

Rozwijając dH na podstawie definicji H:

$$dH = dU + d(pV) = \partial Q + \partial W + d(pV) = TdS - pdV + Vdp + pdV = TdS + Vdp$$

równocześnie, z definicji $H = H(s, p)$;

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

Teraz, podobnie jak w poprzednim przykładzie 10.1, możemy zauważyć, że:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

i co za tym idzie, zakładając, że H to "ładna funkcja":

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Przykład 10.3

Na podstawie energii swobodnej (Helmholtza) F, możemy wyprowadzić kolejną relację Maxwella.

$$F = U - TS = F(T, V)$$

Rozwijając z definicji dF:

$$dF = dU - SdT - TdS = TdS - pdV - SdT - TdS = -pdV - SdT$$

Na podstawie definicji, podobnie jak w poprzednich przykładach:

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

I teraz, po podstawieniu i ponownym założeniu "ładnego"F:

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

Przykład 10.4

Na podstawie entalpii swobodnej (Gibbsa) G, możemy wyprowadzić kolejną relację Maxwella

$$G = H - TS = G(T, p)$$

Rozwijając z definicji G:

$$dG = dH - SdT - TdS = dU + d(pV) - SdT - TdS = \partial Q + \partial W + Vdp + pdV - SdT - TdS =$$

$$= Vdp - SdT$$

Dostajemy następujące relacje:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

które po założeniu "ładnego"G:

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

Relacje są prawdziwe, jeśli spełnione są założenia.

11 Zespół kanoniczny

Przykład 11.1

Dowód

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)_V \quad \beta = \frac{1}{T}$$

Najpierw, rozbijemy prawą część równania:

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)_V = F + \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V \beta = F + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_V \beta$$

Jeśli rozwiniemy definicję F, oraz jej różniczki, to dostaniemy uproszczenie:

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

Następnie z własności pochodnej możemy uprościć drugi czynnik:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial \beta^{-1}}{\partial \beta}\right)_v = -\frac{1}{\beta^2} = -T^2$$

Co finalnie daje nam:

$$U = F + (-S)(-T^2)\beta = F + ST = U - TS + TS = U \quad \square$$

Przykład 11.2

Dowód

$$H = \frac{\partial}{\partial \beta}(BG)_p$$

Rozwijając równanie, uzyskamy znajomą nam już postać:

$$H = \frac{\partial}{\partial \beta}(BG)_p = G + \beta \left(\frac{\partial G}{\partial \beta}\right)_p = G + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_p \beta$$

Jeśli rozwiniemy definicję G i jej różniczki, to dostaniemy uproszczenie:

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Z poprzedniego przykładu już znamy drugie uproszczenie, stąd:

$$H = G + (-S)(-T^2)\beta = G + TS = H - TS + TS = H \quad \square$$

Przykład 11.3

Dowód

$$\left(\frac{\partial \mathcal{C}_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Jeśli rozwieniemy definicję $\mathcal{C}_V$, to dostaniemy wyrażenie z S:

$$\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{TdS}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Z definicji S, możemy wyrazić $\mathcal{C}_V$ przy pomocy F:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \Rightarrow dS = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) \Rightarrow \mathcal{C}_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$$

Z definicji p, możemy prawą stronę równania zapisać też przy pomocy F:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{\partial^3 F}{\partial T^2 \partial V}$$

Na koniec, z definicji różniczki, możemy przyrównać obydwie strony:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{C}_V}{\partial V}\right)_T = -T\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) = T\left(-\frac{\partial^3 F}{\partial T^2 \partial V}\right) = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad \square$$

Przykład 11.4

Dowód

$$\left(\frac{\partial \mathcal{C}_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

Jeśli rozwiniemy definicję G i jej różniczki, to będziemy mogli wyrazić V przez G:

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Teraz możemy wyrazić prawą stronę równania przez G:

$$-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}V = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)$$

Na koniec wystarczy tylko rozwinąć $\mathcal{C}_p \to \partial Q \to dS \to G$ i przyrównać obydwie strony równania:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{C}_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{TdS}{dT}\right)_p = -T\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -T\frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \partial p} \quad \square$$

12 Potencjał chemiczny

Potencjał chemiczny zapisujemy jako μ.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{s,p}$$

$$dG \rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

12.1 Wielki potencjał termodynamiczny

$$\Omega = F - \mu n$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - nd\mu$$