

POSTULÁTY TERMODYNAMIKY

- dosavadní poznatky dovoluují zformulovat základní postuláty TD tak, že termodyn. vlastnosti materiálů budou charakterizovány analyticky vlastnostmi entropie a nebo vnitřní energie

Postulát 1: Existují rovnovážné stavy, které jsou makroskopicky plně určeny hodnotou vnitřní energie U a k nezávislými extenzivními parametry X_1, \dots, X_k , jejichž změny charakterizují interakci s okolím.

→ mezi X_i řadíme i počty částic, $dW_{chem} = \mu_j dN_j$
je chemická práce

→ počet st. volnosti systému je $(k+1)$

→ mimo rovnováhu je stav specifikován mnohem větším počtem parametrů (v principu až $6N$ - mikrostav)

Postulát 2: Existuje funkce - entropie - extenzivních parametrů, která je definována pro \forall rovnovážné stavy. V systému bez vnitřních vazeb/stěn nabývají tyto ext. parametry takové hodnoty, které maximizují entropii na prostoru všech rovnovážných stavů s vnitřními vazbami.

→ "existuje entropie jako funkce ext. parametrů, která v rovnováze nabývá maxima."

→ šlo by formulovat "z rovnovážných systémů kompatibilních s danými vazbami se realizuje ten, který maximalizuje entropii na odpovídajícím stavovém podprostoru."

→ Frenkel:

$$S = S(U, X_1, \dots, X_n)$$

budeme nazývat (entropickou) fundamentální rovnici

(obsahuje veškerou termodyn. informaci o syst.)

Postulát 3: Entropie složeného systému je aditivní přes podsystémy. Entropie je spojitá diferencovatelná funkce všech proměnných (a je monotónně rostoucí funkcí U).

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i} > 0 \Leftrightarrow T > 0 \quad \dots \text{proto postulát}$$

je ve skut. nadbytečný až nesprávný; stavy s $T < 0$ existují, ale v TD takovou teplotu nelze měřit - neex. lázeň s $T < 0$

Postulát 4: (ála Callen)

Entropie libovolného systému vyvízí ve stavu splňujícím

$$\text{lépe: } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X_j}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_j} = 0 \quad (\Leftrightarrow T = 0)$$

→ v zásadě zatím není třeba

→ bude „relativizováno“

Nernst: Změna entropie mezi rovnovážnými stavy spojená s izotherm. procesem je v lim nulová.
 $T \rightarrow 0$

→ má smysl pouze pro kvant. systémy;
 pro klasické modely jde (obvykle?)
 $S \rightarrow -\infty$ pro $T \rightarrow 0$

Pozn 1: aditivita entropie platí pouze pro
neinteragující systémy

≈ malý poměr rozhraní/objemu pro interagující
 makroskop. podsystemy (a weakly dosah si!)

$$S_{(j+k)}(U_j, V_j, N_j; U_k, V_k, N_k) = S_j(U_j, V_j, N_j) + S_k(U_k, V_k, N_k)$$

• extenzivita je silnější požadavek

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

→ pro interagující systémy nemám ani aditivitu

$$S_{(j+k)} = S_j + S_k + S_{jk}$$

aditivita

platí kdyžoliv je
 dosah interakcí
 zanedbatelný
 mezi rozdělením
 systémem

extenzivita

povrch/rozhraní zanedbatelné
 vůči objemu - restriktivnější

Jsou-li navíc povrchové efekty
 zanedbatelné, potom aditivita
 implikuje extenzivitu. (Callen str. 28 & 9)

Př: • plyn v nádobě s velkým poměrem
 povrch/objem:

→ extenzivní není - adsorpce molekul je
 makroskopicky významná, ale poměr
 adsorb. molekul nemusí být $\propto N_{celk}$

→ aditivní entropie stále je - pokud
 si (myšleně) rozdělím nádobu
 na dvě části, entropie bude součtem
 entropií částí

λ	(L)	$(1-\lambda)$	(R)
-----------	-------	---------------	-------

- jeden systém, myšleně rozdělen na 2, nedíť je interakce na spol. povrchu zanedbatelná

$$(*) S = S(U, V, N) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) + S[(1-\lambda)U, (1-\lambda)V, (1-\lambda)N]$$

\Rightarrow nelze splnit jinak než pro homog. funkci(?)

$$S(U, V, N) = \lambda S(U, V, N) + (1-\lambda) S(U, V, N) \quad \checkmark$$

• pokud povrchové jevy hrají roli, bude platit

$$S_{\text{celk}}(U, V, N) = S_L(\lambda U, \dots) + S_R((1-\lambda)U, \dots)$$

kde S_{celk} , S_L & S_R jsou jiné funkce \Rightarrow aditivita homogenita/extenzivita nevyžaduje?

! Po zbytek lekcí se omezíme na "extenzivní" systémy

\rightarrow budeme pracovat s extenzivní entropií

(nebudete-li myšleně uvedeno jinak)

Pozn 2: • proč je $S = S(U, \underbrace{x_1, \dots, x_n}_{\text{ext. parametry}})$

\rightarrow plyne z TD pravidla, že $dW = \sum y_i dx_i$

\rightarrow někteří autoři pracují s popisem, kdy je kanonický stav určen mějšími parametry

• mější ... závisí na (mikroskop.) stupních volnosti samotného systému $(U, N, \vec{E}, \vec{H}, \dots)$

• větší ... závisí na mikroskop. st. volnosti $(p, \mu, \vec{P}, \vec{M}, \dots)$

$\Rightarrow S = S(U; \text{mější td. parametry})$

Pozn 3: V rovnovážném stavu si systém nepamátuje svoji historii \rightarrow v axiomatické formulaci je toto zajištěno tím, že diferenciály \neq stavových funkcí jsou úplné \Rightarrow jejich změna mezi rovnovážnými stavy je popsána způsobem, který je na této změně nezávislý



Clausiova/Kelvinova $\xrightarrow{S(U, X)}$ Gibbsova termodynamika

- Kelvin, Clausius - systém je popisován skrze interakci s okolím
- Gibbs - systém je studován skrze jeho rovnovážné stavy; $S = S(U, V, N)$ nijak neodkazuje na okolí

- $S(U, V, N)$ je (rovnovážná) stavová funkce, nezávisí na tom, jak se systém do daného stavu dostal, interakce s okolím je zapomenuta,

$$dU = TdS + \sum y_i dX_i$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum \frac{y_i}{T} dX_i$$

jsou obecně platné tvary diferenciálů bez ohledu na vrátnost procesu

- otázkou je nyní spíše definice tepla a práce, ale k tomu se ještě vrátíme