Podmínky rovnováhy a intenzivní parametry

- Fundamentální rovnice v entropické reprezentaci

$$S = S(U, X_1, \dots, X_n) \longrightarrow S = S(U, V, N)$$

- diferencovatelnost $\Rightarrow$ $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN$

Otázka: Význam $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right) = ?$

- charakteristika rovnovážného stavu:

$$dS = 0 \quad \Leftrightarrow \text{ extrém – rovnováha}$$

$$d^2S < 0 \quad \Leftrightarrow \text{ maximum – stabilita}$$

1, tepelná rovnováha

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) \quad \text{z aditivity}$$

Pozn: • zde na jednu stranu zanedbáváme interakci, na druhou stranu ji potřebujeme pro realizaci tep. kontaktu; předp. tedy režim

$$U_{int} \ll U_1 + U_2 \quad ; \quad \text{"}S_{int}\text{"} \ll S_1 + S_2$$

($\Leftrightarrow$ příspěvek rozhraní $\ll$ příspěvek objemu)

- $dV_i = 0$, $dN_i = 0$ $\Rightarrow$ i, $dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial U_2}\right)_{V_2,N_2} dU_2 = 0$

ii, $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ (ZZE)

$$\Rightarrow dS = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,N_1} - \left(\frac{\partial S}{\partial U_2}\right)_{V_2,N_2}\right] dU_1 \equiv 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2,N_2} \quad \text{v rovnováze}$$

$\Rightarrow$ $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$ má charakter teploty:
1, intenzivní veličina
2, stejná pro syst. v rovnováze

• směřování do rovnováhy:

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, N_1} - \left(\frac{\partial S}{\partial U_2}\right)_{V_2, N_2} \right] dU_1 > 0$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right) > \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right) \Rightarrow dU_1 > 0 \Rightarrow \text{„teplo" } 2 \to 1$$

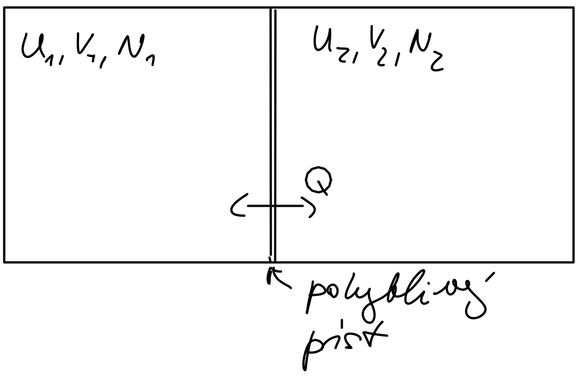
$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right) < \left(\frac{\partial S}{\partial U_2}\right) \Rightarrow dU_1 < 0 \Rightarrow Q \quad 1 \to 2$$

$\Rightarrow$ „teplejší" $\Leftrightarrow$ menší $\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)$ $\Rightarrow$ je to „inverzní teplota"

$\Rightarrow$ <u>definuji</u> $\boxed{\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{X_i\}}}$ ... definice samozřejmě konzistentní s původním odvozením:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \dots \Rightarrow \Big/ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = \Big[\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X}_{>0 \text{ (postulát 3)}}\Big]^{-1} \Big/ \Rightarrow dU = T dS + \dots$$

• <u>mechanická rovnováha</u>



i) $dS = \sum_i \left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)_{V_i, N_i} dU_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i}\right)_{U_i, N_i} dV_i \right] = 0$

ii) $dV_1 + dV_2 = 0$

iii) $dU_1 + dU_2 = 0$

<u>Pozn.:</u> Co když se nevyměňuje teplo? Viz cvičení

$$\Rightarrow \quad a)\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2, N_2} \Leftrightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$$b)\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2, N_2} \overset{\text{def.}}{\Leftrightarrow} \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_1 = P_2$$

$\Rightarrow$ definuji $\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} \equiv \frac{P}{T}}$ $\Rightarrow$ $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \dots$

$$dU = T dS - p dV + \dots$$

$T_i = T_i(U_i, V_i, N_i)$, $P_i = P_i(U_i, V_i, N_i)$ $\Rightarrow$ jedná se o rovnice pro rovnovážné U_i, V_i, + rovnice vazeb

• směřování do rovnováhy:

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)\right] dV_1 > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1}{T_1} > \frac{p_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad dV_1 > 0 \qquad \checkmark$$

Teplo vs. práce:

1, dodáme do systému teplo $\text{đ}Q$ $\Rightarrow$ i; $U \to U + \text{đ}Q$; $V, N = \text{konst.}$

$$\Rightarrow dS = S(U + \text{đ}Q, V, N) - S(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \text{đ}Q = \frac{\text{đ}Q}{T}$$

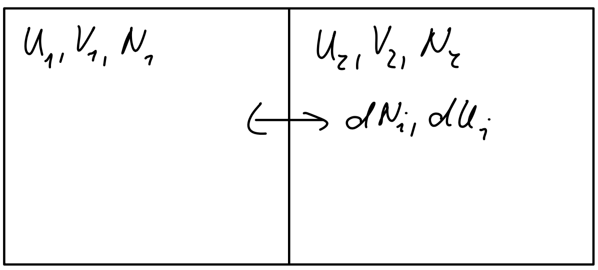
$$\boxed{\Rightarrow \text{đ}Q = T dS}$$

2, $\text{đ}Q = 0$, $\text{đ}W \neq 0$, $dN = 0$ $\Rightarrow$ i, $U \to U + \text{đ}W$, $V \to V + dV$

$$\Rightarrow dS = S(U + \text{đ}W, V + dV, N) - S(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \text{đ}W + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV$$

$$= \frac{\text{đ}W}{T} + \frac{p\,dV}{T} = \frac{1}{T}\left(\text{đ}W - \text{đ}W\right) = 0 \quad \Rightarrow \boxed{\text{đ}W = -p\,dV}$$

• rovnováha vůči výměně hmoty



$$\Rightarrow dS = \sum_i \left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right) dU_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i}\right) dN_i\right]$$

$$dU_1 = -dU_2 \quad , \quad dN_1 = -dN_2$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \& \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U_2,V_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \equiv -\frac{\mu}{T}}$$

Obecně:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{y_i}{T} dX_i \quad \Leftrightarrow \quad dU = T dS + \sum_i y_i dX_i$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, X_{j \neq i}} \equiv -\frac{1}{T} y_i}$$

V rovnováze nastává rovnost mezi těmi int. proměnnými, které jsou sdružené s ext. proměnnými zprostředkujícími interakci.

Pozn: • $dU = TdS$ ⇒ abs. teplota je definována jako rychlost změny energie se změnou entropie

→ dosud nejobecnější definice

→ je svázána s mikroskop. energií částic, ale není přímočaře mírou kin. energie jako v kinet. teorii
(srov. ekvipart. teorému $\langle E_k \rangle \sim \frac{f}{2} k_B T$ vs. fotonový plyn (černé těleso) $U \propto T^4$)

počet kvadr. st. volnosti

→ $S = k_B \log W$ ⇒ $$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{k_B}{W} \left(\frac{\partial W}{\partial U}\right)_{V,N}}$$

⇒ teplota měří poměrnou změnu počtu mikrostavů se změnou U, nemá tedy přímý vztah k mikroskop. vlastnostem částic !

• měření teploty a fluktuace – abychom mohli systému přiřadit teplotu, musí být schopen vyměňovat energii s okolím ⇒ U nemůže být určena s lib. přesností

→ podobně to platí pro ostatní sdružené veličiny
$(p - V, \mu - N, \dots)$

→ rovn. TD ovšem fluktuace nepopisuje

Stavové rovnice

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_j} , \quad -\frac{y_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, X_{j \neq i}}$$ … stavové rovnice v entropické reprezentaci

⇒ stavové rovnice jsou závislosti intenzivních veličin na nezávislých extenzivních

• energetická reprezentace … $U = U(S, X_1, \dots, X_n)$ je také fund. rovnice

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_j} ; \quad y_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}}$$

→ stavové rovnice lze derivováním odvodit z fundamentální rovnice ⇒ tato obsahuje veškerou informaci o systému

- FR odvozujeme ze stav. rovnic (⇐ experiment, model) nebo ze stat. fyziky (⇐ $\mathcal{H}$, tj. také model)

Pozn: • derivace U nebo S mají zmíněný význam pouze tehdy, pokud derivujeme fundamentální rovnici!

Př: i) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T$

ii) $$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial U(S,p,N)}{\partial S}\right) = \big/ V = V(S,p,N) \big/ =$$

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

$$= T + p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N} = \Big/ \text{trajektorii } (p = \text{konst}, N = \text{konst}) \text{ parametrizuji teplotou} \Rightarrow V = V(T), S = S(T) \Big/$$

$$= T + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,N} = T + pVT \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{p,N} = T\left(1 + \frac{pV\alpha}{C_p}\right) \qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

koeficient tepelné roztažnosti

Pozn: • důsledky analytické struktury termodyn. funkcí:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \; ; \; \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = ?$$

je to nezávislá veličina?

NE! pravidlo −1:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Extenzivnost entropie

1, Eulerova rovnice

Eulerův teorém: $F(\lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda^p F(X_1, \dots, X_n)$

(homog. fce p-tého řádu) $\Rightarrow$

$$p\lambda^{p-1} F(X_1, \dots, X_n) = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial(\lambda X_i)}\right)\left(\frac{\partial(\lambda X_i)}{\partial \lambda}\right) = \sum_i X_i \frac{\partial F}{\partial X_i}(\lambda X_1, \dots, \lambda X_n)$$

$\lambda = 1 \Rightarrow$
$$\boxed{p F(X_1, \dots, X_n) = \sum_i X_i \frac{\partial F}{\partial X_i}}$$

- entropie je homog. funkce 1.-řádu ($p=1$)

$$\boxed{TS = U - \sum_i y_i X_i = U + pV - \mu N}$$ EULEROVA ROVNICE

- T, y_i je ovšem třeba chápat jako funkce extenzivních proměnných:

$$U(S,V,N) = T(S,V,N)S - p(S,V,N)V + \mu(S,V,N)N$$

$\Rightarrow$ stejně pro $S(U,V,N)$

- z Eulerovy rovnice ihned plyne intenzivnost teploty a dalších derivací entropie/energie

2, Gibbsův - Duhemův vztah

- diferenciál ER $\Rightarrow$ $T\cancel{dS} + SdT = \cancel{dU} + p\cancel{dV} + Vdp - \mu\cancel{dN} - Nd\mu$
- diferenciál $U \Rightarrow dU = TdS - pdV + \mu dN$

$$\Rightarrow \boxed{d\mu = -s\,dT + v\,dp \qquad s \equiv \frac{S}{N} \quad \& \quad v \equiv \frac{V}{N}} \Rightarrow \mu = \mu(T,p)$$

- Eulerova rovnice resp. G-D vztah je to, co nám umožňuje integrovat fundamentální rovnici bez znalosti chem. potenciálu:

1, $s = s(u,v) \leftrightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}dv$

2, $\to S(U,V,N) = Ns\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right)$

$\to$ G-D $\to \mu(s,v) \to \mu(u,v) \to TS = U + pV - \mu N$

- jinak řečeno, změna μ není nezávislá, je určena změnami T a p

  $\Rightarrow$ G-D relace (resp. extenzivita entropie) efektivně ubírá jeden stupeň volnosti TD systému

- zobecnění na l chem. komponent:

$$TS = U + pV - \sum_{j=1}^{l} \mu_j N_j \qquad \text{EULER}$$

$$\sum_{j=1}^{l} N_j d\mu_j = -SdT + Vdp \qquad \text{G-D}$$

$\Rightarrow$ systém má $l+1$ TD st. volnosti

$(U, V, N_1, \dots, N_l$ minus 1)

<u>Shrnutí:</u>

1, fundamentální (FR) rovnice obsahuje veškerou TD informaci

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

2, stavové rovnice dostáváme derivováním:

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

- ~~tyto~~ 3 jsou pro jednokomponentní systém ekvivalentní znalosti FR

3, pro extenzivní systém jsou stav. rovnice svázány G-D relací

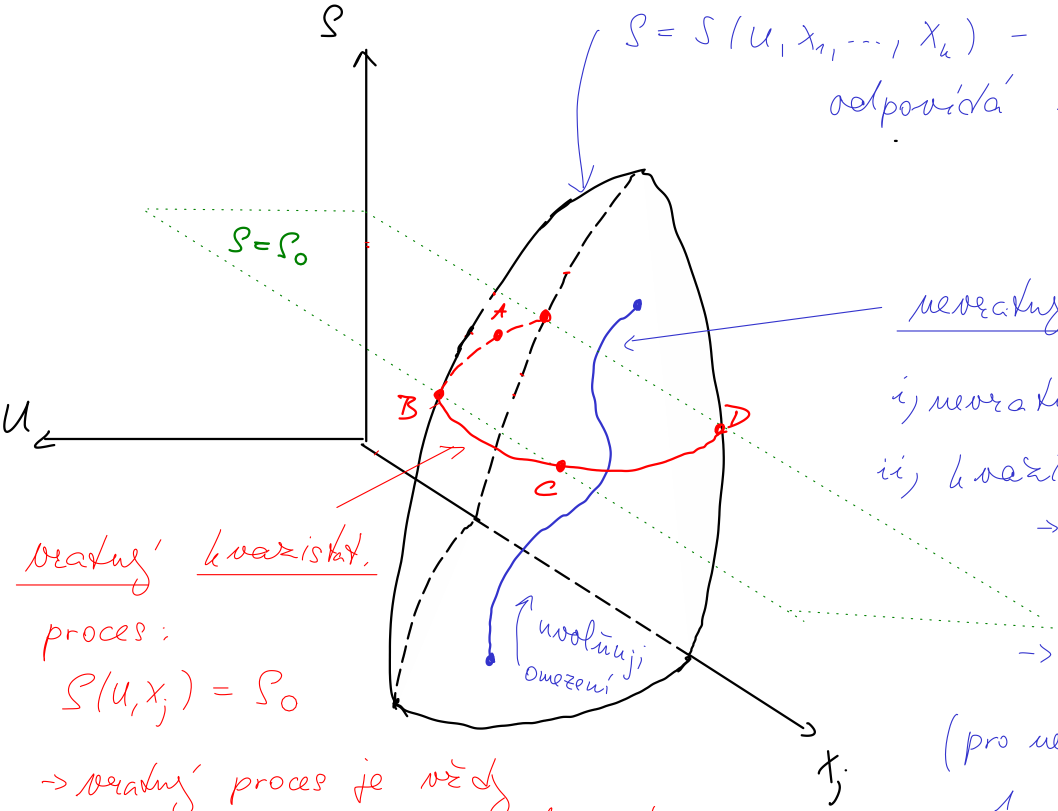
$$d\mu = -sdT + vdp$$

4, $U(T,V,N)$, $U(S,p,N)$ <u>nejsou</u> FR

- ve skutečnosti se jedná o parciální dif. rovnice:

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

(viz přednáška Termodynamické potenciály)



$S = S(U, x_1, \dots, x_k)$ – každý bod nadplochy odpovídá rovnovážnému stavu

<u>nevratný</u> (rovnovážný) <u>kvazistatický</u> děj

i) nevratný: $dS > 0$

ii) kvazistatický:

→ probíhá po povrchu nadplochy

→ $dS = \frac{1}{T} dU - \sum_j \frac{y_j}{T} dX_j$

(pro nekvazistac. identifikace $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_j}$ etc neplatí!)

<u>vratný</u> <u>kvazistat.</u> proces:

$S(U, x_j) = S_0$

→ vratný proces je vždy kvazistatický – je to limita kvazistatického procesu s $dS = 0$

→ vratný proces nemůže být nerovnovážný;

- relaxace – přechod z nerovnovážného stavu do rovnováhy – je nutně nevratný, $\Delta S > 0$; kdyby byl vratný, mohl by systém rovnováhu opustit zpět k nerovnováze <u>samovolně</u>