

# PODSTAWY FIZYKI IV

21.04.2020

ćwiczenia # 8

## ► TRANSFORMACJA LEGENDRE'A I POTENCJAŁY TERMODYNAMICZNE

Związek podstawowy  $S(U, V, N)$  lub  $U(S, V, N)$  zawiera całą informację o rozważanym układzie. Zastąpienie któregoś z parametrów ekstensywnych przez wielkość intensywną powoduje utratę informacji o układzie i konieczne jest jej uzupełnienie np. przez podanie następującego przykład.

Przykład:

Entropia pewnej substancji w zależności od wybranej zmiennej wynosi:

$$1^{\circ}) S(U, V, N) = 3A (U \cdot V \cdot N)^{1/3}$$

$$2^{\circ}) S(T, V, N) = 3A (AT)^{1/2} (VN)^{1/2}$$

$$3^{\circ}) S(T, P, N) = 3A (AT)^2 N$$

- związek podstawowy to nie są związki podstawowe

Z równania 2<sup>o</sup>) łatwo możemy policzyć ciepło molowe przy stałej objętości:

$$C_V = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{T}{N} A^{3/2} \frac{3}{2} T^{-1/2} (VN)^{1/2} = \frac{3}{2} A^{3/2} T^{1/2} \left( \frac{V}{N} \right)^{1/2}$$

bez dodatkowej informacji (np. równanie stanu) nie możemy z równania 2<sup>o</sup>) obliczyć  $C_p$ , ale korzystając z 3<sup>o</sup>) możemy je obliczyć:

$$C_p = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N} = \frac{T}{N} \frac{6A^3 T}{P} N = 6A^3 \frac{T^2}{P}$$

Natomiast z równania 1<sup>o</sup>) możemy wyznaczyć  $T$  oraz  $P$  i przekształcić tym samym równanie 1<sup>o</sup>) w 2<sup>o</sup>) i 3<sup>o</sup>):

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = A U^{-2/3} V^{1/3} N^{1/3} = A \left( \frac{VN}{U^2} \right)^{1/3}$$

$$\Rightarrow U = \sqrt{(AT)^3 VN} \quad (*)$$

wstawiając (\*) do 1<sup>o</sup>) dostajemy 2<sup>o</sup>).

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = A \left( \frac{UN}{V^2} \right)^{1/3} \Rightarrow P = (AT)^{3/2} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/2} \quad (**)$$

Za pomocą równania (\*) i (\*\*), z relacji 1°) możemy dostać równanie 3°).

W tym sensie równanie podstawowe zawiera całą informację o rozważonym układzie.

Teraz omówimy sposób na zamienienie w związku podstawowym  $U = U(S, V, N)$

wielkość ekstensywną na wielkość intensywną bez utraty informacji o układzie.

Postępujemy się w tym celu

tw. transformacja Legendre'a, która w innym kontekście pojawiła się w trakcie mechaniki klasycznej.

### • Transformacja Legendre'a

Niech funkcja  $y = y(x)$  będzie funkcją wypukłą lub wklęsłą na całej swojej dziedzinie, a także będzie przynajmniej dwukrotnie różniczkowalna w sposób ciągły.

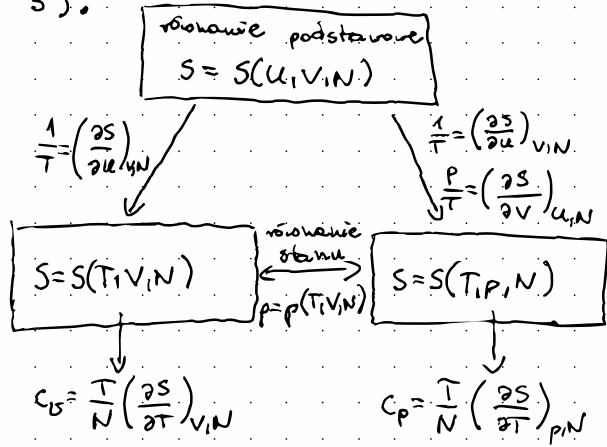
Niech pochodna  $y'(x)$  w punkcie  $x$  będzie oznaczona jako  $p$ :

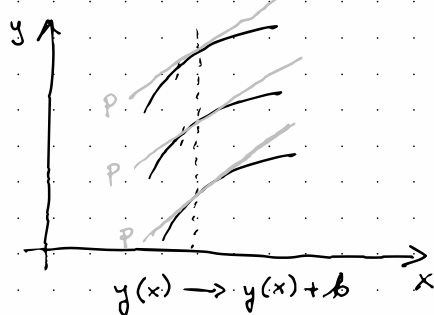
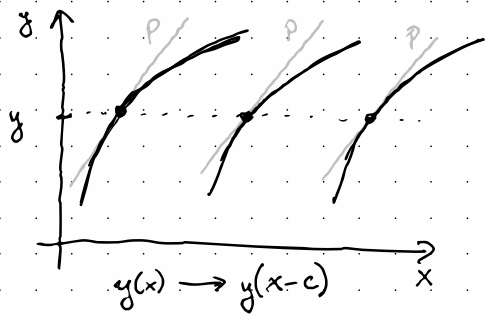
$$p = p(x) = y'(x)$$

Gdy  $y$  jest wypukłe (wklęsłe), wtedy  $p(x)$  jest funkcją rosnącą / malejącą. Możemy, więc odwrócić tę relację  $x = x(p)$ , czyli funkcję  $y(x)$  możemy wyrazić jako funkcję  $p$ :  $y = y(p)$ .

Funkcja  $y(x)$  jest scharakteryzowana przez zbiór par  $(x, y)$  natomiast dla funkcji  $y(p)$  pary  $(p, y)$  zawierają mniej informacji, bo np. funkcji

$y(x) \rightarrow y(x-c)$  odpowiada ten sam zbiór par  $(p, y)$  dla dowolnych wartości  $c$ . Podobny problem odpowiada sytuacji w której  $y(x) \rightarrow y(x)+b$  dla dowolnych  $b$ , czyli zbiór  $(p, y)$  nie opisuje jednoznacznie funkcji  $y(x)$ .





Pytanie czy możemy znaleźć taką wielkość  $q$  zdefiniowaną przez  $y(x)$ , że zbiór  $(p, q)$  oraz  $(x, y)$  zawiera tę samą informację?

Odpowiedź jest pozytywna i nazywamy to przekształcenie transformacją Legendre'a. Zmienną  $q$  definiujemy jako współrzędną przecięcia stycznej do wykresu funkcji  $y(x)$  z osią  $y$ . Z rysunku obok mamy:

$$q(p) = y(x(p)) - px(p) \quad (8.1)$$

czyli

$$q(p(x)) + xp(x) = y(x) - px(p) + xp(x) = y(x),$$

ponadto

$$\frac{dq(p)}{dp} = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dp} - p \frac{dx}{dp} - x = -x$$

Transformacja Legendre'a jest swoją własną odwrotnością (popatrz na rysunki obok).

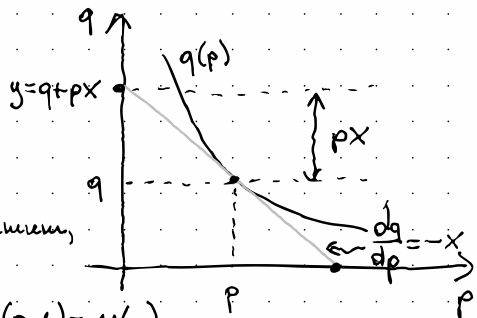
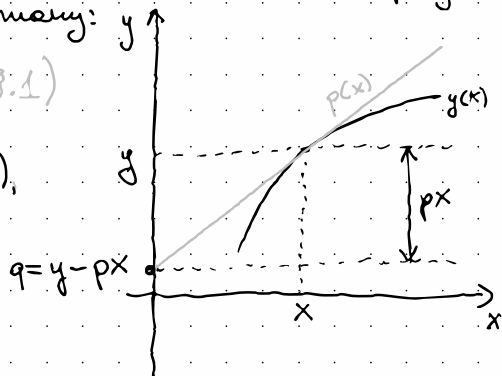
Powiedzmy, że funkcja  $y(x)$  w punkcie  $x_{ext}$  posiada ekstremum, czyli  $p(x_{ext}) = 0$ , a więc

$$y_{ext} = y(x_{ext}) = q(0), \text{ a także } q_{ext} = q(p_{ext}) = y(0),$$

ponadto

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{dp}{dx} \quad \text{oraz} \quad \frac{d^2q}{dp^2} = -\frac{dx}{dp}, \text{ czyli}$$

$$\frac{d^2q}{dp^2} \frac{d^2y}{dx^2} = -1,$$



czyli transformacja Legendre'a funkcji wypukłej jest funkcją wklęsłą i vice versa.

Warunkiem odwracalności transformacji Legendre'a jest wypukłość/wklęsłość funkcji.

Na rysunku obok funkcja w punkcie A i B ma różne wartości  $(x_A, y_A)$  oraz  $(x_B, y_B)$  odpowiadające

temu samemu  $(p, q)$ . Taka

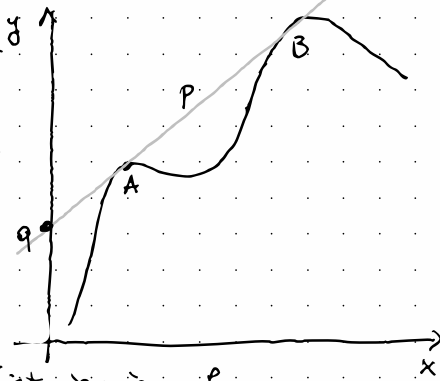
sytuacja występuje w przypadku

przebiegu fazowych i odcinku A-B

odpowiada obszarowi współistnienia faz.

w takim przypadku odcinek między A i B

zastępuje się styczną przechodzącą przez A i B. Procedurę taką nazywamy konstrukcją Maxwella i omówimy ją na przykładzie gazu van der Waalsa później w rozprawie.



### • Potencjały termodynamiczne

Korzystając z transformacji Legendre'a możemy wprowadzić nowe potencjały termodynamiczne, które są ekwivalentnymi funkcjami stanu wychodząc ze związku podstawowego  $U=U(S, V, N)$ , ale dla których związek podstawowy zależy od innych zmiennych:

a) energia swobodna Helmholtza

jest ona wyrażona w zmiennych  $T, V, N$ , czyli

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} \Rightarrow S = S(T, V, N), \text{ a następnie}$$

z równania (8.1.) mamy:

$$F(T, V, N) = U[T] = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N) \quad (8.2.)$$

Różniczka energii swobodnej wynosi:

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT, \text{ czyli}$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (8.3)$$

a stąd mamy:



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

b) Entalpia

jest funkcją stanu wyrażoną w zmiennych  $S, p, N$ , czyli

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

czyli korzystając z (8.1) mamy:

$$H(S, p, N) = U[-p] = U(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N) \quad (8.4)$$

Różniczka entalpii wynosi:  $dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$ ,  
czyli

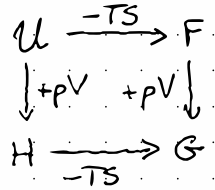
$$dH = T dS + V dp + \mu dN, \quad (8.5)$$

a zatem

$$T(S, p, N) = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N}, \quad V(S, p, N) = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N}, \quad \mu(S, p, N) = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p}$$

c) Entalpia swobodna Gibbsa  
jest ona funkcją  $T, p, N$ , czyli

$$\left. \begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} \\ p &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} S = S(T, p, N) \\ V = V(T, p, N) \end{cases}$$



a wtedy

$$G(T, p, N) = U[\bar{T}, -p] = U(S(T, p, N), V(T, p, N), N) - TS(T, p, N) + pV(T, p, N) \quad (8.6)$$

natomiast różniczka entalpii swobodnej wynosi:

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN, \quad (8.7)$$

czyli

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

warto zauważyć, że

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

czyli  $\mu = G/N$ , a dla układu wieloskładnikowego dostajemy:

$$G = \sum_{i=1}^s \mu_i N_i = N \sum_{i=1}^s \mu_i x_i,$$

gdzie  $N = \sum_{i=1}^s N_i$ , a  $x_i = N_i/N$  - ułamek molarowy  $i$ -tego składnika

d) Wielki potencjał termodynamiczny jest on funkcją  $T, V, \mu$ , czyli

$$\left. \begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} \\ \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} S = S(T, V, \mu) \\ N = N(T, V, \mu) \end{cases}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = U[T, \mu] = U(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - TS(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu) \quad (8.8)$$

różniczka wielkiego potencjału termodynamicznego wynosi:

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (8.9)$$

czyli

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

e) relacja Gibbsa-Duhema w reprezentacji energetycznej wprowadzimy ekstensywny potencjał  $\Phi(T, p, \mu) = U[T, p, \mu]$ , ponieważ zależy on tylko od wielkości intensywnej, a sam jest ekstensywny, więc na mocy tw. Eulera o funkcji jednorodnej I-rzędu musi on być trzemaśmiu równy 0, czyli

$$0 = U[T, p, \mu] = U - TS + pV - \mu N,$$

a różniczka  $d\Phi(T, p, \mu) = dU[T, p, \mu]$  wynosi

$$dU - d(TS) - d(pV) - (\mu N) = -SdT + Vdp - Nd\mu = 0,$$

czyli dostajemy równanie Gibbsa-Duhema.

Analogicznie możemy postąpić dla związku podstawowego w reprezentacji entropowej  $S(U, V, N)$ , wtedy dostalibyśmy w wyniku transformacji Legendre'a funkcję Massieu-Plancka.

- $\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = S\left[\frac{1}{T}\right]$  - funkcja Massieu
- $\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) = S\left[\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right]$  - funkcja Plancka
- $\mathcal{J}\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = S\left[\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}\right]$  - funkcja Kramersa
- $dS\left[\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, \frac{\mu}{T}\right] = 0$  - relacja Gibbsa-Duhema w reprezentacji entropowej

Tymi funkcjami nie będziemy się jednak dalej zajmować i zainteresowanych odsyłam do literatury (skrypty na stronie ćwiczeń).

Warto zauważyć, że zgodnie z zasadą pracy maksymalnej (Ćwiczenia #7) praca ta będzie zwięzła ze zmianą odpowiedniego potencjału termodynamicznego.

## ZADANIA

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

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

Wyznaczyć energię swobodną, entalpię, entalpię swobodną i wielki potencjał termodynamiczny dla tego układu.

Rozwiązanie:

Wychodźmy z równania podstawowego:  $U(S, V, N) = \left( \frac{S}{3A} \right)^3 / VN$

• entalpia

wyznaczamy  $V = V(S, p, N): p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = \frac{1}{V^2 N} \left( \frac{S}{3A} \right)^3$

$$\Rightarrow V(S, p, N) = (pN)^{-1/2} \left( \frac{S}{3A} \right)^{3/2}$$

wykonyjemy transformację Legendre'a:

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= U(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N) = \frac{(pN)^{1/2}}{N} \left( \frac{S}{3A} \right)^{3/2} + \frac{p}{(pN)^{1/2}} \left( \frac{S}{3A} \right)^{3/2} = \\ &= 2 \left( \frac{p}{N} \right)^{1/2} \left( \frac{S}{3A} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

• energia swobodna Helmholtza

wyznaczamy  $S = S(T, V, N): T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{S^2}{VN} \frac{1}{9A^3}$

$$\Rightarrow S(T, V, N) = 3A \sqrt{ATVN}$$

wykonyjemy transformację Legendre'a:

$$F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N) =$$

$$= \frac{1}{V_N} \left( \frac{3A \sqrt{ATV_N}}{3A} \right)^3 - T 3A \sqrt{ATV_N} = -2(AT)^{3/2} \sqrt{V_N}$$

• entalpia swobodna Gibbsa:

wyznaczymy  $V = V(T, p, N)$ :  $p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = (AT)^{3/2} \sqrt{\frac{N}{V}}$

$$\Rightarrow V(T, p, N) = \frac{(AT)^3}{p^2} N$$

wykonyjemy transformacje Legendre'a:

$$G(T, p, N) = U - TS + pV = F + pV = F(T, V(T, p, N), N) + pV(T, p, N) =$$

$$= -2(AT)^{3/2} \left( N \frac{(AT)^3}{p^2} N \right)^{1/2} + p \frac{(AT)^3}{p^2} N = - \frac{(AT)^3}{p} N,$$

czyli także  $\mu(T, p) = \frac{G}{N} = - \frac{(AT)^3}{p} \quad (*)$

• wielki potencjał chemiczny

zauważmy, że  $\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N =$

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

czyli  $\Omega(T, V, \mu) = -p(T, V, \mu) V$

z równania (\*) mamy  $p(T, V, \mu) = - \frac{(AT)^3}{\mu}$ ,

czyli  $\Omega(T, V, \mu) = \frac{(AT)^3}{\mu} V.$

2) Wypisać wszystkie możliwe tożsamości Maxwella dla energii swobodnej Helmholtza, entalpii, entalpii swobodnej Gibbsa i wielkiego potencjału termodynamicznego.

Rozwiązanie:

• energia swobodna Helmholtza

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

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

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_T \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_N \right)_{T, V} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_V\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T}$$

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

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

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

• entalpia swobodna Gibbsa

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

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

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_N\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,N}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial N}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_N\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p}$$

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

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

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

Warto zauważyć, że jeżeli chcemy znaleźć jakąś relację Maxwella w przekształcaniach zmienna po której różniczkujemy i te które są ustalone wskazują z jakiego potencjału powinniśmy skorzystać.

3) Pokaż, że

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

Rozwiąż zadanie:

Wiemy, że  $G = H - TS$  oraz  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ , czyli

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (8.10.)$$

jest to tzw. równanie Gibbsa-Helmholtza

Alternatywna postać:

$$-\frac{H}{T^2} = \left( \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p$$

Różniczkujemy obustronnie po  $p$  przy stałym  $T$ :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T - T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right)_p$$

ponieważ  $\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ , zatem dostajemy, że

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

Z relacji Maxwella  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$  (zadanie 2),  
wtedy

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(S, T) \partial(S, p)}{\partial(S, p) \partial(p, T)} = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

czyli

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

4) Rozważmy paramagnetyk o następujących trzech własnościach:

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

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

Rozwiązanie:

( $\mu_0$  - przenikalność magnetyczna próżni)

Różniczka energii wewnętrznej w tym przypadku ma postać:

$$dU = T dS - p dV + \mu_0 h dM + \mu dN,$$

gdzie  $M$  to całkowity moment magnetyczny paramagnetyka.

Przyjmujemy, że  $N = \text{const}$  i  $V = \text{const}$  wprowadzamy, tzw.

magnetyczny potencjał Gibbsa  $G^* = U[T, h]$ , wtedy

$$dG^* = -SdT - \mu_0 M dh,$$

ponieważ  $V = \text{const}$ , więc  $M = Vm$ , gdzie  $m$  to magnetyzacja, powadzą z prawa Curie mamy, że

$$m = \frac{ah}{T}$$

wstawiając do  $dG^*$  mamy:  $dG^* = -SdT - \frac{\mu_0 a V h}{T} dh$ ,

czyli  $\left(\frac{\partial G^*}{\partial h}\right)_T = -\frac{\mu_0 a V h}{T} \Rightarrow G^*(T, h) = G(T, 0) - \frac{\mu_0 a V h^2}{2T}$

z drugiej strony  $S(T, h) = -\left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_h$ , czyli

$$C_h(T, h) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h = -T\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial T^2}\right)_h = C_h(T, 0) + \frac{\mu_0 a V}{T^2} h^2$$

Korzystając z postaci  $C_h(T, 0)$  dostajemy:

$$C_h(T, h) = \frac{(\mu_0 a h^2 + b)V}{T^2}.$$

5) Proces Joule'a-Thomsona (otawienie gazu) polega na powolnym przeciskaniu gazu poprzez porowatą przegradę (dławik) z jednego podciśnieni do drugiego przy ustalonych wartościach ciśnienia w obu podciśnieniach (równych odpowiednio  $P_A$  i  $P_B$ ,  $P_A > P_B$ ) i przy adiabatycznym ostudzeniu całego układu. Stałość ciśnienia gazu w każdym z podciśnień zapewniona jest dzięki powolnemu ruchowi tłoków ograniczających te podciśnienia. Ruch tłoka w podciśnieniu o większym ciśnieniu związany jest ze zmniejszaniem jego objętości w trakcie przechodzenia gazu przez porowatą przegradę; w podciśnieniu o mniejszym ciśnieniu ruchowi tłoka towarzyszy zwiększanie jego objętości. Przejście przez dławik w tym procesie towarzyszy zmianie temperatury gazu:

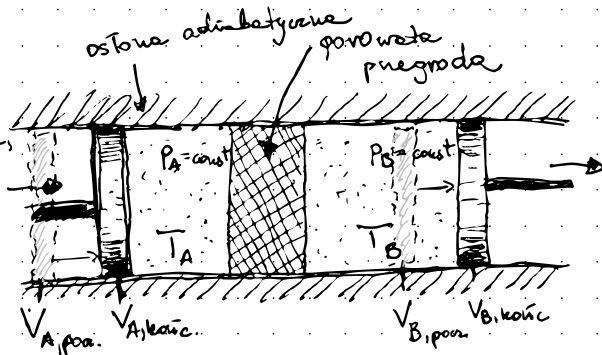
$$(T_B - T_A) = \mu_{JT} (P_B - P_A),$$

gdzie  $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H, N}$  nosi nazwę współczynnika Joule'a-Thomsona.

Krytyczną inwersyjną temperaturę w przestroni stanów zadana równaniem  $\mu_{JT}(T, P) = 0$ . Wyznaczyć współczynnik  $\mu_{JT}$ , krytyczną inwersyjną, a także maksymalną i minimalną temperaturę inwersji dla gazu van der Waalsa.

## Rozwiązanie:

Proces Joule'a-Thomsona jest procesem izentalnym, co możemy pokazać korzystając z I zasady termodynamiki:



$$U_{A+B, \text{konc}} - U_{A+B, \text{pocz}} = W, \quad V_{A, \text{pocz.}} \quad V_{A, \text{konc.}} \quad V_{B, \text{pocz.}} \quad V_{B, \text{konc.}}$$

gdzie  $W$  to praca mechaniczna wykonana nad układem  $A+B$  wynosi:

$$W = -P_A (V_{A, \text{konc.}} - V_{A, \text{pocz.}}) - P_B (V_{B, \text{konc.}} - V_{B, \text{pocz.}}),$$

czyli

$$U_{A+B, \text{pocz}} + P_A V_{A, \text{pocz}} + P_B V_{B, \text{pocz}} = U_{A+B, \text{konc}} + P_A V_{A, \text{konc}} + P_B V_{B, \text{konc}}$$

Korzystając z definicji entalpii (8.4) oraz addytywności entalpii i energii wewnętrznej otrzymujemy, że

$$H_{A+B, \text{pocz}} = H_{A+B, \text{konc.}}$$

Nim policzymy współczynnik Joule'a-Thomsona dla gazu van der Waalsa trójcząsteczkowego

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H, N} = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, N} / \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N}$$

korzystamy z tożsamości  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  [zadanie 3] oraz tego, że  $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ , czyli

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

korzystamy z definicji izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej  $\gamma_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}$  oraz pojemności cieplnej przy stałym ciśnieniu  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, N}$ , czyli

$$\mu_{JT} = \frac{V(T\gamma_p - 1)}{C_p} = \frac{V}{C_p} (T\gamma_p - 1)$$

Pomyślimy, że w rozważanym zakresie temperatur gaz van der Waalsa ma state ciepło molowe.



przy ustalonym  $p$ . Dla gazu van der Waalsa  
znany równanie stanu, czyli

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Wykonujemy jeszcze jedno przekształcenie współczynnika  $\gamma_p$ :

$$\gamma_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{v} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v / \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right] \quad (*)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \quad , \quad \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad ,$$

czyli

$$\mu_{JT} = \frac{v}{C_p} \left( - \frac{T}{v} \frac{\frac{R}{v-b}}{- \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}} - 1 \right) = \frac{1}{C_p} \left( \frac{T(v-b)}{T - \frac{2a}{R} \frac{(v-b)^2}{v^3}} - v \right)$$

szukamy krywej inwersji ( $\mu_{JT} = 0$ ), czyli

$$(v-b)T_i = vT_i - \frac{2a}{R} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 \Rightarrow T_i = \frac{2a}{bR} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2$$

Wstawiamy powyższe równanie  $T_i$  do równania stanu:

$$p = \frac{RT_i}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow p = \frac{2a}{b(v-b)} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 - \frac{a}{v^2} = \frac{2a}{bv^2} (v-b) - \frac{a}{v^2}$$

a stał dostajemy równanie kwadratowe względem  $\frac{1}{v}$ :

$$3a \left( \frac{1}{v} \right)^2 - \frac{2a}{b} \left( \frac{1}{v} \right) + p = 0$$

dla  $p \leq \frac{a}{3b^2}$  dostajemy rozwiązania w postaci:

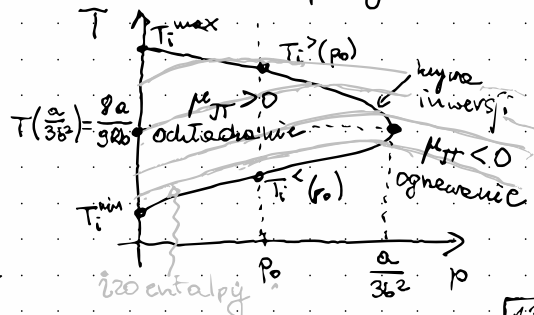
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{3b} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 3 \frac{pb^2}{a}} \right)$$

Wstawiając to do równania na  $T_i$  dostajemy, że

$$T_i(p) = \frac{8a}{9Rb} \left[ 1 \mp \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}} \right]^2$$

$$T_i^{\max}(p=0) = \frac{8a}{9Rb} \frac{9}{4} = \frac{2a}{Rb}$$

$$T_i^{\min}(p=0) = \frac{8a}{9Rb} \frac{1}{4} = \frac{2a}{9Rb}$$



Proces ten jest wykonywany

do skraplania gazów, a także w lodówkach i klimatyzatorach. Gdy  $\mu_{JT} > 0$  gaz się ochładza w trakcie dławienia, a gdy  $\mu_{JT} < 0$ , wtedy gaz się ogrzewa.

Ponadto zmiana entropii dla procesie infinitesimalnego wynosi

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,N} \delta p = -\frac{V}{T} \delta p > 0, \quad \left[ \begin{array}{l} \delta p = p_B - p_A \\ \delta S = S_B - S_A \end{array} \right]$$

$$\boxed{dH = TdS + Vdp \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp}$$

czyli w rozważanym procesie mimo że mamy adiabatyczny, entropia rośnie, czyli jest to proces nieodwracalny.

### ► WARUNKI STABILNOŚCI I REGUŁA PRZEKORY LE CHÂTELIERA-BRAUNA

#### • Zasady minimum potencjałów termodynamicznych

Nim przejdziemy do sformułowania warunków stabilności, krótko opiszemy zasady minimum dla poszczególnych potencjałów termodynamicznych.

#### 1) Zasada minimum entalpii:

- wartości parametrów ekstensywnych układu porostającego w równowadze ze zbiornikiem objętości o ciśnieniu  $p_0$  minimalizują entalpie na zbiorze wszystkich stanów równowagi o ustalonym  $p = p_0$ .

#### 2) Zasada minimum energii swobodnej Helmholtza:

- wartości parametrów ekstensywnych układu porostającego w równowadze ze zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_0$  minimalizują energię swobodną na zbiorze wszystkich stanów równowagi o ustalonym  $T = T_0$ .

#### 3) Zasada minimum entalpii swobodnej Gibbsa

- wartości parametrów ekstensywnych układu porostającego w równowadze ze zbiornikiem objętości o ciśnieniu  $p_0$ , a także ze zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_0$  minimalizują entalpie swobodną na zbiorze wszystkich stanów równowagi o ustalonym  $p = p_0$  i  $T = T_0$ .

Układ dochodzi do równowagi poprzez usunięcie odpowiednich więzów podobnie jak to było dla entropii (zad. 2, ćwiczenia #6).

### • Warunki stabilności

Na ćwiczenia #6 sformułowaśmy zasady maksimum entropii przy pomocy warunków  $dS=0$  i  $d^2S < 0$ . Oznaczenia te należy rozumieć jako odpowiednie warunki, a nie różniczkę [oznaczenia zgodne z podręcznikiem Callena; osobście polecam używać w tym kontekście oznaczeń  $\delta S=0$  i  $\delta^2 S < 0$ ]. Pierwszy warunek oznacza, że entropia ma ekstremum, a drugi, że jest to maksimum. Analogiczne warunki moglibyśmy zapisać dla energii wewnętrznej, tj.  $dU=0$  i  $d^2U > 0$  (co oznacza zasadę minimum energii wewnętrznej).

Rozważmy proces w którym wyprowadzamy układ ze stanu równowagi. Niech zmienna wielkości  $X$  wynosi wtedy  $\delta X = X_{\text{now.}} - X_{\text{wiera.}}$ . Praca minimalna konieczna do wykonania takiego procesu wynosi (patrz ćwiczenia #7,  $W_{\text{min}} = -W_{\text{max}}$ ):

$$\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V = W_{\text{min.}}$$

czyli 
$$\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V > 0, \quad (*)$$

przy czym przyjmujemy, że układ jest w kontakcie ze zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_0$  i zbiornikiem objętości o ciśnieniu  $p_0$ .

Rozwijamy  $\delta U$  wokół stanu równowagi, wtedy

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V$$

Wstawiając (\*) dostajemy:

$$\underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_0\right] \delta S + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p_0\right] \delta V}_{\text{wyrazy liniowe zanikają}} + \underbrace{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2}_{\text{druge warunki energii wewnętrznej}} > 0$$

Wyrazy liniowe zanikają, bo rozwijamy  $U$  wokół stanu równowagi ( $\delta U=0$ ).

$\delta^2 U > 0$  jest więc warunkiem mówiącym, że forma kwadratowa drugiej pochodnej  $U$  ma być dodatnio określona.

W celu wyięgnięcia wniosku przekształcamy warunek  $\delta^2 u > 0$ :

$$0 < \left( \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_S \delta v + \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_V \delta s + 2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right) \delta v \delta s =$$

$$= \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right)_V \left\{ \left[ \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_V \delta s + \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} \delta v \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_S - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 \right] \delta v^2 \right\}$$

czyli  $0 < \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_V = \frac{T}{C_V} \Rightarrow C_V > 0$  (8.11.)

$$du = T ds - p dv$$

$$0 < \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_S - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 = - \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_S + \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_V =$$

$$= - \frac{\partial(T, p)}{\partial(s, v)} = - \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, v)} \frac{\partial(T, v)}{\partial(s, v)} = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_V = \frac{T}{V C_V \alpha_T^2}$$

czyli  $\frac{T}{V C_V \alpha_T^2} > 0 \Rightarrow \alpha_T > 0$  (8.12.)

ponadto tożsamość  $\alpha_T (C_p - C_V) = T \alpha_p^2$  (seria #4 zadani domowyd)

implikuje, że  $C_p > C_V$  (8.13.)

Warunki (8.11.), (8.12.) i (8.13.) są przytadaniem warunków stabilności układu termodynamicznego.

### Reguła przekony Le Châteliera - Brauna

Każda niejednorodność, która pojawi się w układzie indukuje proces, w wyniku którego układ dąży do stanu jednorodnego.

#### Przykład:

Jeśli w zbiorniku z gazem barwnym lokalnie zwiększymy temperaturę tego gazu, a zatem układ przestanie być jednorodny (efekt pierwszego rzędu). Nastąpi przepływ ciepła do obszaru o niższej temperaturze, likwidujący różnicę temperatur (efekt drugiego rzędu).

# ZADANIA

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

Rozwiązanie:

Warunek stabilności mechanicznej:

$$\chi_T > 0 \Rightarrow - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} > 0 \Rightarrow \frac{(v-b)^2}{v^3} < \frac{RT}{2a}$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Wprowadzamy oznaczenia

$$x = \frac{v}{b} > 1 \text{ oraz } \alpha = \frac{RTb}{2a}, \text{ wtedy}$$

$$f(x) = \frac{(x-1)^2}{x^3} < \alpha$$

(patrz wykres obok).

szukamy maksimum tej funkcji:

$$f'(x) = \frac{2(x-1)x^3 - 3x^2(x-1)^2}{x^6} = 0$$

$$\Rightarrow 2x(x-1) - 3(x-1)^2 = -x^2 + 4x - 3 = 0 \Rightarrow x = \frac{-4-2}{-2} = 3$$

Układ jest niestabilny, gdy

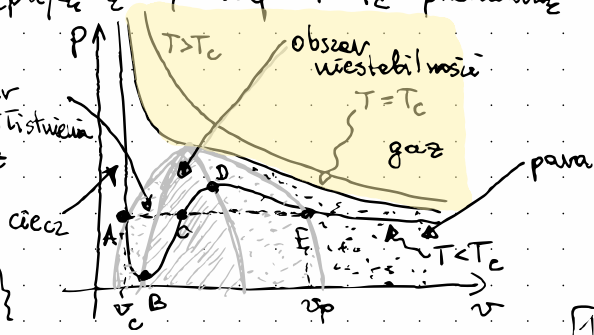
$$f(3) = \frac{2^2}{3^3} = \frac{4}{27}$$

$$\frac{RTb}{2a} < \frac{4}{27} \Rightarrow T < T_c = \frac{8a}{27b} - \text{temperatura krytyczna}$$

Obszar niestabilności pojawia się dla temperatur mniejszych niż temperatura krytyczna.

Niestabilności obecna w równaniu van der Waalsa jest związana z występującą poniżej  $T < T_c$  przemianą fazową. By gaz

van der Waalsa przejawia typowe zachowanie układów w obszarze współistnienia faz należy wykonać tzw. konstrukcję Maxwella.



Wiemy, że w trakcie przemiany fazowej ciśnienie w układzie jest stałe jest ono równe ciśnieniu pary nasyconej  $p_{nas}(T)$   
 [pamiętajmy, że interesuje nas izoterm dla tego gazu]  
 Układ jest w równowadze w obszarze współwystępowania, co oznacza, że energia swobodna ma kształt jak na rysunku obok.

Wykrystalizacja molową energię swobodną Helmholtza mamy:

$$df = -s dT - p dv$$

$$T = \text{const}, \text{ czyli } df = -p dv,$$

$$\text{czyli } p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

Ze względu na równowagę mechaniczną układu

$$p(T, v_p) = p(T, v_c) = p_{nas}(T), \quad (\text{porównaj z diagramem na stronie 17})$$

$$\text{czyli } f(v_p, T) - f(v_c, T) = -\int_{v_c}^{v_p} p(v, T) dv = -\int_{v_c}^{v_p} p_{nas}(T) dv,$$

$$\text{czyli } p_{nas}(T) = -\frac{f(v_p, T) - f(v_c, T)}{v_p - v_c}$$

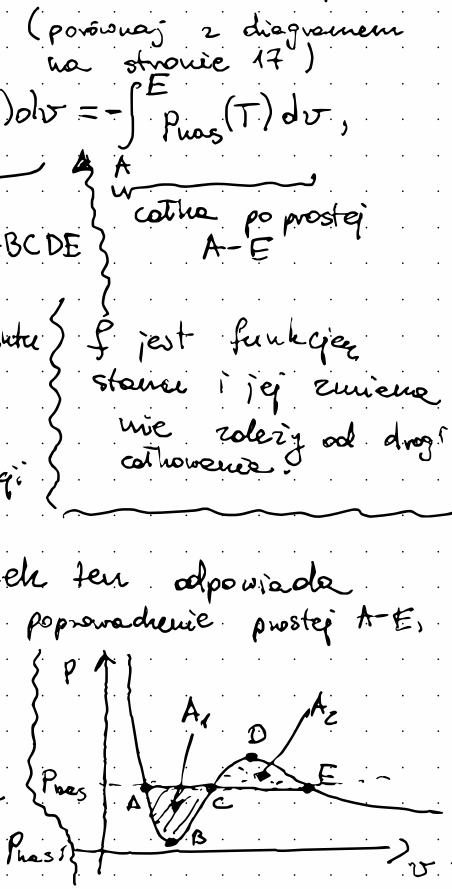
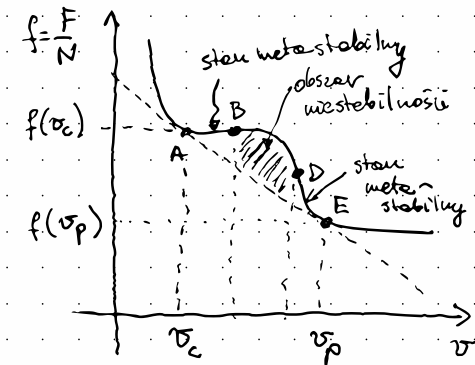
$\xrightarrow{\text{całka po krzywej ABCDE}}$        $\xrightarrow{\text{całka po prostej A-E}}$

Odpowiada to zastąpieniu fragmentu  $f$  między A i E wspólną styczną do wykresu w punkcie A i E (patrz wstęp dotyczący transformacji Legendre'a).

$f$  jest funkcją stanu i jej zmiana nie zależy od drogi całkowania.

Na diagramie fazowym warunki ten odpowiada równości pól otrzymanych przez poprowadzenie prostej A-E (patrz rys. obok), czyli

$A_1 = A_2$ ,  
 zatem dla danego T szukamy takiej prostej leżącej na izobanie



aby warunki ten był spełniony. Prawdopodobnie implementację tego problemu w Pythonie można znaleźć w materiałach uzupełniających.

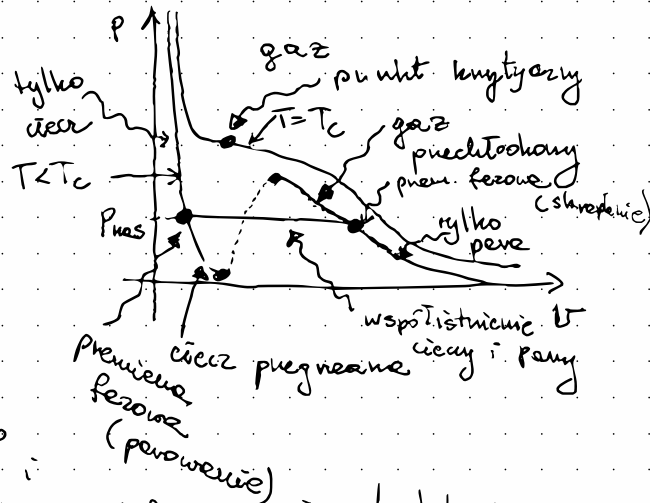
Punkty A i E dla różnych temperatur  $T < T_c$  wyznaczają tzw. krzywą współistnienia faz (krzywą binodalną), a punkty B i D dla różnych  $T$  wyznaczają tzw. krzywą spinodalną (patrz diagram na stronie 19). Miedzy krzywą spinodalną i binodalną układ może znajdować się w stanie meta-stabilnym, ale wewnątrz krzywej spinodalnej jego ciśnienie zawsze wynosi  $P_{nas}(T)$  i układ jest niejednorodny.

Więcej na temat przemian fazowych dowiedz się na ćwiczeniach #9.

P.S. Niewielkie zaburzenie stanu meta-stabilnego powoduje jego przejście do niejednorodnego stanu stabilnego o  $P = P_{nas}$ .

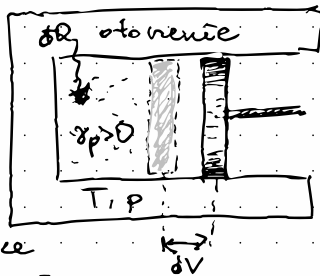
Wykonytuje się to zjawisko w odciekaczach do dionii i stanowi poważny problem w np. procesie destylacji, gdzie stan cieczy przegranej może być potencjalnie niebezpieczny (może wybuchnąć ogniewa kłoba), dlatego do wnętrza wysypuje się ceramiczne kamyorki, które mają uniemożliwić powstanie takiego stanu.

7. Gaz znajduje się w zbiorniku z ruchomym tłokiem i jest w równowadze cieplnej i mechanicznej z otoczeniem o zadanej temperaturze  $T$  i ciśnieniu  $p_0$ . W wyniku jakiegos' zewnętrznego działania tłok adiabatycznie (adiwacalnie) przesunął się na zewnątrz, a zatem zmalało ciśnienie gazu. Opisać jak układ zareaguje na tą zmianę.



## Rozwiązanie:

Efektom pierwszego rzędu jest spadek ciśnienia gazu we wnętrzu zbiornika, co powoduje, że ciśnienie na zewnętrznej ścianie się zwiększa i tłok przesuwa się do środka.



Efektom drugiego rzędu jest spadek temperatury gazu:

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

adiabatyczne przesunięcie tłoka

konstanty z relacji Maxwella  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  (zad. 2)

$$= \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} dV = - \frac{\gamma p}{Nc_V k T} dV,$$

$\gamma$  - współ. rozszerzalności termicznej

gdzie  $\gamma p > 0$ , wtedy temperatura gazu maleje, co powoduje dopływ ciepła do układu z otworem, a ten wywołuje zmianę ciśnienia gazu:

$$dp = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V dQ = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dQ = - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} dQ =$$

$$\{ dQ = T dS \}$$

$$= \frac{\gamma p}{Nc_V k T} dQ,$$

czyli zgodnie z regułą prekonny zmiana objętości wywołuje efekt pierwszego rzędu (zmniejszenie objętości), a także efekt drugiego rzędu (przepływ ciepła). Oba te zjawiska powodują wzrost ciśnienia gazu.

8 Pokaż, że 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  $\gamma_3 < \gamma_T$  odwołując się do



# reguły Le Châteliera - Brauna

## Rozwiążmy:

Nim przejdziemy do dowodzenia nierówności zwróćmy najpierw uwagę na związek jacobianów z warunkami stabilności:

$$\delta^2 u = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \left( \frac{\partial^2 u}{\partial X_i \partial X_k} \right) \delta X_i \delta X_k = \frac{1}{2} \sum_i \delta y_i \delta X_i > 0$$

$\delta y_i = \left( \frac{\partial u}{\partial X_i} \right)$

lub

$$\sum_i \delta y_i \delta X_i = \delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_j \delta p_j \delta X_j + \sum_s \delta \mu_s \delta N_s > 0$$

Warunek ten możemy przepisać w formie macierzej

$$\det \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 u}{\partial X_1 \partial X_2} & \dots & \frac{\partial^2 u}{\partial X_1 \partial X_n} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial X_2 \partial X_1} & \frac{\partial^2 u}{\partial X_2^2} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 u}{\partial X_n \partial X_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 u}{\partial X_n^2} \end{bmatrix} = \frac{\partial(y_1, y_2, y_3, \dots)}{\partial(X_1, X_2, X_3, \dots)} > 0$$

jacobian

$y_i = \frac{\partial u}{\partial X_i}$

Dwa najprostsze warunki stabilności wynikające z powyższej relacji to dodatniość wyznacznika diagonalnego:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X_k^2} = \left( \frac{\partial y_k}{\partial X_k} \right)_{\{X_i\}_{i \neq k}} > 0 \quad [\text{patrz } (8.11.)]$$

oraz dodatniość minorów 2x2 powyższej macierzy formy kwadratowej:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X_k^2} \frac{\partial^2 u}{\partial X_l^2} - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial X_k \partial X_l} \right)^2 > 0. \quad [\text{patrz } (8.12.)]$$

Mamy, więc

$$\left( \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right)_{X_k} = \frac{\partial(X_i, X_k)}{\partial(y_i, X_k)} = \frac{\partial(X_i, X_k)}{\partial(y_i, y_k)} \bigg/ \frac{\partial(y_i, X_k)}{\partial(y_i, y_k)} =$$

$$= \left\{ \left( \frac{\partial X_i}{\partial y_i} \right)_{y_k} \left( \frac{\partial X_k}{\partial y_k} \right)_{y_i} - \left( \frac{\partial X_i}{\partial y_k} \right)_{y_i} \left( \frac{\partial X_k}{\partial y_i} \right)_{y_k} \right\} \bigg/ \left( \frac{\partial X_k}{\partial y_k} \right)_{y_i}$$

$$dU = y_i dx_i + y_k dx_k + \dots \Rightarrow dU[y_i, y_k] = -X_i dy_i - X_k dy_k + \dots$$

a stała mamy relacje Maxwella:

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

$$\text{czyli} \left(\frac{\partial X_i}{\partial y_i}\right)_{X_k} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial y_i}\right)_{y_k} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial y_k}\right)_{y_i} / \left(\frac{\partial X_k}{\partial y_k}\right)_{y_i} \Rightarrow \left(\frac{\partial X_i}{\partial y_i}\right)_{X_k} < \left(\frac{\partial X_i}{\partial y_i}\right)_{y_k}$$

W szczególności dla  $X_i = V$ ,  $y_i = -p$ ,  $X_k = S$  i  $y_k = T$

$$\text{mamy: } \kappa_S = \kappa_T - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 / C_p \Rightarrow \kappa_S < \kappa_T \quad (*)$$

Rozważmy cylinder z gazem zamknięty tłokiem. Po przesunięciu tłoka o  $\Delta V > 0$

zgodnie z (\*) zmiana ciśnienia w układzie jest

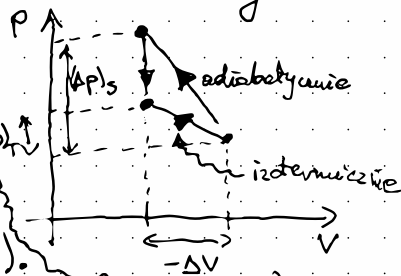
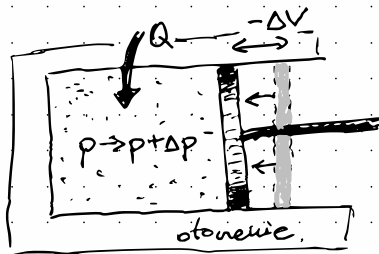
większa, gdy unieemożliwimy

jest dopływ ciepła do cylindra z otoczenia w porównaniu

z sytuacją, gdy proces ten jest izotermiczny:

$$(\Delta p)_S > (\Delta p)_T$$

Jeżeli najpierw sprężymy gaz adiabatycznie, a potem porwimy na kontakt termiczny z otoczeniem, wtedy zmiana ciśnienia zmniejszy się z  $(\Delta p)_S$  do  $(\Delta p)_T$  (patrz wykres).



Pokazuje to, że pośrednim (efektem drugiego rzędu) przepływu ciepła spowodowanego przesunięciem tłoka jest zredukowanie efektu pierwszego rzędu, czyli zwiększenia ciśnienia, co dokładnie jest treścią reguły przekory Le Châtelier - Brauna. Powinno z rozwiązaniem zadania 7.