

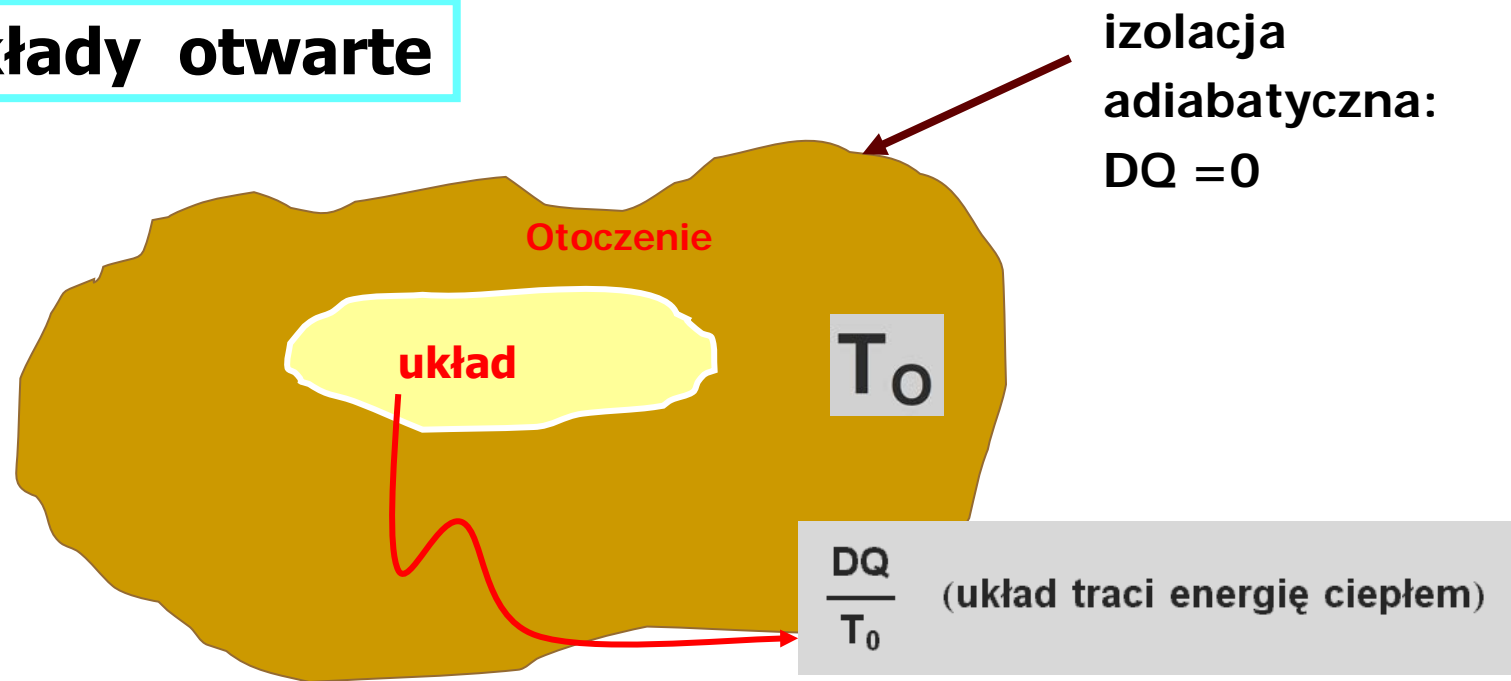
Wykład 7: konsekwencje II Zasady Termodynamiki

Potencjały termodynamiczne

Zasady wariacyjne

Stabilność i samorzutność

Układy otwarte



(a) w przypadku adiabatycznej izolacji układu :

$$\Delta S_U |_{DQ=0} = \Delta S_{wyprodukowana} \geq 0$$

(b) po usunięciu izolacji układ traci dodatkowo energię ciepłem

$$\int \frac{DQ}{T_0}$$

stąd, dla dowolnego procesu

$$\Delta S_U = \Delta S_{wyprodukowana \geq 0} + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

$$\Delta S_U \geq \int \frac{DQ}{T_0} \longrightarrow dS \geq \frac{DQ}{T_0}$$

$$\boxed{T_0 dS \geq DQ \quad (\text{zawsze})}$$

łącąc tą nierówność z I- szą zasadą zastosowaną do układu, otrzymamy:

$$T_0 dS \geq DQ$$

$$dU = DQ + DW + DZ$$



$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$

Jest to najogólniejsza zasada wariacyjna dla układu otwartego, mówiąca że:

- **Dla wszystkich procesów zachodzących samorzutnie wielkość po lewej stronie jest nierosnąca; dla procesów w równowadze zachodzi równość**
- **Specyficzne wersje nierówności otrzymamy wprowadzając dodatkowe więzy**

$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$

■ $S = \text{const}, \quad DW = 0, \quad DZ = 0$

(Zasada minimum U)

$$dU \leq 0$$

■ $U = \text{const}, \quad DW = 0, \quad DZ = 0$

(Zasada maksimum entropii)

$$-T_0 dS \leq 0 \Rightarrow dS \geq 0$$

Zasady wariacyjne dla potencjałów termodynamicznych otrzymanych po transformacji Legendre'a

$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

$-D\bar{W}$

$-DW$ $-DZ$

**Najogólniejsza zasada wariacyjna dla procesów
infinitesimalnych**

$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$

Założmy obecnie, że proces przebiega przy ustalonej temperaturze
 $T_0 = T_U \equiv T = \text{const}$

wtedy

$$dU - TdS - DW - DZ \leq 0$$

$$d(U - TS) = dF$$

$$\Rightarrow dF - DW - DZ \leq 0$$



Jeśli $dW = 0$, $DZ = 0$, $T = \text{const}$

$$dF \leq 0 \Rightarrow \text{w równowadze } F = \text{min}$$

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

• podobnie

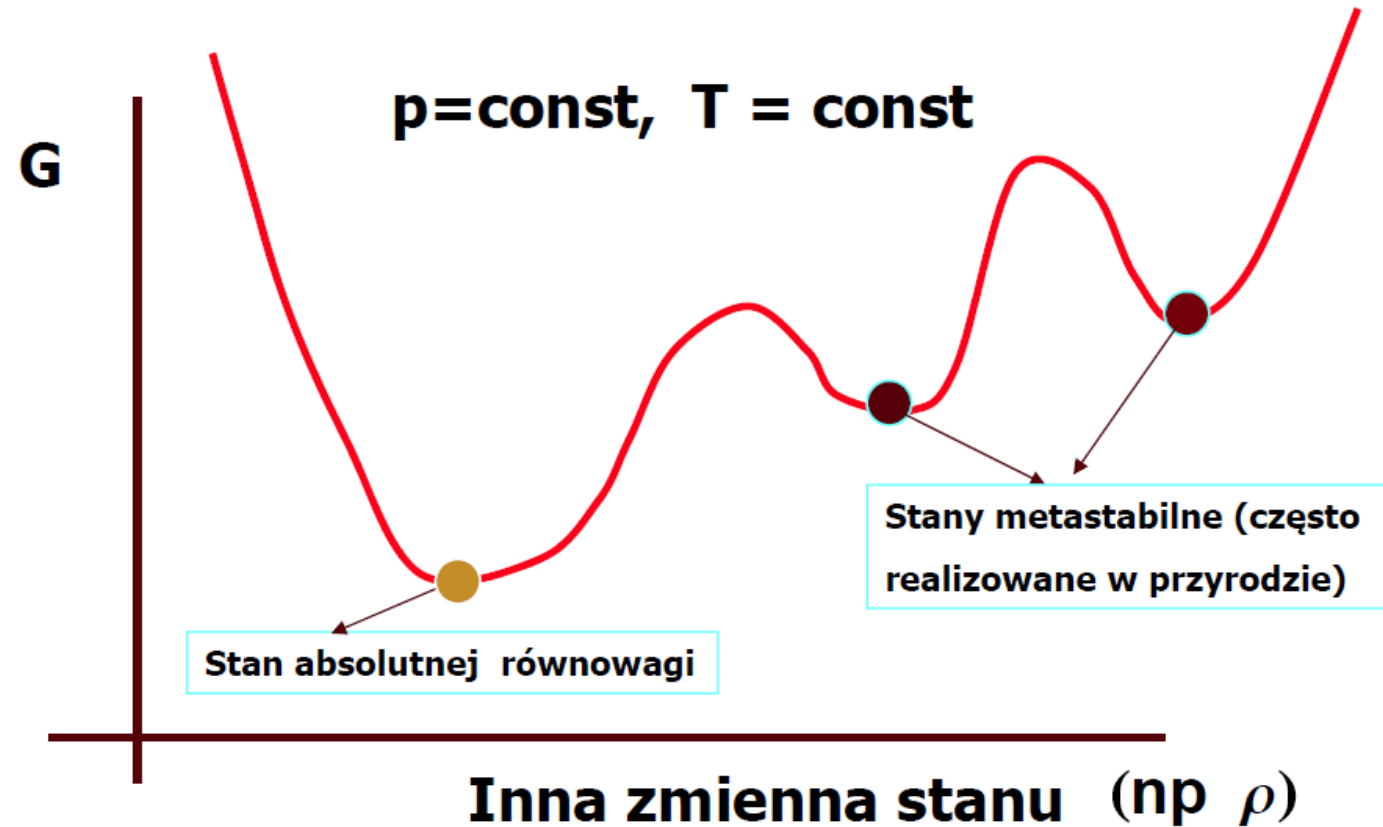
$$\begin{aligned} T_0 = T_U = T = \text{const} \\ p_0 = p_U = p = \text{const} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{d(U - TS + pV)}_{dG} - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

$$dG - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

$$dG - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

Zatem jeśli dodatkowo $D\bar{W} = 0$, $DZ = 0$ ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$)

$\Rightarrow dG \leq 0 \Rightarrow$ w równowadze $G = \min$



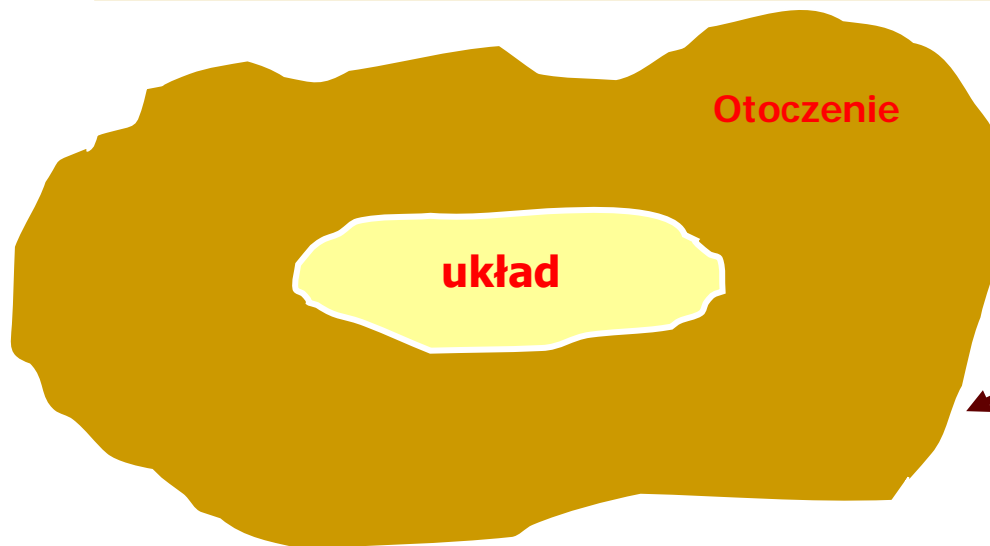
Stabilność stanu równowagi układów termodynamicznych

Konsekwencje zasady wariacyjnej;
Charakterystyka stanu równowagi

Rozważania dotyczące stabilności stanu równowagi prowadzą do jednych z najbardziej interesujących i chyba najważniejszych przewidywań termodynamiki

Startujemy z nierówności słusznej dla dowolnych procesów infinytezymalnych:

$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$



izolacja
adiabatyczna:
 $DQ = 0$

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

$$U = U(\underbrace{S, V, \{x_i\}, \{N_j\}}_{\text{Niezależne parametry stanu}})$$

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

Założmy, że układ jest w równowadze z otoczeniem (lub drugim podukładem) o temp. T_0 , ciśnieniu p_0 , potencjale chemicznym j -tego składnika $\mu_{j,0}$, oraz względem działających na niego sił $\{X_{i,0}\}$. Równowaga oznacza, że wyrażenie powyżej osiągnęło absolutne minimum. Ponieważ

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



$$\psi = U - T_0 S + p_0 V - \dots = U(S, V) - U_0(S, V)$$

$$\downarrow \delta\psi + \frac{1}{2!} \delta^2\psi + \dots > 0$$

$$\delta U + \frac{1}{2!} \delta^2 U + \dots \left\{ -T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j \right\} > 0$$

przy czym

$$\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j = 0$$

$$\underbrace{[\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j]}_{=0 \text{ warunek konieczny na minimum}} + \underbrace{\frac{1}{2!} \delta^2 U + \dots}_{>0} > 0$$

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

Uwaga:

- Rozwinięcie jest konsekwencją wybrania zespołu zmiennych niezależnych
- Gdyby druga wariacja zniknęła wtedy trzeba rozważyć wyższe wariacje

• Implikacje warunku koniecznego

$$\begin{aligned} & \delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j \\ &= \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V + \sum_i \frac{\partial U}{\partial x_i} \delta x_i + \sum_j \frac{\partial U}{\partial N_j} \delta N_j \\ & - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} - T_0 \right) \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p_0 \right) \delta V + \dots \\ &= (T - T_0) \delta S + (-p + p_0) \delta V + \sum_i (X_i - X_{i,0}) \delta X_i \\ &\quad + \sum_j (\mu_j - \mu_{j,0}) \delta N_j = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow T = T_0, \quad p = p_0, \quad \{X_i = X_{i,0}\}, \quad \{\mu_j = \mu_{j,0}\}$$

**(otrzymaliśmy warunki konieczne równowagi 2 podukładów,
lub układu i otoczenia, czyli zerową zasadę termodynamiki)**

Aby stan spełniający powyższe warunki był rzeczywiście stanem równowagi druga wariacja (bądź pierwsza nieznikająca parzysta) musi być dodatnia

$$\delta^2 U > 0$$

- **Ten warunek jest niezbędny dla stabilności stanu równowagi**

•KONSEKWENCJE

wprowadźmy upraszczającą notację :

$$(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots) = (y_1, y_2, \dots)$$

natomiast zmienne sprzężone oznaczmy :

$$(T, -p, X_1, X_2, \dots, \mu_1, \mu_2, \dots) = (Y_1, Y_2, \dots)$$

$$\Rightarrow Y_i = \frac{\partial U}{\partial y_i}$$

stąd

$$\begin{aligned} \delta^2 U &= \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial y_i \partial y_k} \delta y_i \delta y_k \\ &= \sum_i \left[\sum_k \frac{\partial Y_i}{\partial y_k} \delta y_k \right] \delta y_i = \sum_i \delta Y_i \delta y_i > 0 \end{aligned}$$

Ta forma musi być dodatnio określona tzn. wszystkie główne minory muszą być dodatnio określone

• Proszę zwrócić uwagę, że ostatnia z relacji powyżej jest ogólniejsza niż wyjściowa bowiem w ostatniej za niezależny zbiór parametrów mogę wybrać dowolną połowę z parametrów (Y, y) !!!

$$\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

Założmy, że układ jest w równowadze z otoczeniem (lub drugim podukładem) o temp. T_0 , ciśnieniu p_0 , potencjale chemicznym j -tego składnika $\mu_{j,0}$, oraz względem działających na niego sił $\{X_{i,0}\}$. Równowaga oznacza, że wyrażenie powyżej osiągnęło absolutne minimum.



$$\delta U + \frac{1}{2!} \delta^2 U + \dots \left\{ -T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j \right\} > 0$$

przy czym

$$\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j = 0$$

•Warunek niezbędny dla stabilności stanu równowagi

$$\delta^2 U > 0 \iff \sum_i \delta Y_i \delta y_i > 0$$

lub, wracając do oryginalnych zmiennych :

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta X_i \delta x_i + \sum_i \delta \mu_i \delta N_i > 0$$

- Forma kwadratowa wirtualnych odkształceń musi być dodatnio określona;
- Tylko połowa wszystkich zmiennych jest niezależna

$$U(S, V, \{x_i\}, \{N_i\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_i \mu_i N_i$$

**•Fizyczne konsekwencje stabilności
(na przykładzie)- ćwiczenia**

•Np. (patrz materiał uzupełniający)

$$\Rightarrow C_V \geq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0$$

•Konsekwencje dla potencjałów termodynamicznych

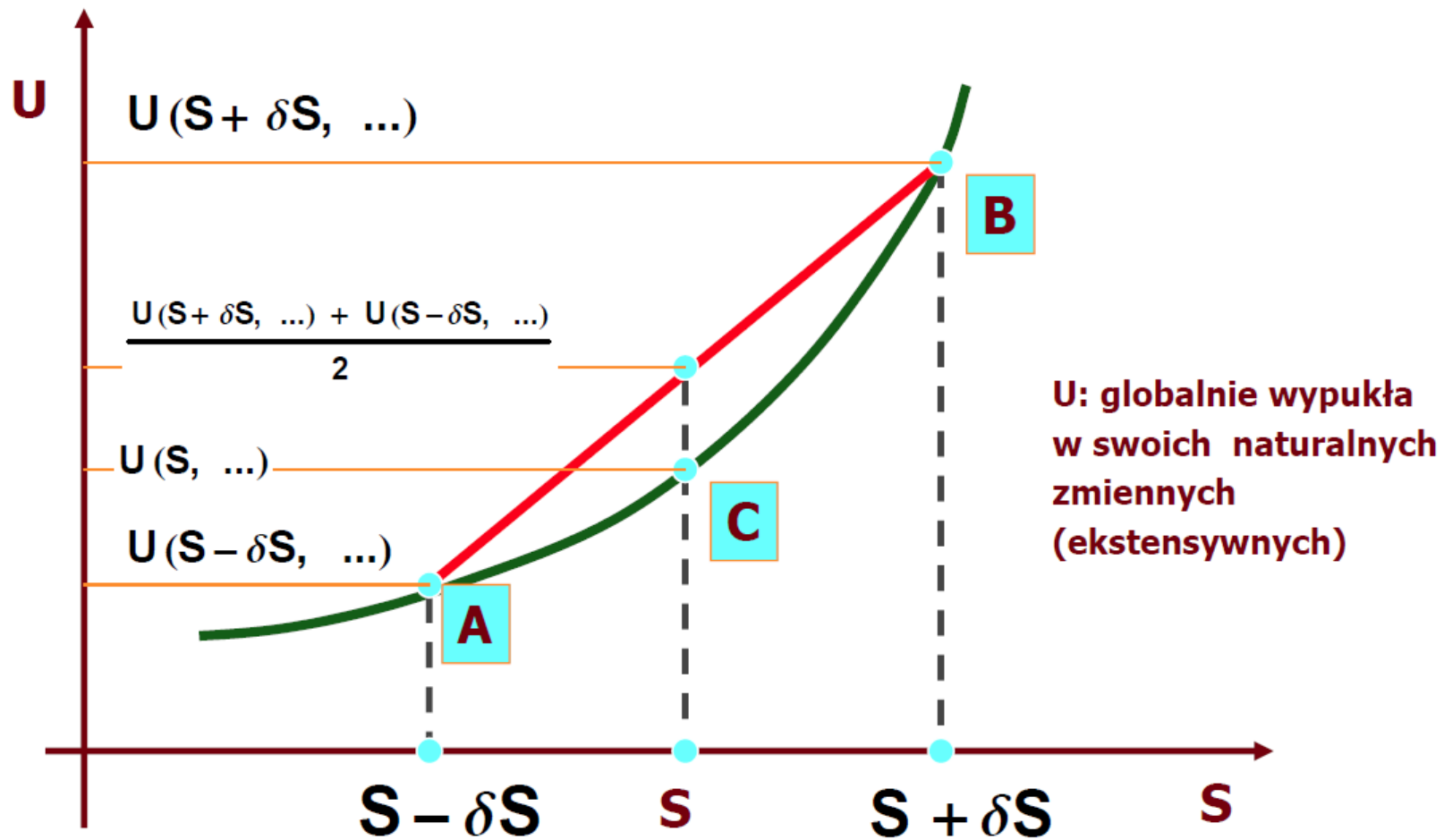
Zauważmy, że warunek:
jest równoważny
następującemu (ogólniejszemu)
warunkowi geometrycznemu:

$$\delta^2 U > 0 \iff \sum_i \delta Y_i \delta y_i > 0$$

$$U(S + \delta S, V + \delta V, \dots) + U(S - \delta S, V - \delta V, \dots) > 2U(S, V, \dots) \\ \forall \delta S, \delta V, \dots$$

•Wystarczy rozwinąć w szereg Taylora aby się
przekonać o prawdziwości pierwszego tw.

$$\frac{U(S + \delta S, \dots) + U(S - \delta S, \dots)}{2} > U(S, \dots)$$



A co z entropią?

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

Jeśli jako zmienne niezależne przyjąć $U, V, \{x_i\}, \{N_j\}$
i podzielić stronami przez T_0 (oraz pomnożyć przez -1),
to otrzymamy:

$$\delta^2 U > 0$$

$$dS - \frac{dU}{T_0} - \frac{p_0}{T_0} dV + \sum_i \frac{X_{i,0}}{T_0} dx_i + \sum_j \frac{\mu_{j,0}}{T_0} dN_j \geq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

$$\delta^2 S < 0$$

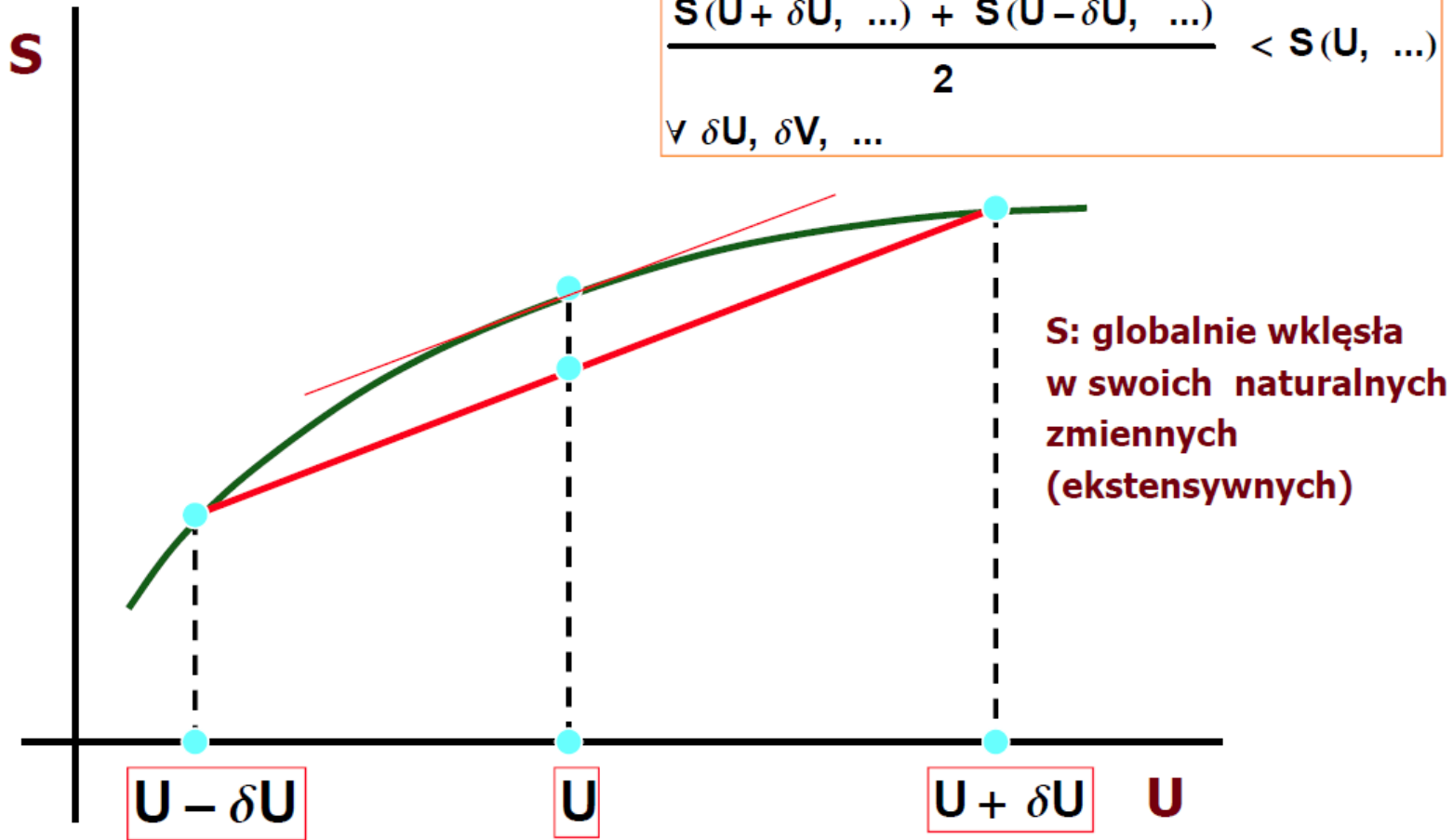
Hiperpowierzchnia entropii leży wszędzie poniżej rodziny stycznych hiperpowierzchni. Zatem jest wklęsłą.

$$\frac{U(S + \delta S, \dots) + U(S - \delta S, \dots)}{2} > U(S, \dots)$$

$\forall \delta S, \delta V, \dots$

$$\frac{S(U + \delta U, \dots) + S(U - \delta U, \dots)}{2} < S(U, \dots)$$

$\forall \delta U, \delta V, \dots$



A co z potencjałami termodynamicznymi będącymi transformatami Legendre'a energii (bądź entropii):

$$U = U(x, \dots) \iff X = \frac{\partial U}{\partial x}$$



$$\psi = U - \frac{\partial U}{\partial x} x = U - Xx = \psi(X, \dots) \iff x = -\frac{\partial \psi}{\partial X}$$



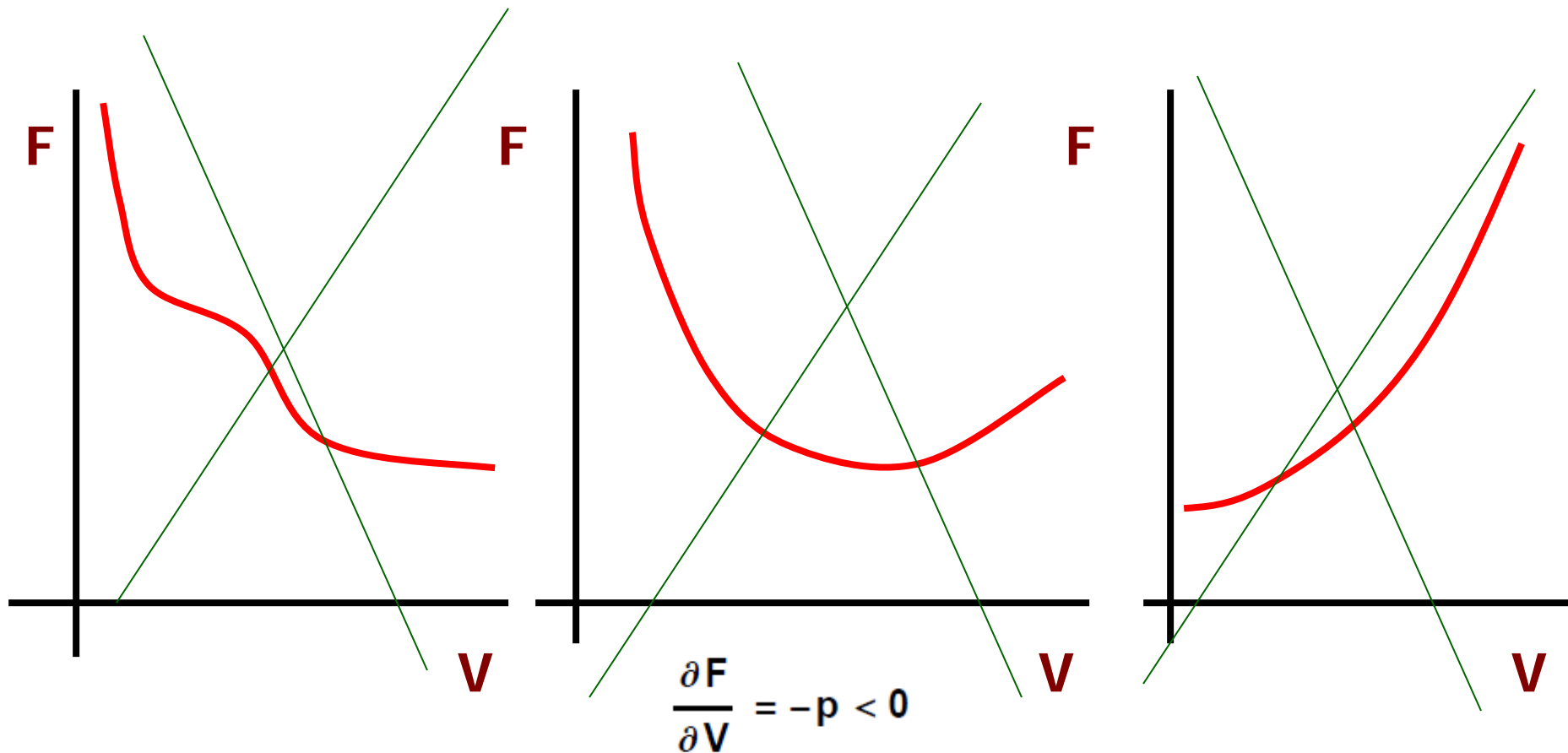
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} = -\frac{\partial x}{\partial X} = -\frac{1}{\frac{\partial X}{\partial x}} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}}$$

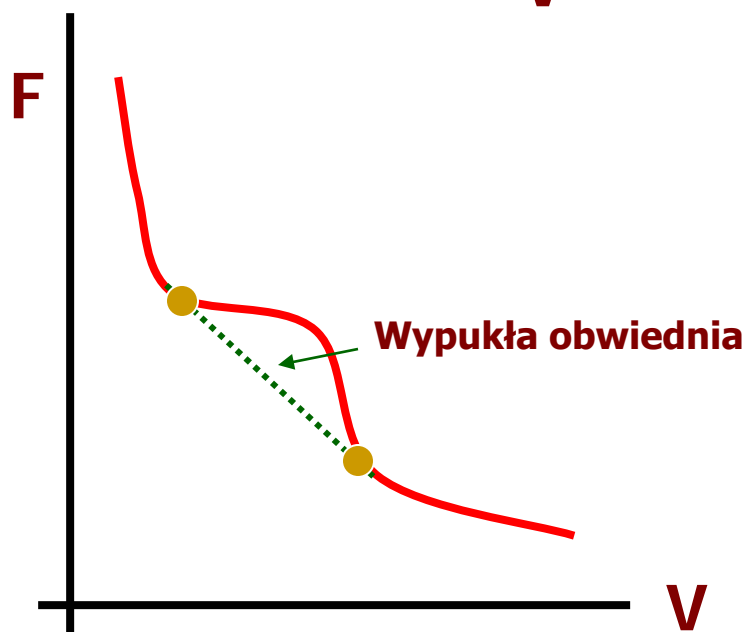
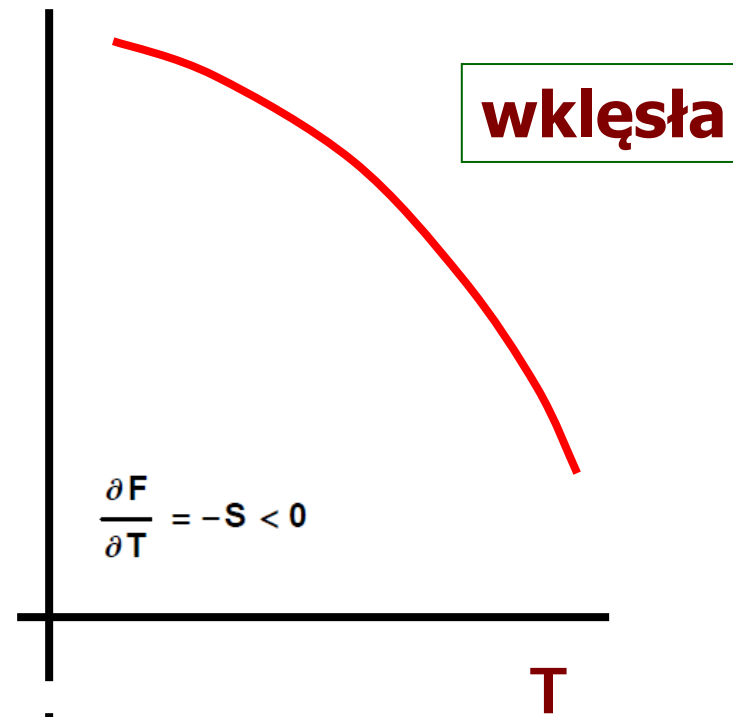
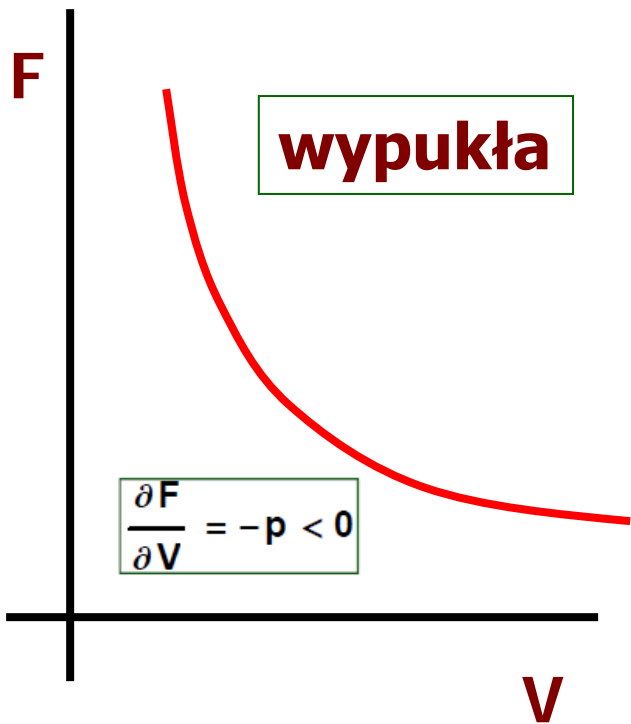
Zatem znak $\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}$ jest przeciwny do znaku $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$

Jeśli U jest wypukłą funkcją x wtedy druga z funkcji jest wklęsłą funkcją X .

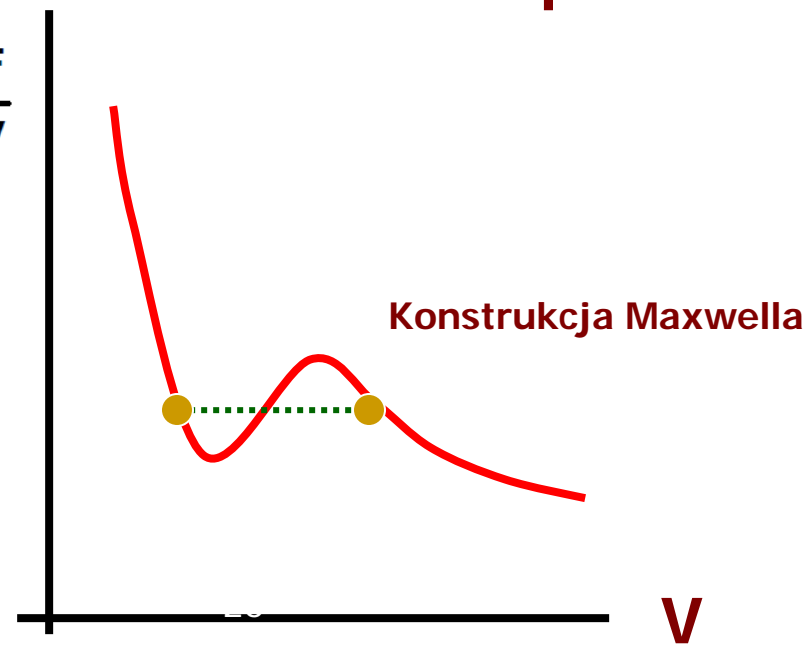


- potencjał Helmholtza $F(T,V)$ jest wklęsłą funkcją temperatury T , wypukłą funkcją objętości V , ...



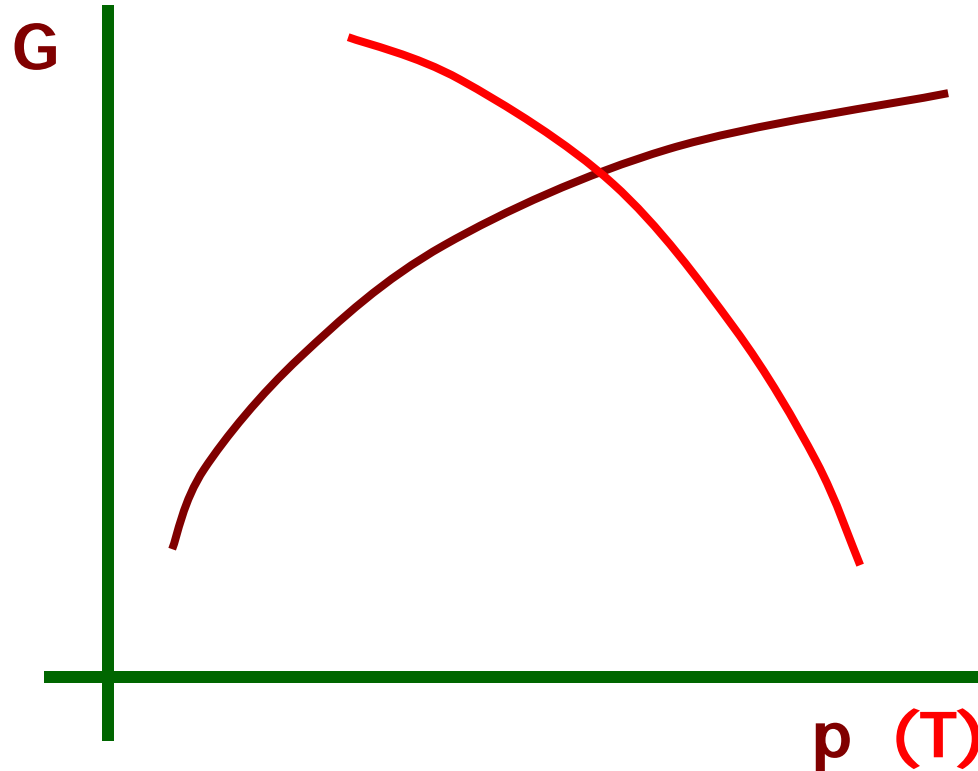


$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

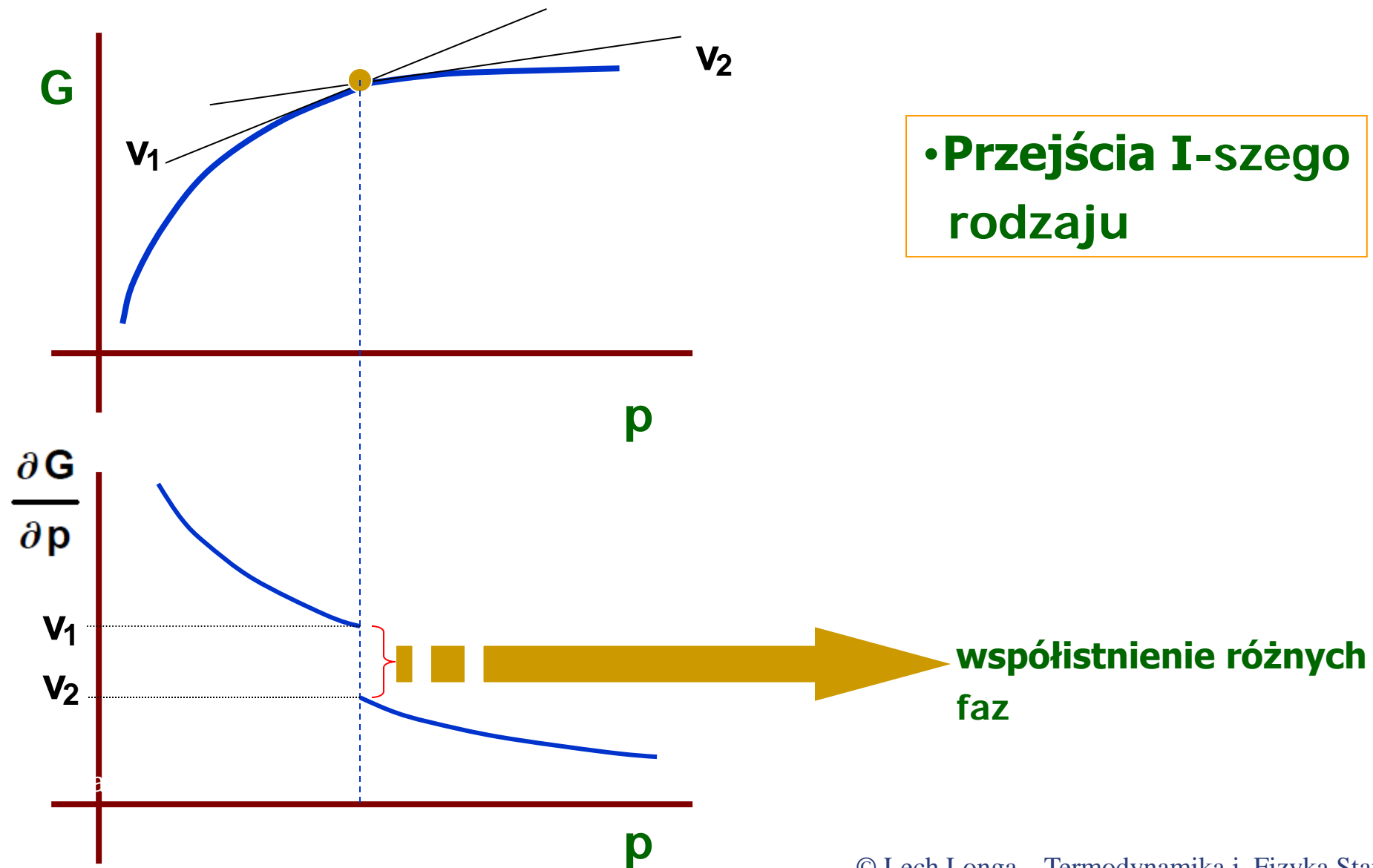


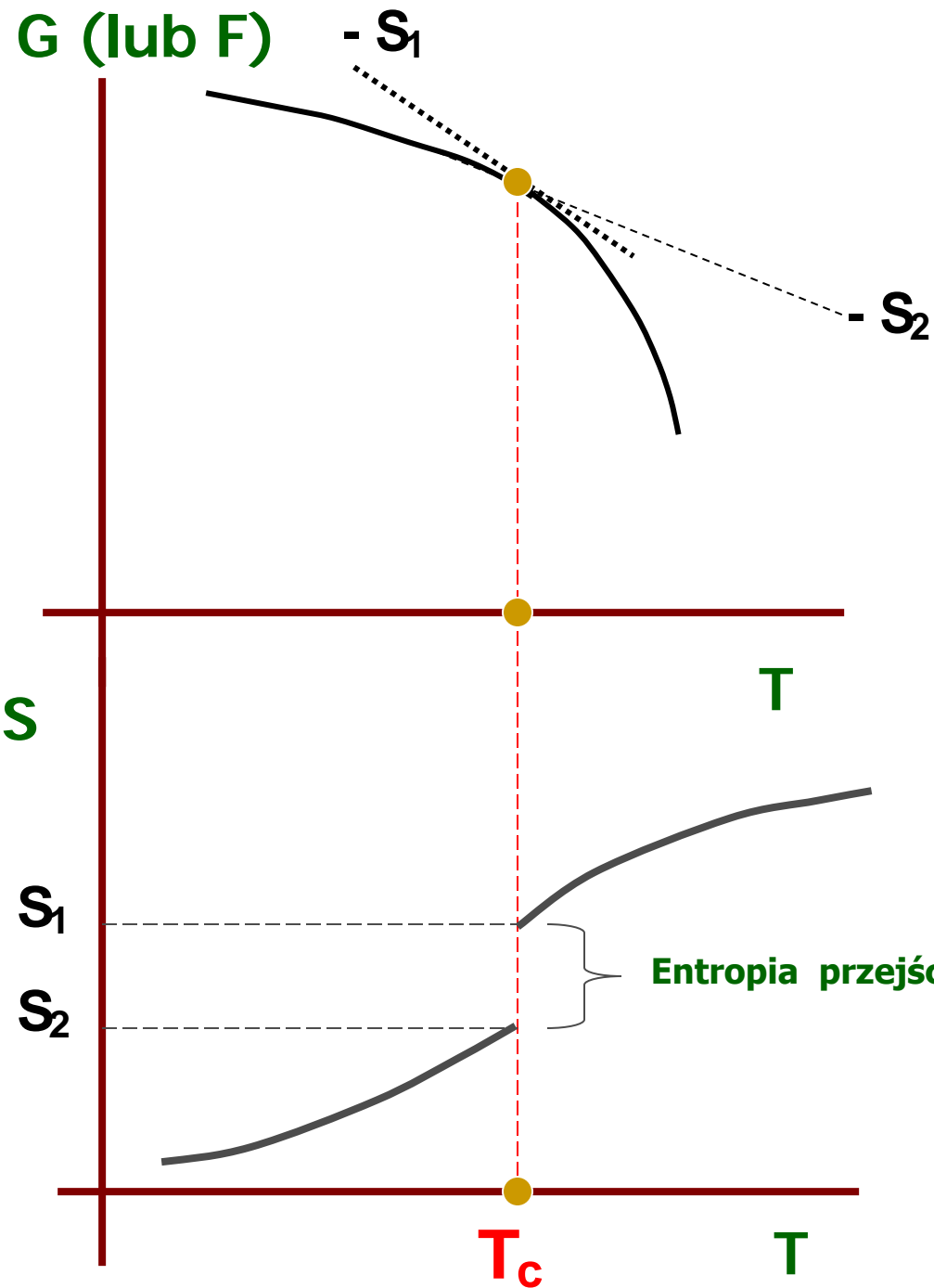
Potencjał Gibbsa: $G(T,p)$

wklęsła funkcja obu zmiennych



Potencjały termodynamiczne mogą być osobliwe (przejścia fazowe)

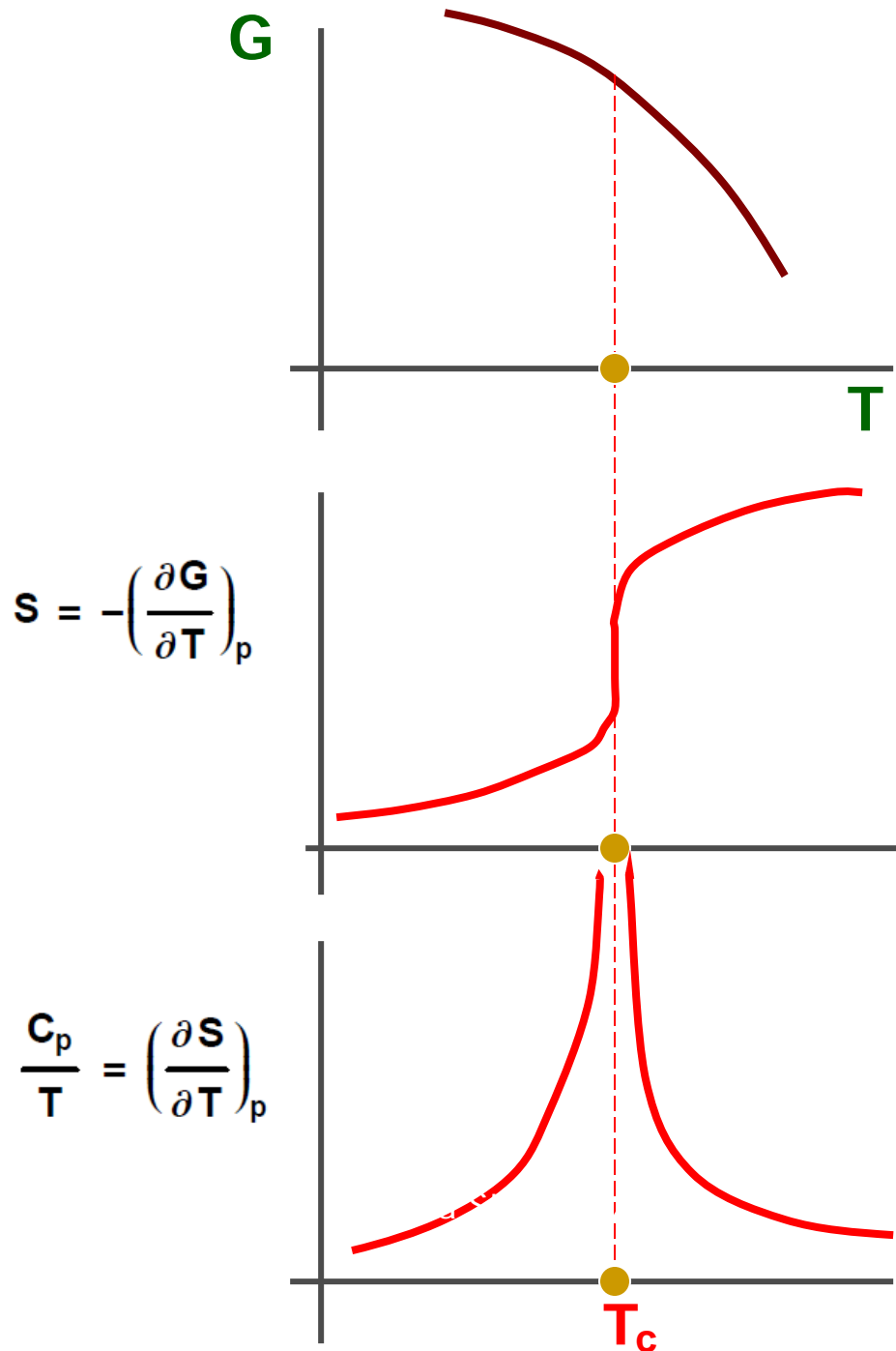




$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

•Przejścia I-szego rodzaju

• Ciągłe przejścia fazowe



W punkcie przejścia obie fazy są identyczne

W punkcie przejścia fazowego ciągłego obserwujemy "prawdziwe" osobliwości w drugich (bądź wyższych) pochodnych potencjałów termodynamicznych.

Podsumowanie

- **U:** w równowadze krzywa wypukła (globalnie) parametrów ekstensywnych;
(po transformacji Legendre'a nowy potencjał termodynamiczny będzie wypukły w parametrach ekstensywnych i wklęsły w parametrach intensywnych).
- Odwrotnie dla entropii S i jej transformata Legendre'a

- **Przejście do reprezentacji Helmholtza i Gibsa pozwala skoncentrować się na podukładzie, spychając znaczenie termostatu do roli pośredniej (ustalenia T i p).**
- **Jednak rola tych reprezentacji uwidacznia się -dopiero gdy wykonujemy rachunki posługując się fizyką statystyczną. Rachunki w tych reprezentacjach stają się o wiele prostsze, podczas gdy np. w reprezentacji wyrażonej przez entropię mogą w ogóle nie być możliwe.**
- **Możliwe są przejścia fazowe: punkty, gdzie potencjały termodynamiczne są nieanalityczne.**

• Materiał uzupełniający

•Zasady wariacyjne zależne od więzów

$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$

(1) $U = \text{const}, S = \text{const}, DZ = 0$

$$-DW \leq 0 \quad \Rightarrow \quad DW \geq 0$$

(Zasada pracy maksymalnej)

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

•podobnie

(a) dla $p_0 = p_U = p = \text{const}$

$$d(U + pV) - T_0 dS - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

dH

\Rightarrow dla procesu $p = \text{const}$, $S = \text{const}$, $D\bar{W} = 0$, $DZ = 0$

$dH \leq 0 \Rightarrow$ w równowadze $H = \text{min}$

(b) $T_0 = T_U = T = \text{const}$

$$p_0 = p_U = p = \text{const} \quad \Rightarrow \quad d(U - TS + pV) - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

dG

$$dG - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

**•Fizyczne konsekwencje stabilności
(na przykładzie)- ćwiczenia**

$$\delta^2 U \geq 0 \iff \sum_i \delta Y_i \delta y_i \geq 0$$

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta X_i \delta x_i + \sum_i \delta \mu_i \delta N_i \geq 0$$

Założmy, że nie ma prac nieobjętościowych oraz że nie ma wymiany materii z otoczeniem : $\delta x_i \equiv 0$, $\delta N_j \equiv 0$. Wtedy

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0$$

(gdzie tylko połowa zmiennych jest niezależna)

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0$$

przyjmijmy jako niezależne wariacje δT i δV

$$\Rightarrow S = S(T, V), \quad p = p(T, V)$$

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V = \delta T \delta S(T, V) - \delta p(T, V) \delta V =$$

$$\delta T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V \right] - \delta V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \right] =$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \geq 0$$

ale z $dF = -SdT - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (T.K.)

oraz $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{DQ}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow C_V \geq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leq 0$$

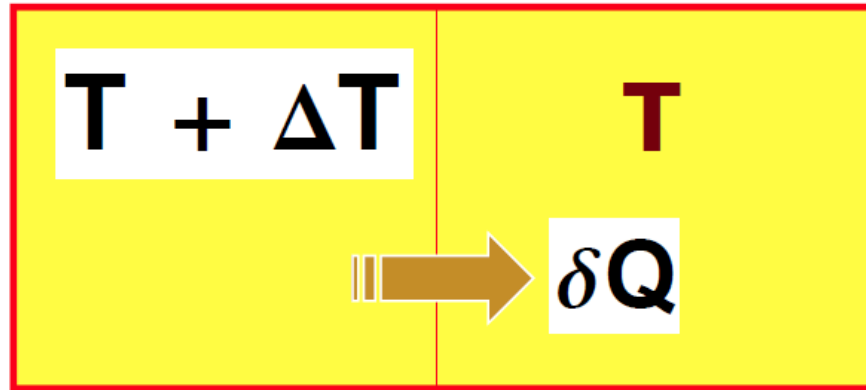
Również:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{T}}\right)_p &= \frac{\partial(\mathbf{S}, p)}{\partial(\mathbf{T}, p)} = \frac{\partial(\mathbf{S}, p)}{\partial(\mathbf{T}, \mathbf{V})} \frac{\partial(\mathbf{T}, \mathbf{V})}{\partial(\mathbf{T}, p)} \\ &= \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{T}}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial \mathbf{T}}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial \mathbf{V}}\right)_T \quad /: \mathbf{T}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_p = C_V + \text{coś dodatniego}$$

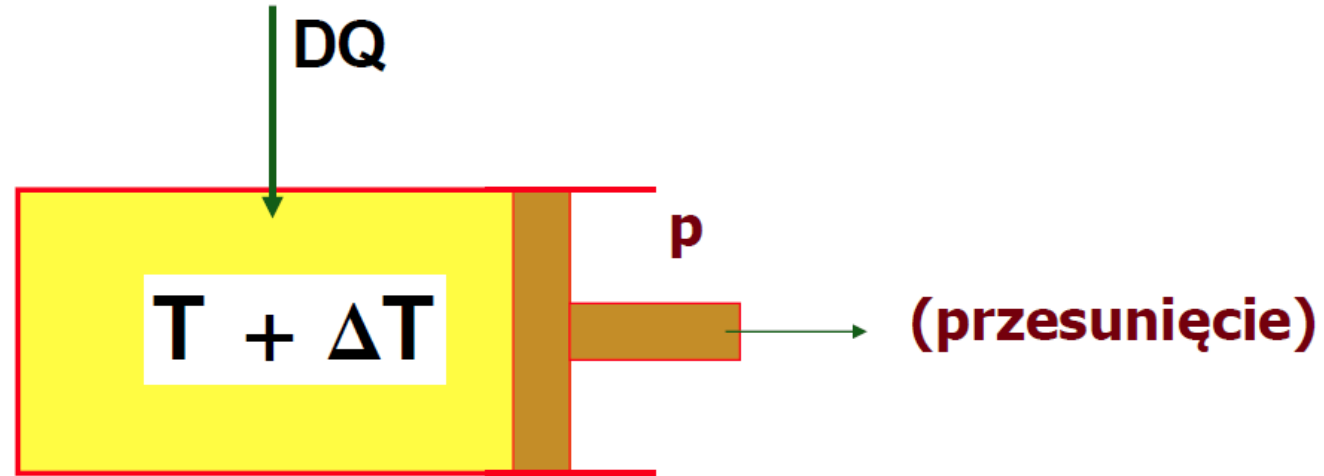
$$\Rightarrow C_p \geq C_V$$

Fizyczna zawartość kryterium stabilności



$$\delta T = \underbrace{(T / C_V)}_{>0} \delta S = - |\delta Q| / C_V$$

Jeśli układ będący w równowadze zaburzony jest przez czynnik A, w układzie wystąpi reakcja gasząca A



$$\left(\frac{DQ}{\partial T} \right)_p > \left(\frac{DQ}{\partial T} \right)_v \iff (\Delta T)_v > (\Delta T)_p$$

- **Z perspektywy mechaniki statystycznej (o której wkrótce będziemy mówić), wszystkie układy podlegają lokalnym fluktuacjom. Stan równowagi, statyczny z punktu widzenia termodynamiki, podlega ustawicznej dynamice. Samorzutnie generowane lokalne niejednorodności są rozpraszane zgodnie z poprzednimi przykładami.**

