

POSTULÁTY TERMODYNAMIKY

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

Postulát 1: Existují rovnovážné stavy makroskopických systémů, které jsou plně charakterizovány hodnotou vnitřní energie U a malým počtem dalších extenzivních proměnných.

- > v zásadě původní první a druhé axiom termodynamiky
- > nerovnovážený stav je vždy specifikován větším počtem parametrů než rovnovážný (je třeba popsat nehomogenitu, složky etc.), vždy ale méně než 6N - kompletní specifikace mikrostavů

Postulát 2: Existuje stavová funkce (entropie) extenzivních parametrů složeného systému, která je definována pro všechny rovnovážné stavy. Extenzivní parametry izolovaného složeného systému bez vnitřních vazeb nabývají v rovnovážném stavu takové hodnoty, které odpovídají maximu entropie na prostoru všech rovnovážných stavů systému s vnitřními vazbami.

- > několikaletý způsob, jak vyjádřit, existuje funkce $S(U, X_1, \dots, X_n)$, která v rovnováze nabývá maxima
- > problém je, že mimo rovnováhu není S definována, každý bod stavového prostoru je tedy třeba chápat jako rovnovážný stav, který se realizuje při nějakém vhodném nastavení vazeb/stěn ve složeném systému
- > postulát vychází z poznatku, že $(\Delta S)_{\text{izol}} \geq 0$
 - přechod do rovnováhy je svázan s nárůstem entropie, proces se zastaví až tehdy, když už není kam

-> funkci $S = S(U, X_1, \dots, X_n)$ nazýváme

(entropickou) fundamentální rovnici

- 1, jednoznačně charakterizuje rovnovážný stav definovaný danými vazbami
- 2, lze z ní odvodit \neq relevantní stavové rovnice

\Rightarrow obsahuje veškerou informaci o systému, kterou nám rovnovážná termodynamika umí poskytnout

Postulát 3: Entropie je spojitá diferencovatelná stavová funkce všech proměnných a je monotónně rostoucí funkcí U.

→ spojitost a diferencovatelnost implikuje, že S má úplný diferenciál; tento postulát nám tedy říká, že v rovnovážném stavu si systém nepamätuje hist. korei (∫ dS nezávisí na trajektorii)

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_{x_i} > 0 \Leftrightarrow T > 0$$

... existují systémy, kde to neplatí (omezený mikroskopický hamiltonián, ale TD s nimi nemí moc dobře pracovat - např. neex. lázeň s $T < 0$)

Postulát 4: Entropie složeného systému je aditivní přes podsystémy.

$$S_{(1+2)}(u_1, v_1, N_1; u_2, v_2, N_2) = S_1(u_1, v_1, N_1) + S_2(u_2, v_2, N_2)$$

→ striktně platí pouze pro neinteragující podsystémy

→ dobrá aproximace i pro systémy s malým poměrem rozhraní/objem a krátkodosahovými interakcemi

→ dalekohodohové interakce (gravitace, nabité systémy) jsou pro TD obecně problém

→ v el. neutrálním systému je dalekohod. Coulomb. interakce ztlumena ⇒ OK

→ uvažte také velký zákon a pojem vzájemné tepelné rovnováhy - už tam jsou tyto požadavky implicitně obsaženy (podsystémy oddělíme a nic se nestane...)

→ v interag. systému bude platit $S_{1+2} = S_1 + S_2 + S_{12}$

→ my budeme kromě vyžadně pracovat s extenzivními systémy - silnější požadavek

$$S(\lambda u, \lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda S(u, x_1, \dots, x_k)$$

aditivita

platí kdyžholiv se dosah interakcí zanedbatelný vůči rozměru systému

extenzivita

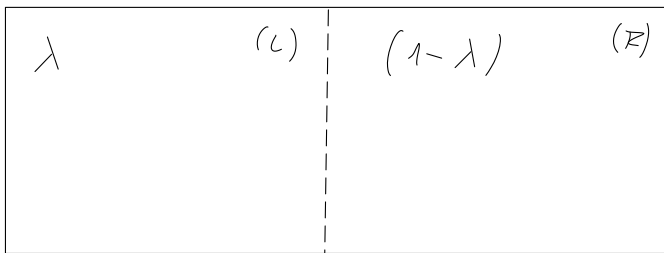
povrch/rozhraní zanedbatelné vůči objemu - restriktivnější

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

Pr. 1: · plynu v nádobě s velkým poměrem
povrch/objem:

- extenzivní není - adsorpce molekul je makroskopicky významná, ale poměr adsorb. molekul nemusí být $\propto N_{\text{celh}}$
- aditivní entropie stále je - pokud si (myšleně) rozdělím nádobu na dvě části, entropie bude součtem entropií částí

Pr. 2:



- jeden systém, myšleně rozdělím na 2, velikost je interakce na spol. povrchu zanedbatelná

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

⇒ může 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 mají roli, bude platit

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

kde S_{celh} , S_L & S_R jsou jiné funkce ⇒ aditivita homogenita/extenzivita nevyžaduje?

Postulát 5: Entropie libovolného systému je nezáporná.

→ varianta Nernstova postulátu

→ alternativně:

1, $\lim_{T \rightarrow 0^+} S(T) = 0$... velmi často neplatí

2, $\lim_{T \rightarrow 0^+} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0$... izoterma $T=0$ splývá s adiabaticou \Leftrightarrow u abs. nulý je S pouze fci teploty
→ také neplatí vždy

3, $T=0$ je nedosažitelná konečným počtem kroků ... jako jediné tvrzení stejně velmi univerzálně platí, ale s původním Nernstovým postulátem má málo společného

! má smysl pouze pro kvant. systémy, viz $S_{id} = \log T$!

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 \rightarrow ^{$S(U, X)$} 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 (okolí vstupuje do hry "nastavením" největších vazeb - celk. energie, počet částic, objem, ...)
- $S(U, V, N)$ 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