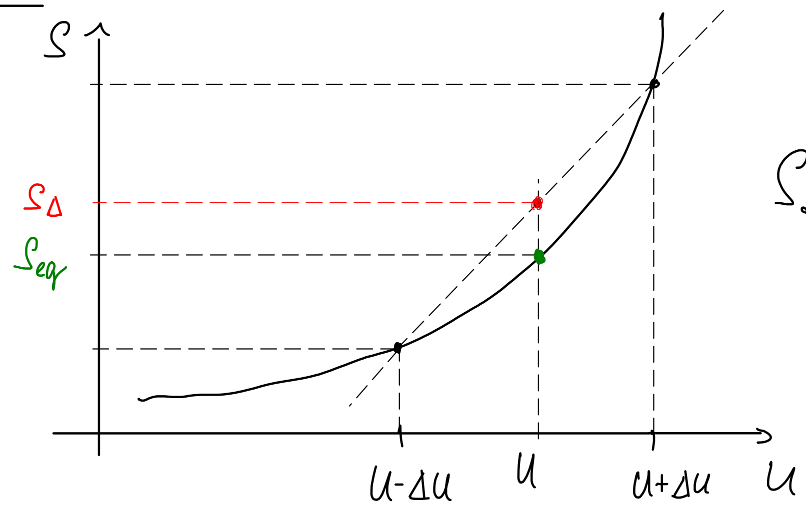
Podmínky stability

- termodynamická rovnováha musí být stabilní, jinak by systém mohl rovnovážný stav samovolně opustit

$$\Rightarrow \quad \delta S = 0 \quad \& \quad \boxed{\delta^2 S < 0}$$

- podmínky stability TD systému kladou omezení na fundamentální/stavové rovnice, popisující reálný systém
- důsledkem nestability jsou např. fázové přechody

Př:



- mějme 2 identické podsystémy $\Rightarrow$

$$S_{tot} = \sum_i S_i(U_i, V_i, N_i)$$

- rovnováha: $U_1 = U_2 = U, \; V_1 = V_2 = V, \ldots$

$$\Rightarrow S_{eq} = 2S(U,V,N) \Leftrightarrow \bullet$$

- fluktuace: $U \to U + \Delta U$ v 1 části $\Leftrightarrow$ $U \to U - \Delta U$ ve 2.

$$\Rightarrow S_\Delta = S(U+\Delta U, V, N) + S(U-\Delta U, V, N) \Leftrightarrow \bullet$$

$\Rightarrow$ $S_\Delta > S_{eq}$ pro konvexní S $\Rightarrow$ systém má tendenci k vnitřním nehomogenitám!

$\Rightarrow$ oblasti různých fází

- entropie stabilního systému (tedy mimo oblasti fáz. přechodů) musí být konkávní

$$S(U+\Delta U, V, N) + S(U-\Delta U, V, N) - 2S(U,V,N) \le 0$$

$\downarrow \Delta U \to 0$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \le 0$$

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2 C_V} \le 0 \Rightarrow C_V > 0$$

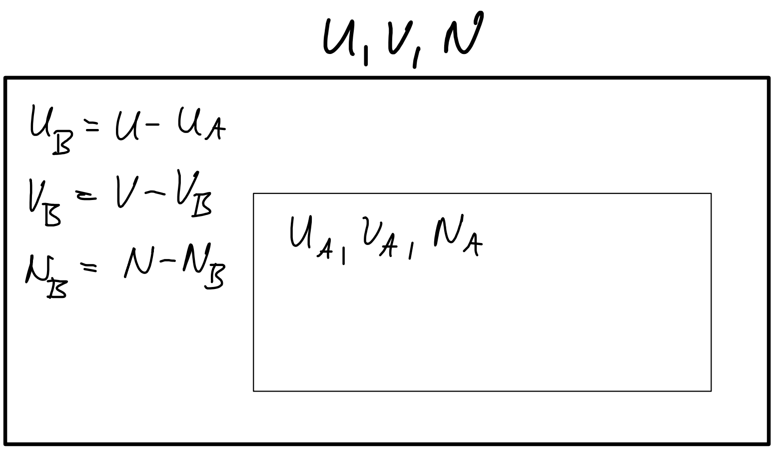
$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \lim_{h\to 0} \frac{\frac{f(x+h)-f(x)}{h} - \frac{f(x)-f(x-h)}{h}}{h} = \lim_{h\to 0} \frac{f(x+h)-2f(x)-f(x-h)}{h^2}$$

$\rightarrow$ analog. úvaha vede na $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \le 0, \dots$

$\Rightarrow$ obecně dostávám podmínku na negativní definitnost kvadratické formy

$$\boxed{\delta^2 S = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}\right)\delta X_i \delta X_j \le 0}$$

(X_i zahrnuje $\forall$ ext. param. vč. U)



- nezávislé (vnitřní) parametry jsou U_A, V_A, N_A
- $S = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B)$

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=A,B}\Bigg[\left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial U_\alpha^2}\right)(\delta U_\alpha)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial U_\alpha \partial V_\alpha}\right)\delta U_\alpha \delta V_\alpha + 2\left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial U_\alpha \partial N_\alpha}\right)\delta U_\alpha \delta N_\alpha$$
$$+ \left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial V_\alpha^2}\right)(\delta V_\alpha)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial V_\alpha \partial N_\alpha}\right)\delta V_\alpha \delta N_\alpha + \left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial N_\alpha^2}\right)(\delta N_\alpha)^2\Bigg]$$

$$\overset{\delta X_B = -\delta X_A}{=} \frac{1}{2}\Bigg[\left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A^2}\right)(\delta U_A)^2 + \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial U_B^2}\right)(\delta U_A)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A \partial V_A}\right)\delta U_A \delta V_A + \dots$$

$$\Rightarrow \delta^2 S = (\delta \vec{X}_A)^T \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial \vec{X}_A^2}\right)(\delta \vec{X}_A) + (\delta \vec{X}_A)^T \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial \vec{X}_B^2}\right)(\delta \vec{X}_A) \leq 0$$

$\Rightarrow$ pro oba podsystémy dostávám totéž a mohu požadovat negativní definitnost pro podsystémy zvlášť (např. A, B identické...)

- přeuspořádám členy: (U, V, N)

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\Big[\delta U (S_{UU}\delta U + S_{UV}\delta V + S_{UN}\delta N)$$
$$+ \delta V (S_{VU}\delta U + S_{VV}\delta V + S_{VN}\delta N)$$
$$+ \delta N (S_{NU}\delta U + S_{NV}\delta V + S_{NN}\delta N)\Big]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\delta U\, \delta\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) + \delta V\, \delta\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) + \delta N\, \delta\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)\right]$$

vše variace kolem rovnovážných hodnot

- $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

$$= \frac{1}{2}\left[\delta U\, \delta\left(\frac{1}{T}\right) + \delta V\, \delta\left(\frac{p}{T}\right) - \delta N\, \delta\left(\frac{\mu}{T}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\Big[-\frac{1}{T^2}\underline{\delta U \delta T} + \frac{1}{T}\delta V \delta p - \frac{1}{T^2}\underline{p\delta V \delta T}$$
$$- \frac{1}{T}\delta N \delta\mu + \frac{1}{T^2}\underline{\mu \delta N \delta T}\Big] = \Big/\; T\delta S = \delta U + p\delta V - \mu\delta N \;\Big/$$

$$= -\frac{1}{2T}\left[\delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta\mu \delta N\right] \leq 0$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta\mu\delta N \geq 0} \qquad \delta T \delta S + \sum_i \delta y_i \delta X_i \geq 0$$

- ∀ variace samozřejmě nejsou nezávislé!

• nyní konkrétní volbou nezávislých variací a aplikací MR odvodíme různé fundamentální podmínky pro koeficienty lin. odezvy

A) $\underline{\delta T, \delta p, \delta N \text{ nezávislé}}$ ($\leftrightarrow$ Gibbsovské proměnné)

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} \delta p + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} \delta N$$

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

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

$$\Rightarrow \delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta \mu \delta N = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} (\delta T)^2$$
$$+ \delta T \delta p \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\right] + \delta T \delta N \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}\right]$$
$$- (\delta p)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} + \delta p \delta N \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}\right]$$
$$+ (\delta N)^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{p,T} \geq 0$$

$\underline{MR}$: $dG = -S dT - V dp + \mu dN \Rightarrow$

1) $\delta T \delta p [\ ] = -2\alpha V \delta T \delta p$

2) $[\ ]$ u ostatních smíš. variací $= 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} (\delta T)^2 - 2\alpha V \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} (\delta p)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{p,T} (\delta N)^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{C_p}{T} (\delta T)^2 - 2V\alpha \delta T \delta p + V\kappa_T (\delta p)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{p,T} \geq 0$$

$\Rightarrow$ Sylvester: $\bullet$ $\boxed{C_p \geq 0}$

$\uparrow$

$\forall$ minory kvadr. formy pozitivní

$\bullet$ $\frac{C_p V \kappa_T}{T} - V^2 \alpha^2 > 0 \Rightarrow C_p \kappa_T \geq T V \alpha^2 \Rightarrow \boxed{\kappa_T \geq 0}$

$\bullet$ $\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} \geq 0}$

NB: Meyerův vztah $\underline{C_V} = C_p - TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \underline{\geq 0}$

B) $\underline{T, V, N \text{ nezávislé}}$

• stejným postupem:

$$0 \leq \delta S \delta T - \delta p \delta V + \delta \mu \delta N = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} (\delta V)^2$$

$$+ \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} (\delta N)^2 + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}\right] \delta V \delta T$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}\right] \delta T \delta N + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V}\right] \delta V \delta N \geq 0$$

• $dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$

$\Rightarrow \delta V \delta T$ vypadne

$\Rightarrow \delta T \delta N$ vypadne & $\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}}$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T}(\delta T)^2 + \frac{1}{V\kappa_T}(\delta V)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}(\delta N)^2 - 2\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} \delta V \delta N \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T}(\delta T)^2 + \frac{1}{V\kappa_T}(\delta V)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}(\delta N)^2 + 2\,\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p}}{V\kappa_T} \delta V \delta N \geq 0$$

$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{array}{ll} \bullet\ C_V > 0 & (\delta T)^2 \\ \bullet\ \kappa_T > 0 & (\delta V)^2 \\ \bullet\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} > 0 & (\delta N)^2 \end{array}}$$

$$(\delta V, \delta N) \begin{pmatrix} \frac{1}{V\kappa_T} & -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right) \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right) & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right) \end{pmatrix} (\delta V, \delta N)$$

$$= (\delta V, \delta N) \begin{pmatrix} \frac{\delta V}{V\kappa_T} - \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)\delta N \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)\delta V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)\delta N \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}}{V\kappa_T} - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^2 > 0$$

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^2 = \left(\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p}}{V\kappa_T}\right)^2 = \left[\frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}}{V\kappa_T}\right]^2 < \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}}{V\kappa_T}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V\kappa_T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p}\right]^2 < \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \quad \& \quad \frac{1}{V\kappa_T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)^2_{T,N} < \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$\Rightarrow$ nic relevantního

NB: víme $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} \Rightarrow \boxed{\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > 0}$

NB: • podmínky stability takto určují směr toku extenzivních veličin k rovnováze

$$\sum_\alpha \delta T_\alpha \delta S_\alpha - \sum_\alpha \delta p_\alpha \delta V_\alpha + \sum_\alpha \delta \mu_\alpha \delta N_\alpha \qquad \alpha = A, B$$

• $T_A > T_B \Rightarrow \delta T_A \leq 0,\ \delta T_B \geq 0$ při přechodu do rovnováhy

$$C_X > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X > 0 \Rightarrow \delta S_A < 0,\ \delta S_B > 0$$

• $\mu_A > \mu_B$ & $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_X > 0 \Rightarrow \delta N_A < 0,\ \delta N_B > 0$

• $p_A > p_B$ & $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_X \propto -\frac{1}{\kappa_X} < 0 \Rightarrow \delta V_A > 0,\ \delta V_B < 0$

Pozn: • podmínky stability lze také odvozovat přímo z TD potenciálů

Př: $F = F(T,V,N)$ je konkávní v T a konvex. ve V, N

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad \& \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} \geq 0$$

$$\Updownarrow \qquad\qquad \Updownarrow$$

$$C_V \geq 0 \qquad \kappa_T \geq 0 \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0$$

• zobecnění např. na paramag. systémy ($dW = HdM$) nebo dielektrika ($dW = EdP$) zřejmé

• lze samozřejmě studovat i funkce Massieu (konkávní v ext., konvexní v int. proměnných)

Le Chatelierův - Braunův princip

Každá nehomogenita v TD systému indukuje proces, který má tendenci tuto nehomogenitu kompenzovat/vyhladit.

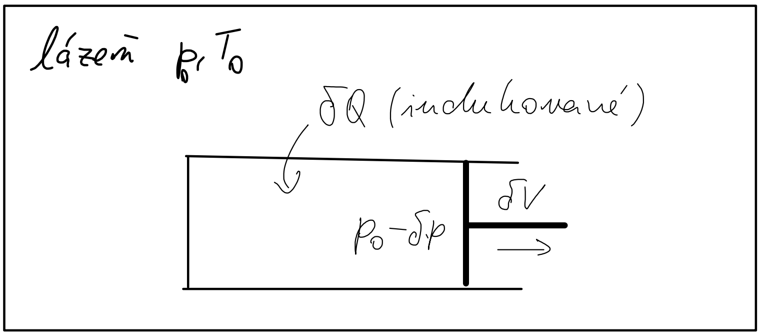
- fyzikální formulace principu stability (Le Chat.)

Př: • systém lokálně zahřejeme ⇒ indukuje se tepelný tok, který je směrem ze zahřáté oblasti ($C_X > 0$)

- nehomogenity mohou vznikat interakcí s okolím nebo jako důsledek fluktuací

- Le Ch.-B. princip zahrnuje i sekundární (nepřímo indukované) procesy jako přispěvatele k eliminaci nehomogenity

Př:



• píst se pohne ven

$\delta V > 0 \Rightarrow \delta p < 0 \Rightarrow$ primární efekt je mech. vyrovnání tlaku zpětným poklesem V (Le-Chatelier)

• sekundární efekt je pokles teploty:

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

$$\Rightarrow \delta T = -\frac{T\alpha}{C_p \kappa_T}\delta V$$

• protože znaménko α neznáme, δT může být kladné i záporné

• δT vyvolá tok tepla $\delta Q \propto \operatorname{sign}\alpha$ ($\delta Q > 0$ je teplo do podsystému)

• změna tlaku indukovaná tímto tokem tepla je

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \delta Q$$

$$= -\frac{1}{C_V}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\delta Q = \frac{\alpha}{C_V \kappa_T}\delta Q \propto \frac{|\alpha|}{C_V \kappa_T} > 0$$

$\Rightarrow$ tok tepla také indukuje růst tlaku (Le-Chatelier-Brown)

- primární / sekundární odkazuje na změnu sdružené / jiné intenzivní proměnné

$$X_1 \to X_1 + \delta X_1^f \quad \Rightarrow \quad \delta y_1 = \left(\frac{\partial y_1}{\partial X_1}\right)\delta X_1 \quad \ldots \text{prim.}$$

efekt

vynucená změna

$$\delta y_2 = \left(\frac{\partial y_2}{\partial X_1}\right)\delta X_1 \quad \ldots \text{sek.}$$

- změny δy_i indukují δX_i^r (response), které směřují k rovnováze:

$$\delta U^r = \delta y_1 \delta X_1^r + \delta y_2 \delta X_2^r \leq 0$$

- δX_1^r a δX_2^r nezávislé (mohu lib. X_i fixovat a stále vztah platí)

$$\Rightarrow \text{i)} \quad \left(\frac{\partial y_1}{\partial X_1}\right)\delta X_1^f \delta X_1^r \leq 0 \qquad \Big/ \cdot \left(\frac{\partial y_1}{\partial X_1}\right) \geq 0 \Leftarrow \text{konvexita}$$

$$\Rightarrow \delta y_1^f \delta y_1^r \leq 0$$

$\Leftrightarrow$ indukovaná změna má opačné znaménko než vynucená (Le-Ch.)

$$\text{ii)} \quad \left(\frac{\partial y_2}{\partial X_1}\right)\delta X_1^f \delta X_2^r = \Big/ \left(\frac{\partial y_2}{\partial X_1}\right) = \left(\frac{\partial y_1}{\partial X_2}\right) \Big/$$

$$= \delta X_1^f \left[\left(\frac{\partial y_1}{\partial X_2}\right)\delta X_2^r\right] \leq 0 \qquad \Big/ \cdot \left(\frac{\partial y_1}{\partial X_1}\right) \geq 0$$

$$\Rightarrow \delta y_1^f \cdot \delta y_1^r \leq 0 \Rightarrow \text{Le-Ch.-Brown}$$