

Wykład 2 i 3

- Entropia
- potencjały
- przemiany fazy



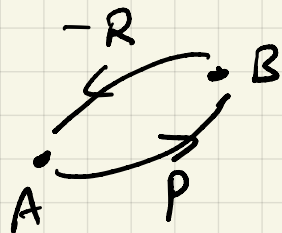
1.6. Entropia a odwracalosc

-) Entropie izolowanego układu nigdy nie maleje, a proces odwracalny potrafi być stały.

Uzasadnienie:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{wzdłuż drogi odwracalnej}$$

Niech teraz:



P - odwracalny lub nie
R - odwracalny

P-R - cykl zamknięty $\xRightarrow{\text{tw. Clausiusa}}$ $\int_{P-R} \frac{dQ}{T} \leq 0$

$$\Rightarrow \int_P \frac{dQ}{dT} \leq \int_R \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A)$$

$$\Rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

gdyż równość zachodzi, gdy proces odwracalny.

Uwagi

-) rozważa, że entropia nigdy nie maleje, stosuje się do "wszechświata", który składa się z układu i jego otoczenia
-) w układach wielokomponentowych entropia może rosnąć lub maleć.

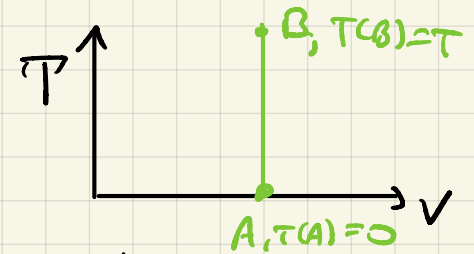
1.7. Trzecia zasada termodynamiki

sformułowanie Plancka:

Entropie układu termodynamicznego dąży do zera, gdy $T \rightarrow 0$.

Wniosek: $C_V(T) \rightarrow 0$, gdy $T \rightarrow 0$.

istotnie, rozważmy proces:



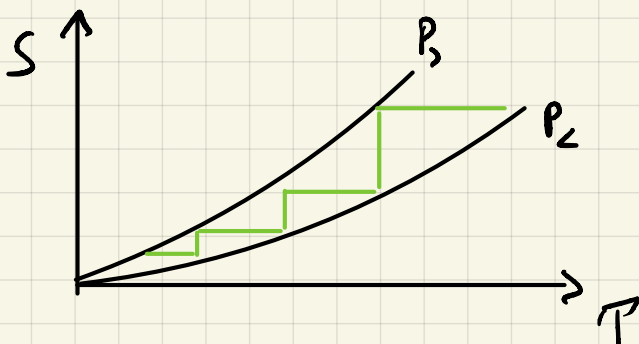
$$S(B) - S(A) = \int_0^T \frac{dQ}{T} \Big|_{V=\text{const}} = \int_0^T C_V(T) \frac{dT}{T} = \infty$$

o ile $C_V(T) \neq 0$. Ale $S(B) < \infty \Rightarrow C_V(T) \rightarrow 0$ przy $T \rightarrow 0$.

•) to samo dotyczy innych podatków według.

Wniosek:

wiosygatność temperatury zero absolutnej. w skończonej liczbie kroków.



co w mniósie zmiany w S i T...

2. Potencjały termodynamiczne

2.1. Warunki równowagi

Stw Energia wewnętrzna osiągnie najmniejszą możliwą wartość, jeśli układ jest termicznie i mechanicznie równowagi. $\Delta S = 0$

1. prawo: z pierwszej zasady termodynamiki

$$\Delta U = \Delta Q - p \Delta V$$

2. tw. Clausiusa:

$$\Delta Q \leq T \Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta U \leq T \Delta S - \Delta W = 0, \text{ bo } \Delta S = 0 = \Delta W$$

dla układu termicznie i mechanicznie równowagi.

$$\Rightarrow \Delta U \leq 0 \Rightarrow \text{minimalizacja } U.$$

2.2. Energia swobodna Helmholtza

$$dU = T dS - p dV \text{ dla odwracalnego } \rightarrow U = U(S, V)$$

dla łatwiej kontrolować T i V . Stąd pytanie: jakie są warunki równowagi przy stałym T i V ?

$$\Delta U \leq T \Delta S - \Delta W \Rightarrow \Delta W \leq -\Delta(U - TS)$$

\uparrow
 $T = \text{const}$

de jeśli $\Delta W = 0 \Rightarrow \Delta(U-TS) \leq 0$

\rightarrow energia swobodna Helmholtza

$$F \equiv U - TS$$

Warunkiem równowagi dla mechanicznie izolowanego układu w stałej temperaturze jest minimum energii swobodnej.

Dla procesów odwracalnych (infinitesimalnych)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\overset{\equiv}{\uparrow} \quad - p\Delta V - S\Delta T$$
$$dU = TdS - p dV$$

$$\Rightarrow \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\downarrow T \rightarrow 0$$
$$- \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)$$

2.3. Entalpia swobodna (potencjał Gibbsa)

Nieodletne parametry: p i T .

entalpia
chemiczna: $H = U + pV$

$$G := F + pV$$

$$\leftarrow$$
$$dG = dF + p dV + V dp = -S dT + V dp$$

\Rightarrow minimum G jest warunkiem równowagi przy stałych p i T . (z uwzględnieniem innych parametrów)

2.4. Wielka potencjał

dotychczas: N ustalone.

Jeśli N ulega zmianie to trzeba uogólnić pierwszy zasada termodynamiki:

$$(*) \quad dU = TdS - pdV + \mu dN$$

μ - potencjał chemiczny

μ - energia potrzebna do tego, aby do medium i termicznie istniejącego układu dodać jedną cząstkę.

To prowadzi do kolejnego potencjału termodynamicznego

$$\Omega = U - TS - \mu N \quad \text{- wielka potencjał}$$

$$\Rightarrow d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

2.5. Uogólnione siły i przemieszczenie

$$\text{w IZT: } dW \rightsquigarrow -pdV$$

$$\text{de w (*) } dW = -pdV + \mu dN$$

$$\text{można uogólnić: } dW = \sum_i f_i dx_i$$

\leftarrow przemieszczenie

\uparrow uogólnione siły

we świecie było o uogólnione siły magnetyczne.

Właściwość	Symbol	Przebieg
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L
ciężar	ciężar F	waga L

↑
intensywność
↑
obstraszanie

3. Przejścia fazowe

3.1 Współistnienie faz

Df Faza materiału nazywamy makroskopowo jednorodny stan substancji charakteryzujący się określonymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi.

Gdy w równowadze termodynamicznej występuje co najmniej dwie fazy, to mamy do czynienia ze zjawiskiem współistnienia faz.

Obstawa stykania się faz: obstawa równowagi faz
idealizacja powierzchni równowagi faz.

Warunki współistnienia faz \equiv warunki

wsnowęgi między podukładami:

-) $T_d = T_p$, bo mogą wymienić energię na sposób ciepła
-) $p_d = p_p$, bo ——— " ——— przez pracę
-) $\mu_d = \mu_p$, bo mogą wymienić materię.

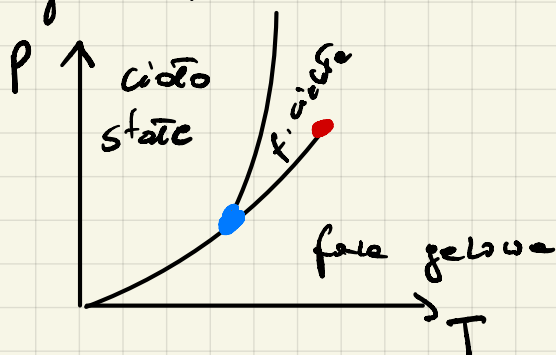
Przypomnijmy, że dla entalpii swobodnej (potencjału Gibbsa) mamy:

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

\Rightarrow ciągłość potencjału Gibbsa na granicy faz

•] Diagram fazowy - wykres w przestrzeni parametrów termodynamicznych układu zmieniający zakresy parametrów, którym odpowiada występowanie określonych stabilnych faz.

Dla jednowskładnikowego układu termodynamicznego potrzebne są dwa niezależne parametry intensywne np. temperatura i ciśnienie.



• punkt krytyczny

• punkt potrójny

/ — linie współistnienia faz

3.2. Przemiany fazowe

Potencjał Gibbsa - ciepły no prawy faz.
Ale jego pochodne już niekoniecznie!

Klasyfikacja Ehrenfesta (1933)

Przemiany fazowe n -tego rodzaju ($n \geq 1$)
nazwamy przemianą, w której energia swobodna
Gibbsa i jej pierwszych ($n-1$) pochodnych jest
ciągłych, natomiast pochodne n -tego rzędu są
nieciągłe.

Często przemiany n -tego rodzaju z $n \geq 2$
nazwamy również przemianami drugiego rzędu,
gdźt przemiany 1-go rzędu są specjalne:
posiadają ciepło utajone, czyli ilość energii
na jednostkę substancji, która zmienia stan
skupienia:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \xrightarrow{\text{nieciągłe}} S_2 - S_1 = \Delta S \neq 0$$

$$L := T \Delta S \text{ ciepło utajone ?}$$

"bariera" przy zmianie faz. Nieobecna przy
przemianach drugiego rzędu

We współczesnych podejściach ten problem nie jest tak sytuacyjny. Nieciągłości pochodzą mogą dotyczyć nie tylko potencjału Gibbse, lecz także energii swobodnej (Helmholtza).

Pochodna nie musi być wyłącznie temperatury, a wielkości, których ciągłość badamy najwyższym parametrem porządku. (np. entropia w klasyfikacji: Ehrenfesta).

Przykłady przemian fazowych:

•) I-ego rodzaju:

topnienie lodu, gotowanie wody

•) II rodzaju:

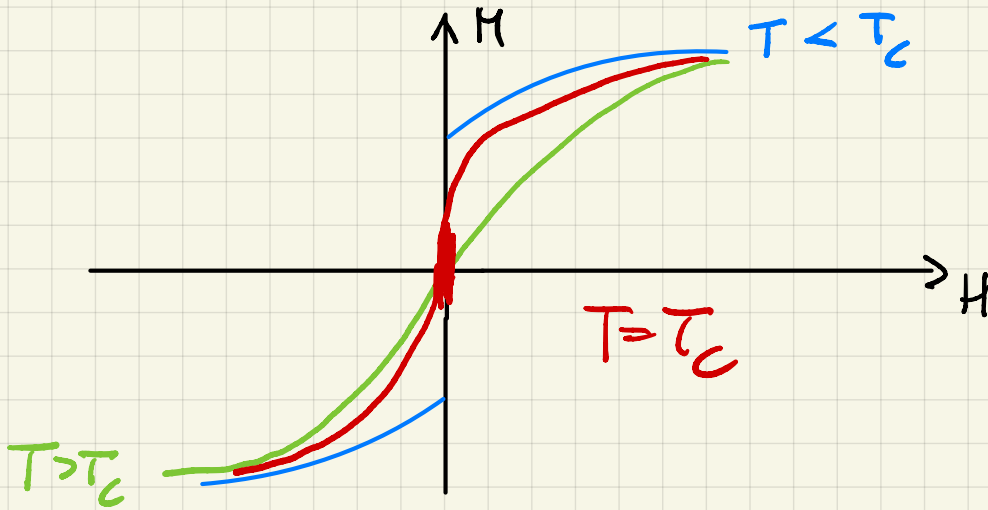
nadciężkość, nadprzewodnictwo, ferromagnetyzacja w T_c .

Jeden z celów mechaniki statystycznej: powiązanie przemian fazowych z stroną mikroskopową

⇒ teoria renormalizacji, teoria zjawisk kwantowych, klasy uniwersalności...

Przykład: przemiana paramagnetyk - ferromagnetyk

diagram fazowy $M(H)$:

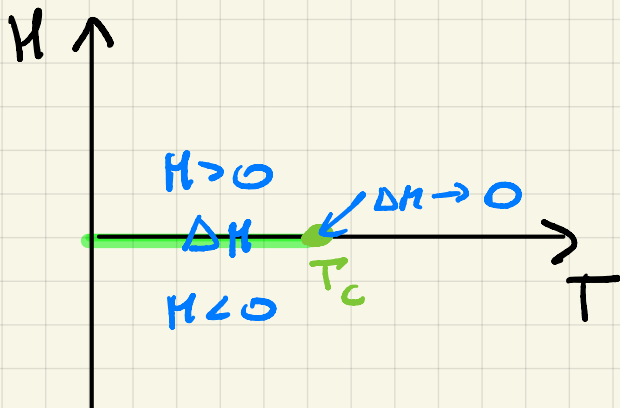


W $T = T_c$ nieskończone pochodne $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)$,

czyli podatności: przemiana faza drugiego rodzaju

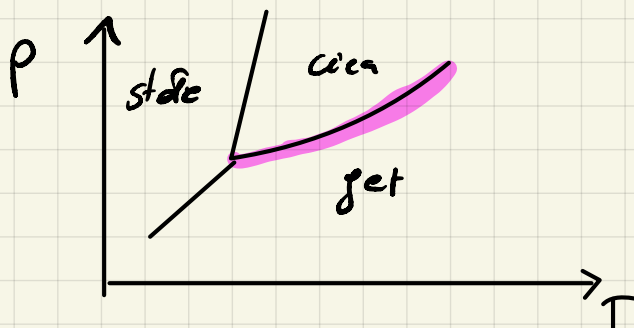
W $T < T_c$ przemiana faza pierwszego rodzaju: skok wartości magnetyzacji

(jaki skok gęstości w przemianie fazy: get - wcz)



3.3. Równanie Clausiusa - Clapeyrona

używane do opisu wykresów fazowych w układzie ciśnienie-temperatura, a dokładniej: krzywych równowagi faz.



$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\textcircled{1} \text{ faza } dG = -S_1 dT + V_1 dp$$

$$\textcircled{2} \text{ faza } dG = -S_2 dT + V_2 dp$$

Na linii styku faz dG także samo:

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

$$\Rightarrow dp (V_2 - V_1) = dT (S_2 - S_1)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\frac{dS}{dT}}{\frac{dV}{dT}} \quad \frac{\text{entropia utracona}}{\text{objętość własna}}$$

$$\text{ciepota utajona: } L = T \Delta S$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}$$

Przykład: gaz doskonały w niskich temperaturach:

$$\Delta V = v_f \left(1 - \frac{v_c}{v_f}\right) \approx v_f = \frac{RT}{p}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{T^2 R} \Rightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} \approx -\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$