

Zasada maksymalizacji entropii: Jeżeli energia wewnętrzna układu jest stała, $U = const$, to parametry wewnętrzne układu w stanie równowagi odpowiadają stanowi o maksymalnej entropii S . Jeżeli entropia układu jest ustalona, $S = const$, to parametry wewnętrzne układu w stanie równowagi odpowiadają stanowi o minimalnej energii wewnętrznej U .

Transformacja Legendre'a, czyli zamiast potencjału termodynamicznego energii wewnętrznej $U(S, V, N)$ chcemy zamienić entropię przez zmienną sprzężoną do entropii, $(\partial U / \partial S)_V = T$. Uzyskujemy nowy potencjał tzw. energię swobodną, (lub inaczej energię swobodną Helmholtza) $F = U - TS$. Można w ten sposób zamieniać też drugą zmienną, tj. V lub obydwie V i S . Otrzymujemy wtedy:

Energię swobodną: $F(T, V, N) = U - TS$

Entalpię $H(S, p, N) = U - pV$

Energię swobodną Gibbsa: $G(T, p, N) = U - TS + pV$

Ogólna formuła to: $f(P_1, X_2 \dots X_n) = f(X_1, X_2 \dots X_n) - P_1 X_1$, gdzie nowa zmienna sprzężona to $P_1 = (\partial f / \partial X_1)_{X_2, \dots, X_n}$.

Energia swobodna Gibbsa jest szczególnie wygodna, ponieważ zależy od dwóch zmiennych intensywnych, T, p , które najprościej wyznaczać w pomiarach. Z ekstensywności energii wewnętrznej, wiemy że dla każdej wartości λ $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$. Wynika stąd tzw. relacja Gibbsa-Duhema:

$$U = TS - pV + \mu N,$$

$$dG = \mu dN,$$

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0.$$

Interpretacja fizyczna potencjałów $F(T, V, N)$, $H(S, p, N)$ oraz $G(T, p, N)$.

Parametry wewnętrzne układu w kontakcie diatermicznym z bardzo dużym termostatem o temperaturze T^r odpowiadają minimum energii swobodnej F dla temperatury końcowej w pobliżu T^r . Inaczej mówiąc, w procesach spontanicznych zachodzących w stałej temperaturze energia swobodna F układu nie rośnie (a w równowadze osiąga minimum).

Parametry wewnętrzne układu w kontakcie mechanicznym z bardzo dużym barostatem o ciśnieniu p^r odpowiadają minimum entalpii H dla ciśnienia końcowego w pobliżu p^r . Inaczej mówiąc, w procesach spontanicznych zachodzących w stałym ciśnieniu entalpia H układu nie rośnie (a w równowadze osiąga minimum).

Parametry wewnętrzne układu w kontakcie mechanicznym z bardzo dużym termostatem i barostatem o stałej temperaturze T^r i ciśnieniu p^r odpowiadają minimum energii swobodnej Gibbsa G dla temperatury końcowej w pobliżu T^r ciśnienia końcowego w pobliżu p^r . Inaczej mówiąc, w procesach spontanicznych zachodzących w stałej temperaturze i stałym ciśnieniu energia swobodna Gibbsa G układu nie rośnie (z w równowadze osiąga minimum).

Przyrównując wartości drugiej pochodnej 'mieszanej' dla każdego z potencjałów U, F, G oraz H otrzymujemy tzw. relacje Maxwella. np.:

$$\left(\frac{\partial U^2}{\partial S \partial V} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N},$$

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

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

Omówiono trzy wielkości które zostały zmierzone i stabilizowane dla większości znanych substancji:

$C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu,

$\alpha_p = (\partial V/\partial T)_p(1/V)$ współczynnik rozszerzalności termicznej w stałym ciśnieniu,

$\kappa_T = -(\partial V/\partial p)_p(1/V)$ współczynnik ścisłości izotermicznej.

Omówione zostało też działanie pola magnetycznego, elektrycznego oraz naprężeń zewnętrznych na kryształy. Wtedy energia swobodna Gibbsa ma postać:

$$G = U - \sigma_{ij}\epsilon_{ij} - E_k P_k - H_l M_l - TS.$$

dalsze szczegóły w prezentacji [Hartmann, Crystal Physics].

Stabilność układów termodynamicznych.

Warunek globalny, dla każdego przyrostu energii wewnętrznej ΔU musi być spełnione:

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

Warunek lokalny, dla infinitezymalnie małego $\Delta U \rightarrow 0$ mamy $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0$.

podobnie dla małych przyrostów objętości ΔV mamy $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0$.

Ogólny warunek stabilności jest taki:

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

analogicznie dla energii wewnętrznej uzyskujemy podobny warunek:

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

Ćwiczenia

Zadanie 1

Rozważmy prosty układ dla którego równanie podstawowe w reprezentacji energetycznej ma postać:

$$U(S, V, N) = \frac{1}{VN} \left(\frac{S}{3A}\right)^3,$$

gdzie A to pewna stała. Wyznaczyć energię swobodną Helmholtza, entalpię, entalpię swobodną Gibbsa i wielki potencjał termodynamiczny dla tego układu.

Zadanie 2

Wypisać wszystkie możliwe tożsamości Maxwella dla energii swobodnej Helmholtza $F(T, V, N)$ i entalpii swobodnej Gibbsa $G(T, p, N)$.

Zadanie 3

Pokaż, że

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Zadanie 4

Rozważmy paramagnetyk o następujących trzech własnościach:

- jego objętość nie zmienia się w procesach termodynamicznych ($V = \text{const}$),
- spełnione jest prawo Curie: $\chi_T(T) = a/T$,
- pojemność cieplna w zerowym polu magnetycznym jest dana wzorem: $C_h(T, 0) = bV/(T^2)$,

gdzie a i b są dodatnimi stałymi. Znaleźć pojemność cieplną $C_h(T, h)$ dla dowolnej wartości natężenia pola magnetycznego h .

Zadanie 5

Proces Joule'a - Thomsona (dławienie gazu) polega na powolnym przeciskaniu gazu poprzez porowatą przegrodę (dławik) z jednego podukładu do drugiego przy ustalonych wartościach ciśnień w obu podukładach (równych odpowiednio p_A i p_B , $p_A > p_B$) i przy adiabatycznym osłonięciu całego układu. Stałość ciśnień gazu w każdym z podukładów zapewniona jest dzięki powolnemu ruchowi tłoków ograniczających te podukłady. Ruch tłoka w podukładzie o większym ciśnieniu związany jest ze zmniejszaniem jego objętości w trakcie przechodzenia gazu przez porowatą przegrodę; w podukładzie o mniejszym ciśnieniu ruchowi tłoka towarzyszy zwiększanie jego objętości. Przejściu przez dławik w tym procesie towarzyszy zmiana temperatury gazu:

$$(T_B - T_A) = \mu_{JT}(p_B - p_A)$$

gdzie $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N}$ nosi nazwę współczynnika Joule'a-Thomsona. Krzywą inwersji nazywamy krzywą w przestrzeni stanów zadaną równaniem $\mu_{JT}(T, p) = 0$. Wyznaczyć współczynnik μ_{JT} , krzywą inwersji, a także maksymalną i minimalną temperaturę inwersji dla gazu van der Waalsa.

Zadanie 6

Sprawdzić stabilność mechaniczną 1 mola gazu van der Waalsa. Następnie przedyskutować konstrukcję Maxwella dla tego gazu wykorzystując odpowiednie potencjały termodynamiczne. Zinterpretować uzyskany diagram fazowy.

Zadanie 7

Gaz znajduje się w zbiorniku z ruchomym tłokiem i jest w równowadze cieplnej oraz mechanicznej

z otoczeniem o zadanej temperaturze T i ciśnieniu p . W wyniku jakiegoś zewnętrznego działania tłok adiabatycznie (odwracalnie) przesunął się na zewnątrz, a zatem zmalało ciśnienie gazu. Opisać jak układ zareaguje na tą zmianę.

Zadanie 8

Pokaż, że dla $k \neq i$ spełniona jest nierówność

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial y_i}\right)_{X_k} < \left(\frac{\partial X_i}{\partial y_i}\right)_{y_k}$$

gdzie $(S, V, N, \dots) = (X_1, X_2, X_3, \dots)$ oraz $(T, -p, \mu, \dots) = (y_1, y_2, y_3, \dots)$. Zinterpretuj ten wynik dla $\kappa_S < \kappa_T$ odwołując się do reguły przekory Le Châteliera-Brauna.