Wykład 6

Transformacje Legendre'a
i nowe funkcje stanu

- Poszukiwanie nowych funkcji stanu: transformacje Legendra
- Energia swobodna Helmholtza oraz Gibbsa
- Czy istnieje potencjał termodynamiczny zależny jedynie od zmiennych intensywnych?

Z dotychczasowych rozważań wyodrębniliśmy 2 funkcje stanu:

$$U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$dU = TdS - pdV + \underbrace{\sum_i X_i dx_i}_{D\bar{W} \text{ (praca nieobjętościowa)}} + \sum_j \mu_j dN_i$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right) dx_i + \ldots$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right), \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right), \quad \ldots.$$

oraz

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \sum_i X_i\, dx_i + \sum_j \mu_j\, dN_i}$$

$$S = S\left(U, V, \{x_i\}, \{N_j\}\right)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{X_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_i$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right) dx_i + \ldots$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right), \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right), \quad \ldots.$$

$$\begin{cases} U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_i \\ S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{X_i}{T} x_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_i \end{cases}$$

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_i x_i\, dX_i + \sum_j N_j\, d\mu_j = 0}$$

Problemy z energetyczną bądź entropową reprezentacją:

- Ekstensywne parametry wewnętrzne układu odgrywają rolę niezależnych zmiennych stanu

- Jest to przeciwieństwo praktyki, np. w laboratorium fizyki o wiele łatwiej mierzyć i kontrolować parametry intensywne, takie jak **T** czy **p**

Powstaje więc pytanie:

- Czy można tak przeformułować formalizm dla **U** bądź **S,** aby rolę parametrów niezależnych pełniły niektóre parametry intensywne, będące pochodnymi **U** (bądź **S)** np.

$$\mathbf{T} = \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{S}}\right) \quad \text{bądź} \quad -\mathbf{p} = \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{V}}\right)$$

•Pytanie, które się pojawia można więc sformułować w następujący sposób:

Przypuśćmy, że

$$\boxed{y = y(x_0,\ x_1,\ \ldots,\ x_n)} \quad \Rightarrow \quad y = U \text{ lub } S$$

$$X_k \stackrel{df}{=} \frac{\partial y}{\partial x_k} \quad \Leftrightarrow$$

Czy pochodne można rozważać jako zmienne niezależne?

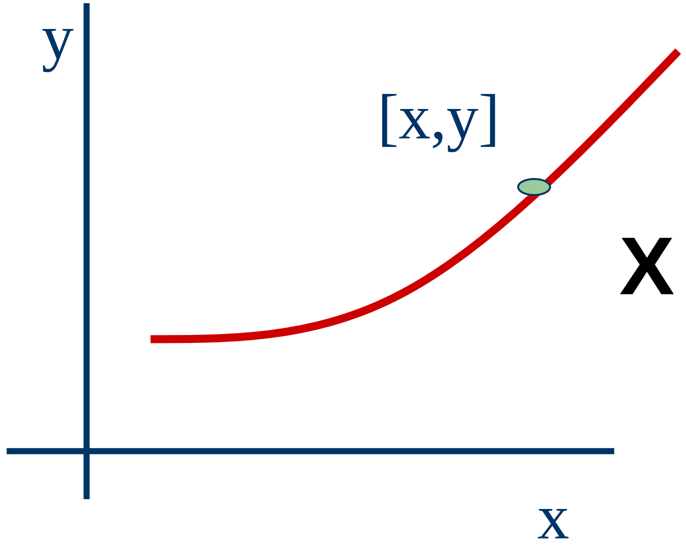
tzn. Czy można znaleźć inne funkcje stanu (zależne od X_k), <u>bez straty informacji zawartej</u> w fundamentalnej relacji y = y(….)

Taki alternatywny opis mógłby potencjalnie uprościć analizę konkretnych problemów fizycznych.

Rozwiązaniem powyższego problemu jest technika tzw. Transformacji Legendre’a

Dla prostoty rozważymy na początek funkcję jednej zmiennej niezależnej:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x})$$



$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{dy}}{\mathbf{dx}}$$

$$\cancel{y = y(x) = y(x(X))\ ?}$$

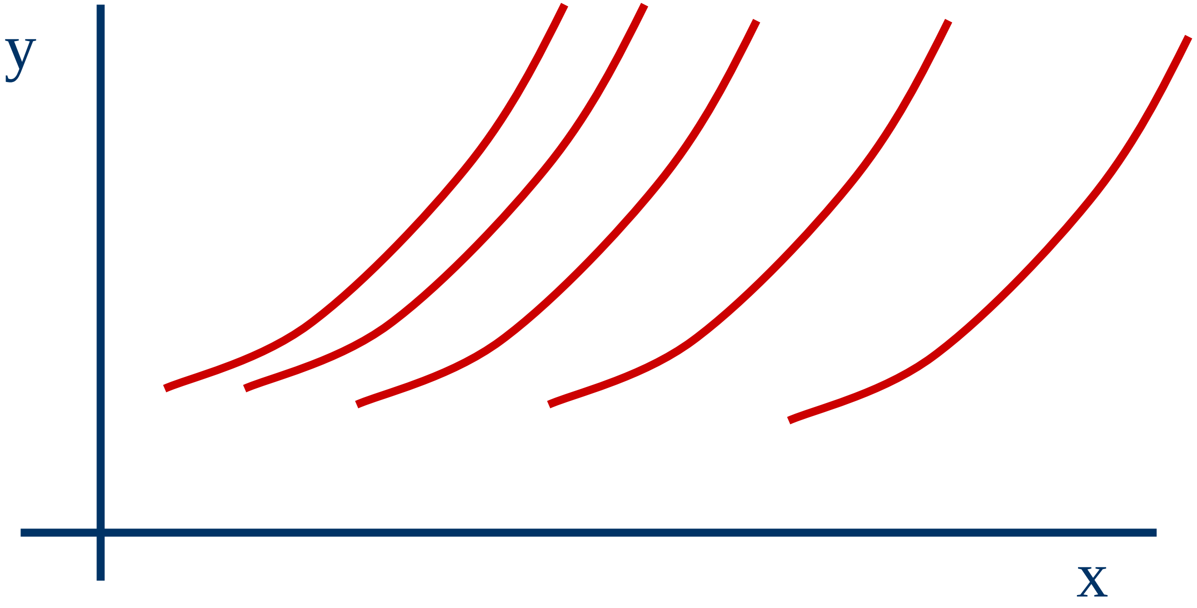
Chwila refleksji pokazuje, że zwyczajne zastąpienie x przez X jest niedobre, bowiem tracimy matematyczną informację zawartą w oryginalnej funkcji.

Z geometrycznego punktu widzenia znajomość $X = \dfrac{dy}{dx}$

nie pozwala zrekonstrułować wyjściowej krzywej.

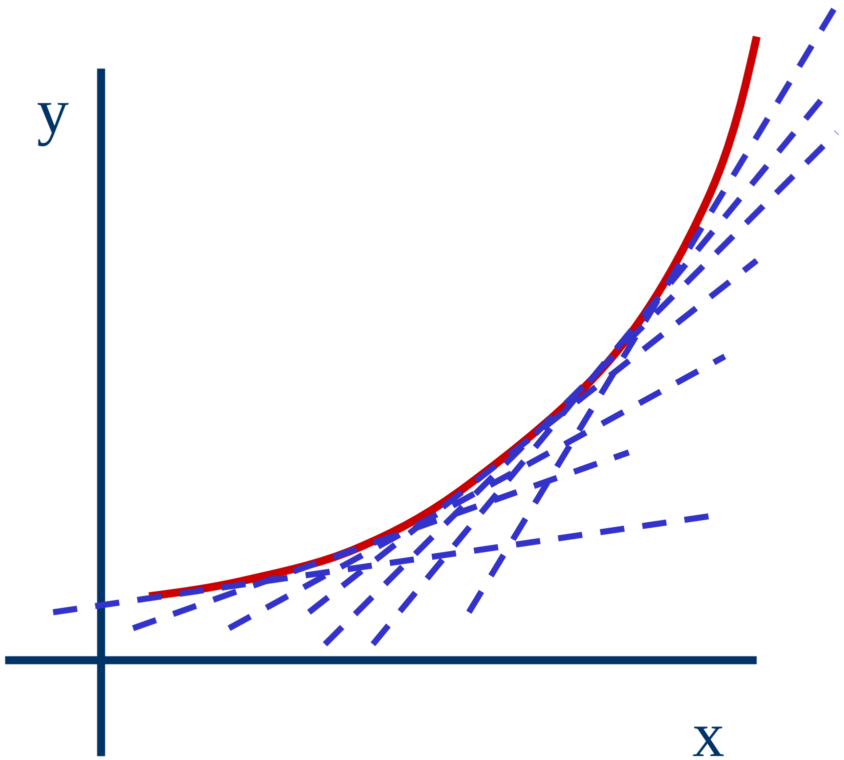
Powód:

cała rodzina krzywych przesuniętych równolegle ma tą samą pochodną:

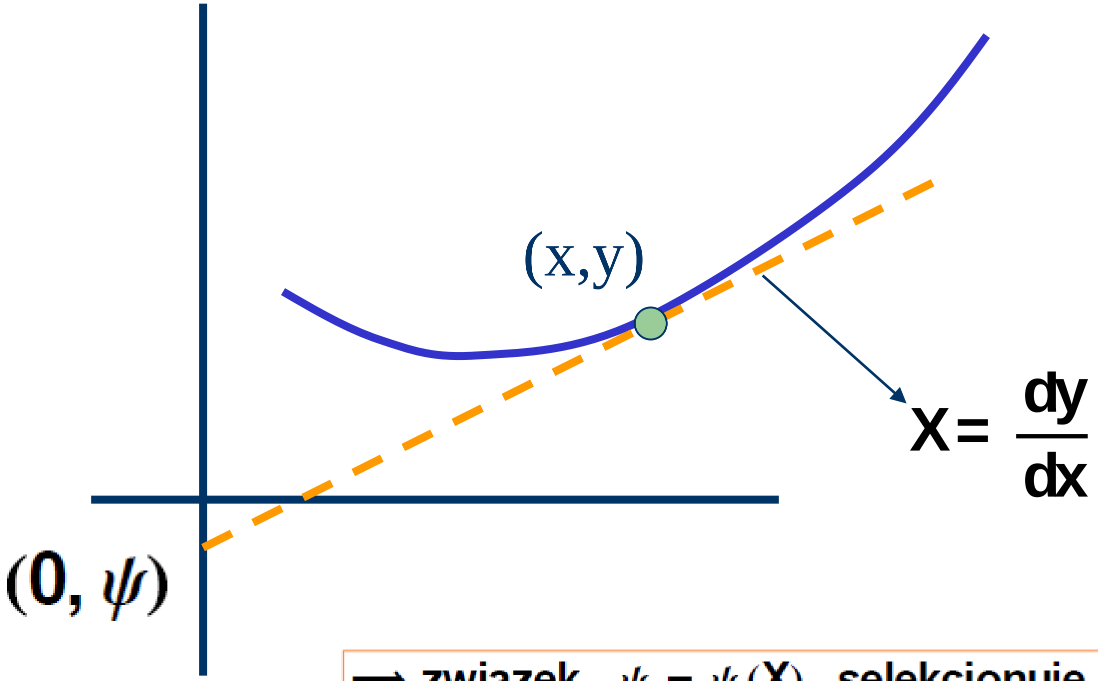


Rozwiązanie problemu otrzymamy zauważając, że krzywa na płaszczyźnie może być równie dobrze reprezentowana na dwa sposoby:

(a) Jako zbiór punktów o współrzędnych [x, y(x)], bądź jako
(b) obwiednia rodziny stycznych do krzywej



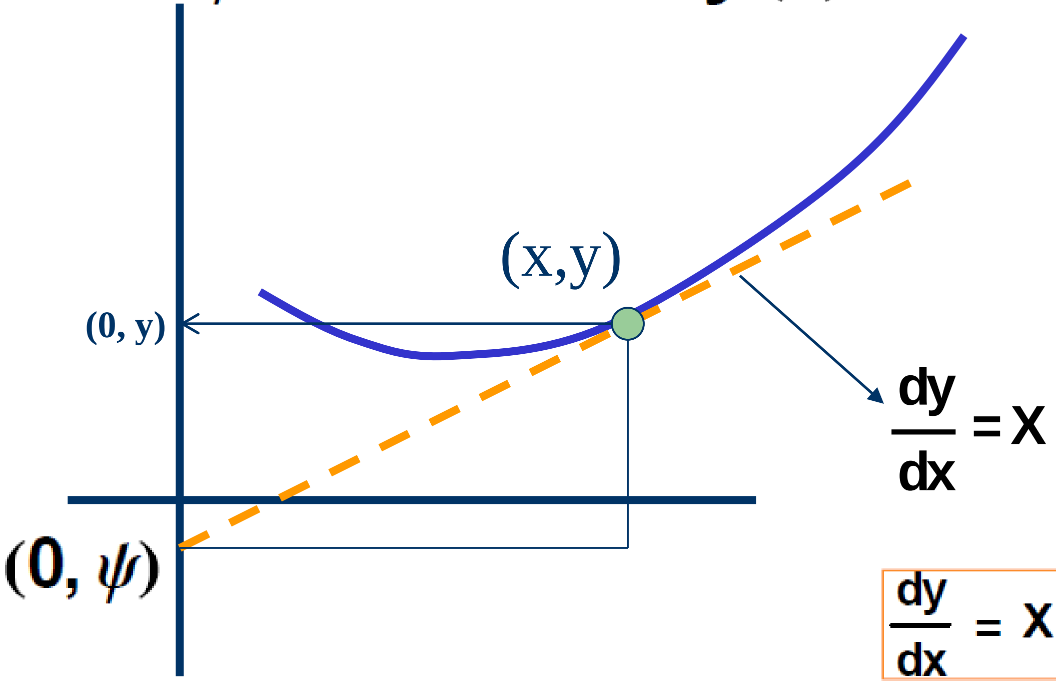
$$(x, y) \equiv \left(X = \frac{dy}{dx} , \psi \right)$$



$\Longrightarrow$ związek $\psi = \psi(X)$ selekcjonuje podzbiór wszystkich możliwych prostych (X, ψ), takich że ich obwiednia odtwarza oryginalną krzywą

$$\boxed{(X, \psi) \iff (x,\ y)}$$

$$\underbrace{}_{\psi^{'}(X)} \qquad\qquad \underbrace{}_{y\,(x)}$$



$$\boxed{\frac{dy}{dx} = X = \frac{y-\psi}{x-0}, \quad \text{lub, rozwiązując na } \psi}$$

$$\boxed{\psi = y - \frac{dy}{dx}\,x = y - X\,x}$$

y : transformacja Legendre'a

Przykład

$$\boxed{\psi = y - Xx}$$

Rozważmy parabolę. W reprezentacji (x, y)

dana jest przez: $\boxed{y = \frac{1}{4}x^2}$

Ta sama parabola w reprezentacji ψ dana jest przez

$$X = \frac{dy}{dx} = \frac{1}{2}x \quad \Longrightarrow \quad x = 2X$$

$$\psi = y - Xx = \frac{1}{4}x^2 - Xx = \frac{1}{4}4X^2 - X \cdot 2X = -X^2$$

$$\psi = -X^2$$

Przypuśćmy, że chcielibyśmy rozwiązać problem odwrotny:

$$\boxed{\text{znając } \psi = \psi(X) \text{ chcielibyśmy odzyskać } y = y(x)}$$

$$\psi = y - Xx \quad \Longrightarrow \quad d\psi = \underbrace{dy}_{\boxed{X\,dx}} - X\,dx - x\,dX = -x\,dX$$

$$\boxed{\Rightarrow \quad -x = \frac{d\psi}{dX}}$$

Stosując zatem ponownie transformację Legendre'a:

$$\tilde{\psi} = \psi - X\frac{d\psi}{dX} = \psi - X(-x) = \psi + Xx = y - Xx + Xx = y$$

odtwarzamy y

$\Longrightarrow$ relacja pomiędzy (x, y) oraz (X, ψ) jest symetryczna (ze względu na transformację Legendre'a) z relacją odwrotną.

(Zadanie: proszę sprawdzić dla poprzednio omawianej paraboli, że istotnie tak jest)

Wyniki można zebrać w tabeli

$$
\left(
\begin{array}{c|c}
y = y(x) & \psi = \psi(X) \\
X = \dfrac{dy}{dx} & -x = \dfrac{d\psi}{dX} \\
\psi = y - \dfrac{dy}{dx}x = y - Xx & y = \psi - \dfrac{d\psi}{dX}X = \psi - X(-x) = \psi + Xx \\
\text{eliminacja } x, y \text{ daje} & \text{eliminacja } X, \psi \text{ daje} \\
\psi = \psi(X) & y = y(x)
\end{array}
\right)
$$

Uogólnienie na funkcje wielu zmiennych- trywialne;
Tr. L. stosujemy sukcesywnie.

$$\boxed{\psi = y - X\,x \qquad X = \frac{dy}{dx}}$$

Utożsamimy obecnie fundamentalną relację $y = y(x)$ np. z

$$\begin{cases} U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i\, x_i + \sum_j \mu_j\, N_j \\ dU = TdS - pdV + \sum_i X_i\, dx_i + \sum_j \mu_j\, dN_j \end{cases}$$

T.L. $S \Leftrightarrow T$: potencjał Helmholtza (energia swobodna Helmholtza) F

$$\left(\begin{array}{l|l}
U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) & F = F(T, V, \{x_i\}, \{N_j\}) \\
T = \frac{\partial U}{\partial S} & -S = \frac{\partial F}{\partial T} \\
F = U - TS \qquad \text{(tr. L)} & U = F - T(-S) = F + TS \\
\boxed{\text{eliminuję } U \text{ i } S} & \boxed{\text{eliminuję } F \text{ i } T} \\
F = F(T, V, \{x_i\}, \{N_j\}) & U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) \\
dF = dU - TdS - SdT & dU = dF + TdS + SdT \\
\quad = -SdT - pdV + \ldots & \quad = TdS - pdV + \ldots
\end{array}\right)$$

Najbardziej znaną transformacją Legendre'a jest tr. F zastępująca V przez p. Prowadzi ona do potencjału Gibbsa lub energii swobodnej Gibbsa (oznaczanej przez G)

$$F = F(T, V, \{x_i\}, \{N_j\}) \quad = U\text{-}\ TS = -pV + \sum_i X_i\, x_i + \sum_j \mu_j\, N_j$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i X_i\, dx_i + \sum_j \mu_j\, dN_i$$

$$-p = \frac{\partial F}{\partial V}$$

$$G = F - (-p)V = F + pV \; = U\text{-}\ TS + pV = \sum_i X_i\, x_i + \sum_j \mu_j\, N_j$$

$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \sum_i X_i\, dx_i + \sum_j \mu_j\, dN_i$$

UWAGA: G można otrzymać z U jako tr. Legendre'a zamieniającą parę (S,V) na (T,p) [G = F + pV = U –TS +pV]
lub z entalpii zamieniając S na T
(G = U – TS + pV = H – TS)

Można definiować dalsze transformaty Legendre'a, np. ze względu na zmienne sprzężone: $\{x_i\}$, $\{X_i\}$

Każda z takich relacji dostarcza nowego potencjału termodynamicznego, w pełni równoważnego U bądź S.

Podobne transformaty można oczywiście stosować do entropii – otrzymamy tzw. potencjały termodynamiczne Massieu

$$\begin{cases} U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_i \\ S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{X_i}{T} x_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_i \end{cases}$$

Czy istnieje potencjał termodynamiczny zależny jedynie od zmiennych intensywnych?

$$\psi = \psi(T, p, \{X_j\}, \{\mu_k\})$$

? **NIE!!!**

Sekwencja transformat Legendre'a zastosowana do U lub S prowadzi do:

$$d\psi = SdT - Vdp + \sum_i x_i\, dX_i + \sum_j N_j\, d\mu_j = 0 \ \text{(rel. Gibbsa – Duhema)}$$

$$\psi = 0$$

Materiał uzupełniający

Entalpia H: Transformacja Legendre'a U zamieniająca V na p (jako zmienną niezależną)

$$\begin{cases} U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) \\ dU = TdS - pdV + \sum_i X_i\, dx_i + \sum_j \mu_j\, dN_i \end{cases}$$

$$-p = \frac{\partial U}{\partial V}$$

$$H = U - V(-p) = U + pV$$

(eliminując U i V otrzymamy)

$$H = H(S, p, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \ldots$$

Niektóre funkcje stanu w naturalnych zmiennych i związane z nimi tożsamości krzyżowe (do analizy na ćwiczeniach)

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

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \qquad S, N \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$$

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

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

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \qquad T, N \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$$

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

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

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \qquad S,\ N \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N}$$

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

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

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \qquad T,\ N \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$p,\ N \qquad -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}$$

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

$$d\Xi = -SdT - pdV - Nd\mu \qquad T, \mu \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

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

Równania Eulera dla transformat Legendre'a

$$\begin{cases} U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_i \\ S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{X_i}{T} x_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_i \end{cases}$$

$$G = U - TS + pV = \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_i$$

(dla najprostszego przypadku:)

$$G = \mu N$$

(Uwaga: powyższą relację można również wyprowadzić bezpośrednio z relacji jednorodności Eulera – na ćwiczeniach)