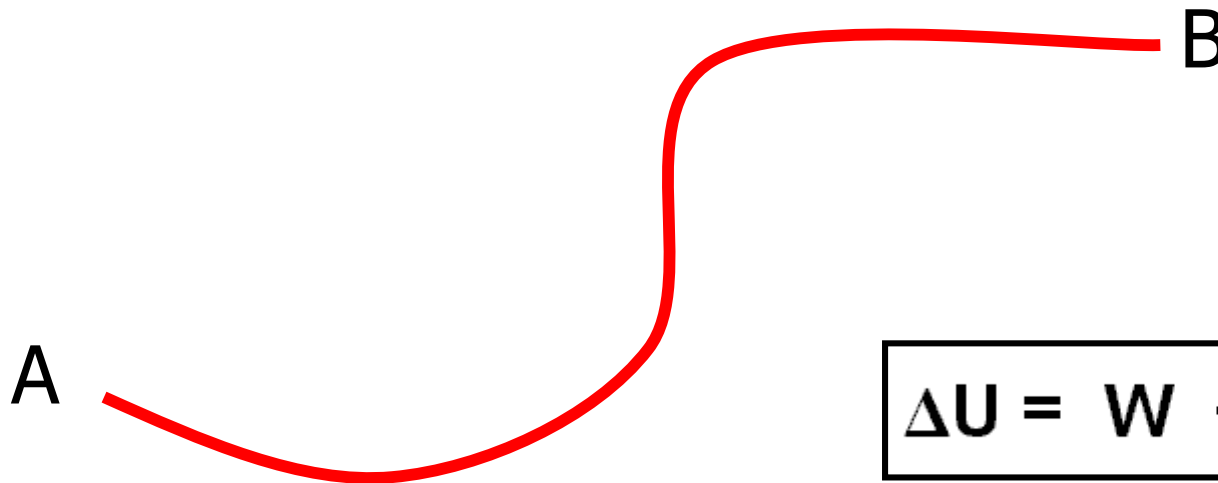


Zasady Termodynamiki

- I-sza zasada termodynamiki: - bilans energii w procesie przejścia układu ze stanu A do stanu B
- identyfikacja kanałów przekazu



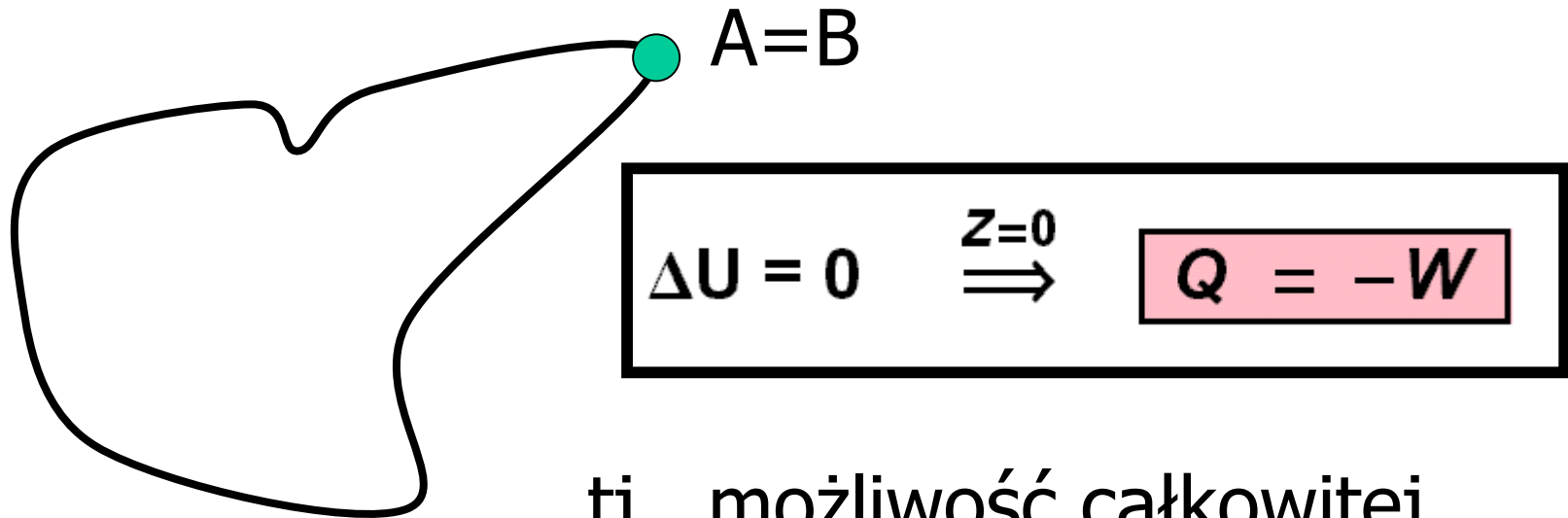
termodynamika

$$\Delta U = W + Q + Z$$

W oparciu o I-szą zasadę wiemy, że

- Przekaz może się odbywać każdym z tych kanałów; rozróżnienie nie jest istotne.
- Na razie nie ma żadnych ograniczeń co do wzajemnego przekształcania się
- Q , W , Z odgrywają tę samą rolę.
pracy w ciepło i vice-versa

W szczególności dla procesu kołowego:



tj. możliwość całkowitej zamiany pobranego ciepła na równoważną ilość pracy lub odwrotnie.

- I-sza zasada nie mówi nic o tym czy i kiedy dany proces jest możliwy.

Dopiero II zasada termodynamiki wprowadza głębokie rozróżnienie między ciepłem a pracą

- O ile pracę pobraną przez układ można w całości zamienić na równoważną ilość ciepła oddanego przez układ, o tyle proces odwrotny podlega bardzo istotnym ograniczeniom.
- **(Clausius, 1850):** niemożliwe jest przekazywanie ciepła przez ciało o niższej temperaturze ciału o temperaturze wyższej bez wprowadzania innych zmian w obu ciałach i otoczeniu.

II zasada: wypowiedź na temat procesów nieodwracalnych

W układach makroskopowych (do których stosuje się granica termodynamiczna) wszystkie procesy globalne dążą do wyrównywania różnic (między układem a otoczeniem), tzn. przebiegają w jednym, ściśle określonym kierunku.

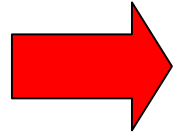
(lokalnie dopuszczalne są fluktuacje)

Zagadnienia, jakie omówimy:

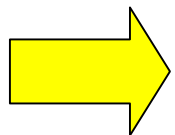
- Dygresja matematyczna: całkowne formy różniczkowe.
- Pojęcie entropii.
- Pojęcie temperatury absolutnej.
- Kierunek przebiegu procesów fizycznych.
- Procesy nieodwracalne.

II Zasada Termodynamiki

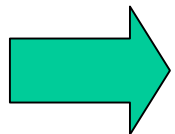
- Energia wewnętrzna gazu doskonałego
- Sformułowanie Clausiusa
- Sformułowanie Kelvina
- Obserwacje Carnot'a
- Twierdzenie Farkas'a-Caratheodory'ego
- Implikacje



Przy dwóch danych temperaturach zbiorników cieplnych, nie istnieje silnik o wydajności większej niż silnik Carnot'a (Sadi Carnot, 1796-1832)



Nie istnieje proces termodynamiczny, którego **jedynym** wynikiem jest pobranie ciepła ze zbiornika chłodniejszego i przekazanie go do zbiornika cieplejszego (Rudolf Clausius, 1822-1888)

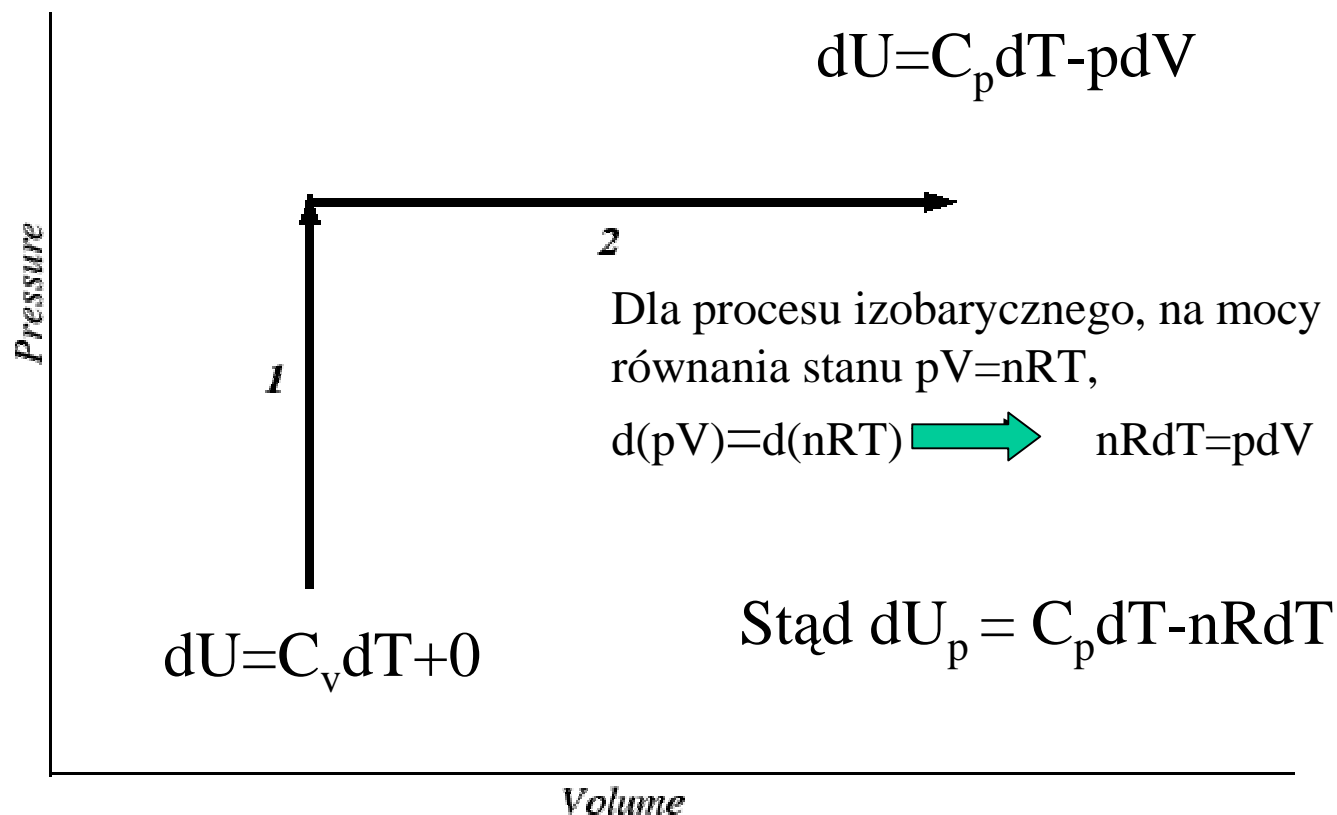


Nie istnieje proces termodynamiczny, którego **jedynym** wynikiem jest pobranie ciepła z jednego zbiornika z całkowitą zamianą tego ciepła na pracę (William Thomson/Lord Kelvin, 1824-1907)

Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy jedynie od temperatury, $U=U(T)$.

Zauważmy, że idealizacja gazu doskonałego zakłada brak oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Równanie stanu dla 1M: $pV=RT$.

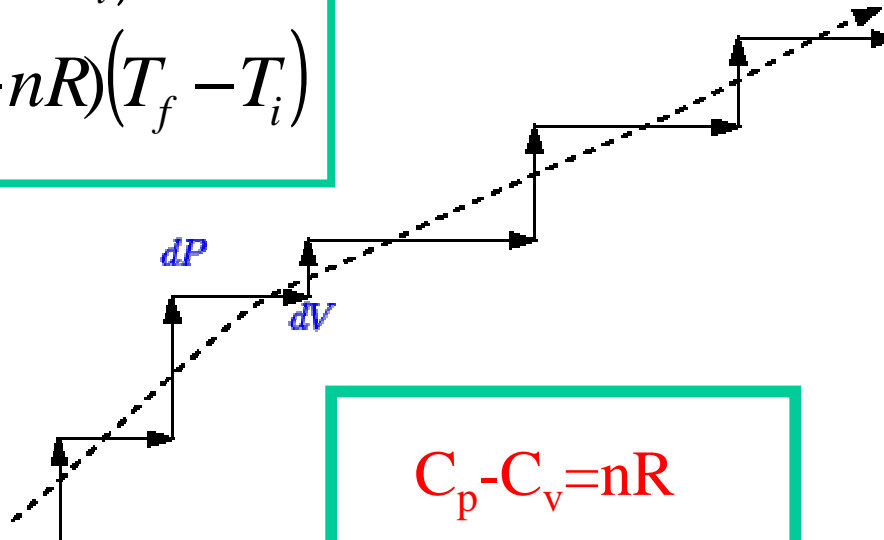
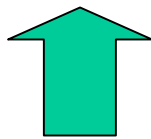
Rozważmy proces odwracalny $dU=DQ-pdV$, który przebiega a) przy stałym ciśnieniu b) przy stałej objętości



Zauważmy, że dowolną krzywą („termodynamicznie” kwazi-statyczną) możemy aproksymować fragmentami odpowiadającymi segmentom zmian dV i dP ...

$$\Delta U = U_f - U_i = C_V(T_f - T_i)$$
$$\Delta U = U_f - U_i = (C_p - nR)(T_f - T_i)$$

Energia
wewnętrzna jest
funkcją stanu



Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy jedynie od temperatury

Silnik Carnot'a: AB izotermiczne rozprężanie, BC rozprężanie adiabatyczne, CD sprężanie izotermiczne, DA kompresja adiabatyczna

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{NR\Theta_1}{V} dV = NR\Theta_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

$$Q_{AB} = W_{AB}$$

Ciepło pobrane z rezerwuaru

$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p dV = \int_{V_B}^{V_C} \frac{const}{V^\gamma} dV =$$

$$const \left[\frac{V_C^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] = \left[p_C V_C^\gamma \frac{V_C^{1-\gamma}}{1-\gamma} - p_B V_B^\gamma \frac{V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]$$

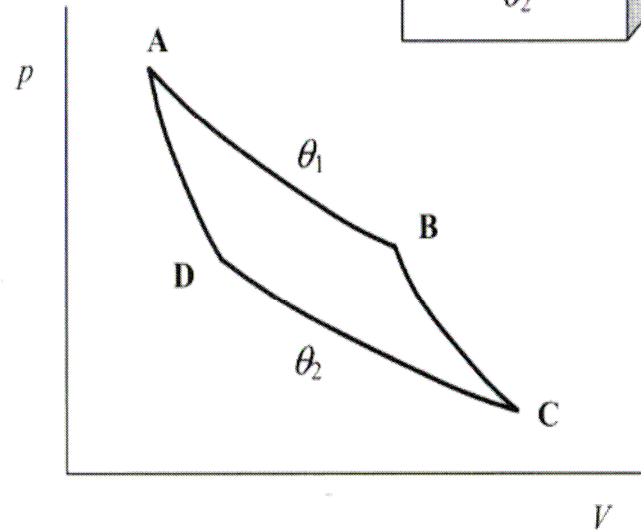
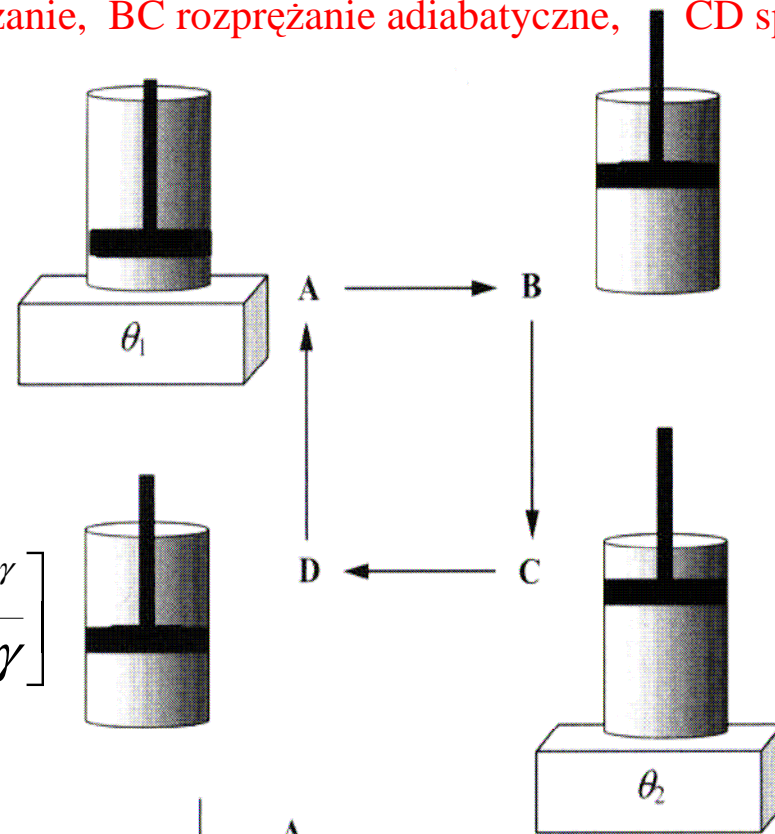
$$= \frac{NR(\Theta_1 - \Theta_2)}{\gamma - 1}$$

$$W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = \int_{V_C}^{V_D} \frac{NR\Theta_2}{V} dV =$$

$$= NR\Theta_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = -Q_{CD}$$

Ciepło oddane do rezerwuaru

$$W_{DA} = \frac{NR(\Theta_2 - \Theta_1)}{\gamma - 1}$$



Bilans energetyczny

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} =$$

$$Q_{AB} - Q_{CD} = NR \Theta_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - NR \Theta_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{NR \Theta_2 \ln (V_C / V_D)}{NR \Theta_1 \ln (V_B / V_A)}$$

$$(V_B / V_A) = (V_C / V_D)$$

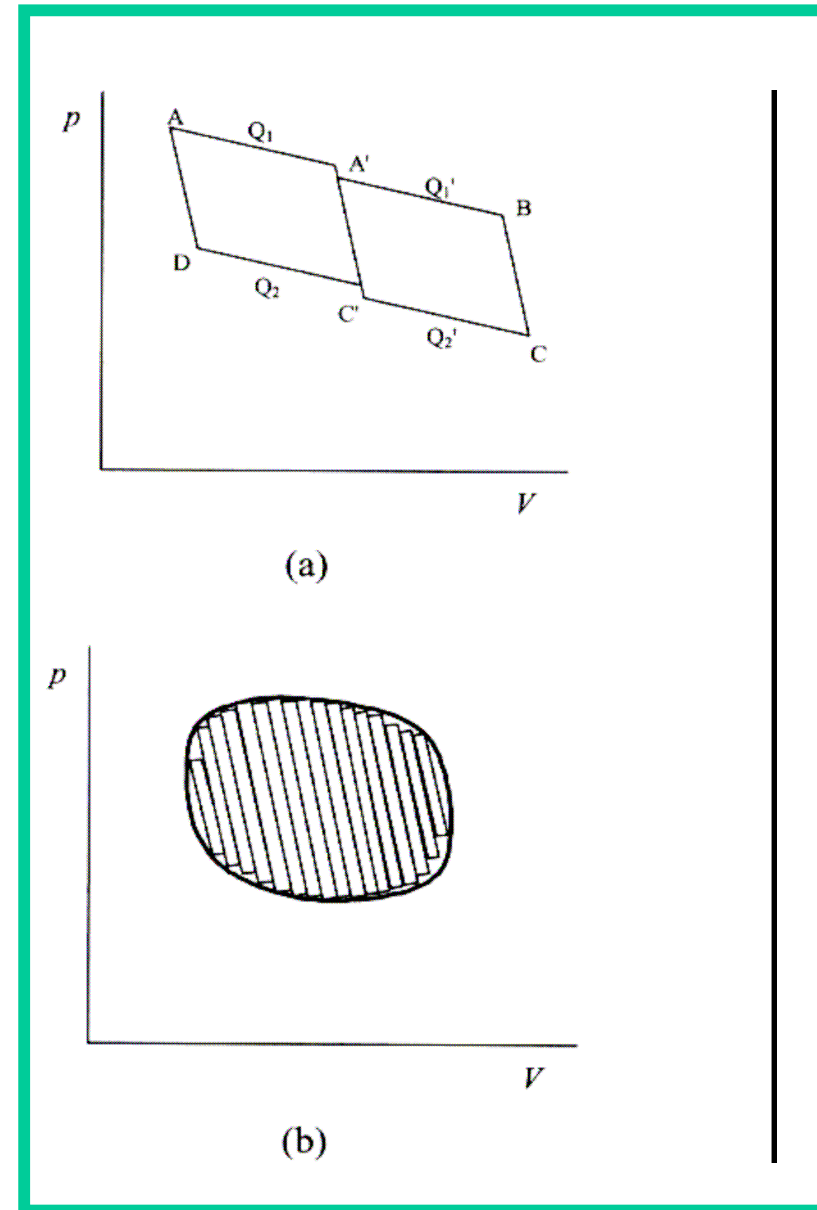
$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Wydajność: stosunek efektu
do poniesionych kosztów

Praca wykonana: pobrana
energia

**Uogólnienie cyklu
Carnot'a
przeprowadzone przez
Clausiusa:**

- a) dwa cykle Carnot'a mogą być „sklejone” dla otrzymania większego cyklu
- b) dowolną zamkniętą krzywą w przestrzeni (p, V) można przedstawić jako złożenie infinitezymalnych przemian kołowych Carnot'a



$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} = 1 - f(t_1, t_2)$$

- Rozważmy dwa cykle (dwie „maszyny” Carnot’a) działające odpowiednio pomiędzy temperaturami t_1 oraz t' i t', t_2

$$f(t_1, t_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2 Q'}{Q' Q_1} = f(t', t_2) f(t_1, t')$$

Powyższa relacja wraz z warunkiem $f(t, t) = 1$ prowadzi do wniosku, że funkcję $f(t_1, t_2)$ można zapisać jako stosunek

$f(t_2)/f(t_1)$
termodynamika


Zatem
$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} = 1 - \frac{f(t_2)}{f(t_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Dla wyidealizowanego zamkniętego cyklu kołowego relacja ta prowadzi do wniosku, że...

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$$


Twierdzenie Clausiusa

- Dla dowolnego procesu kołowego, w czasie którego określona jest temperatura, zachodzi nierówność



w odniesieniu do układu...

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

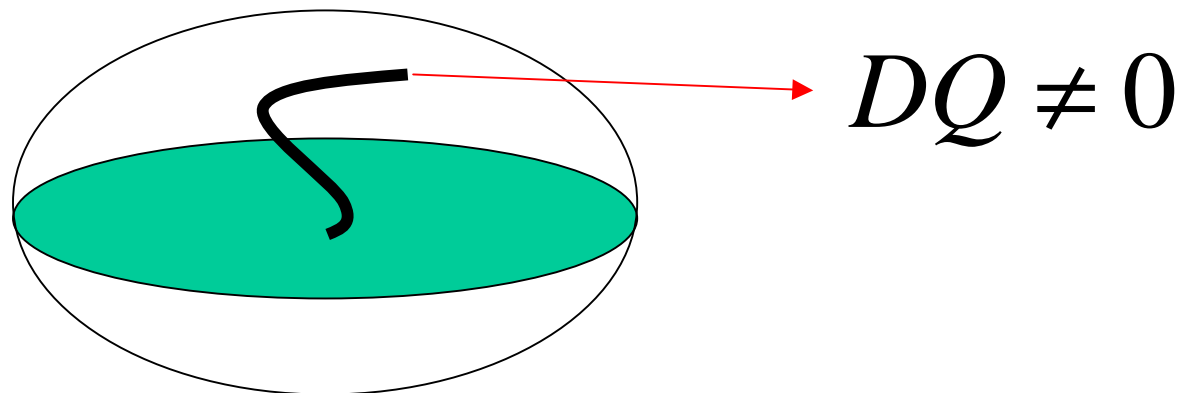


w odniesieniu do środowiska...

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$$

II Zasada Termodynamiki (postulat) – ujęcie matematyczne

Sformułowanie Caratheodory'ego-Farkas'a



W otoczeniu dowolnego stanu termodynamicznego zawsze istnieją stany, których nie można osiągnąć po drogach adiabatycznych tzn. w wyniku procesu adiabatycznego ($DQ = 0$)

Dygresja Matematyczna

Elementarne własności form Pfaffa

Jak odróżnić różniczkę zupełną od wyrażenia różniczkowego, które różniczką zupełną nie jest.

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{DX} = \sum_i \mathbf{X}_i(x_1, x_2, \dots, x_n) d x_i \\ \sum_i \mathbf{X}_i^2 > 0 \end{array} \right. \quad (\text{A})$$

nazywamy formą Pfaffa (lub 1-formą w geometrii różniczkowej), gdy:

\mathbf{X}_i : nie są osobliwe,
mają ciągle pochodne,
nie znikają wszystkie w żadnym punkcie

termodynamika

Interesujący nas kawałek przestrzeni termodynamicznej $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ jest jednospójny (tj. bez dziur)

Analiza form różniczkowych

- W przypadku I-szej zasady termodynamiki.

$$dU = \sum_i DW_i + DQ + DZ$$

liniowe
formy Pfaffa

$$\left\{ \begin{array}{l} DW_i = X_i dx_i \\ DZ = \sum_j \mu_j dN_j \end{array} \right.$$

ale jak zinterpretować DQ.

Powinna to być forma różniczkowa typu :

$$DQ = \tilde{T} d\tilde{S} \quad (\tilde{T} ?, \tilde{S} ?)$$

**DX można scałkować po drodze a_b
w przestrzeni stanów :**

$$\int_{a_b} DX = W_{a_b} \quad (\text{na ogół zależy od od drogi})$$

Aby nie zależała, powinno być:

$$DX = df(x_1, \dots, x_n)$$
$$\int_{a_b} DX = \int_a^b df = f(b_1, b_2, \dots, b_n) - f(a_1, a_2, \dots, a_n)$$

$$DX = df(x_1, \dots, x_n) = \sum_i X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$$

ale

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial f}{\partial x_1} = X_1; \quad \frac{\partial f}{\partial x_2} = X_2; \quad \dots \quad \frac{\partial f}{\partial x_n} = X_n}$$

$\Rightarrow X_i$: pochodne cząstkowe tej samej funkcji

\Rightarrow jeśli dodatkowo drugie pochodne istnieją :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \Rightarrow \frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i}; \quad \forall i, j$$

Wtedy otrzymujemy tzw.

Relacje Maxwella,
tożsamości krzyżowe,
warunki całkowalności
formy różniczkowej

Równania

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \implies \frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i}; \quad \forall i, j \quad (\text{B})$$

są warunkami koniecznymi na to aby forma Pfaffa była r. zup.

Jeśli dodatkowo rozmaitość na której różniczka jest określona jest jednospójna, to wtedy wraz z (B) jest to warunek konieczny i wystarczający aby

$$DX = \sum_i X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i = df(x_1, \dots, x_n)$$

wtedy

$$\oint DX = 0$$

Jeśli przynajmniej jedna para równań

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \implies \frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i}; \quad \forall i, j$$

nie jest spełniona, wtedy Dx nie jest różniczką zupełną.

Przypuśćmy, że Dx nie jest różniczką zupełną. Możemy zapytać jakie warunki muszą być spełnione (jeśli w ogóle jakiegokolwiek da się sformułować) abysmy mogli przekształcić tę formę w różniczkę zupełną

$dU = -p dV + DQ$ wtedy z formą Pfaffa $-p dV = dU - DQ$

jest związana różniczką zupełną, dV , którą otrzymamy po podzieleniu stronami przez $(-p)$ tzn.

$$dV = -\frac{1}{p} (dU - DQ)$$

jest różniczką zupełną

Przyjrzyjmy się strukturom geometrycznym generowanym przez różniczki zupełne w przestrzeni, w której są określone.

W tym celu założmy, że zadane jest odwzorowanie:

$$\mathbf{f} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}, \quad \mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{X}), \quad \mathbf{X} \equiv (X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Dodatkowo założymy, że

$$d\mathbf{f} = \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial X_i} \right) dX_i \text{ może być różne od } 0$$

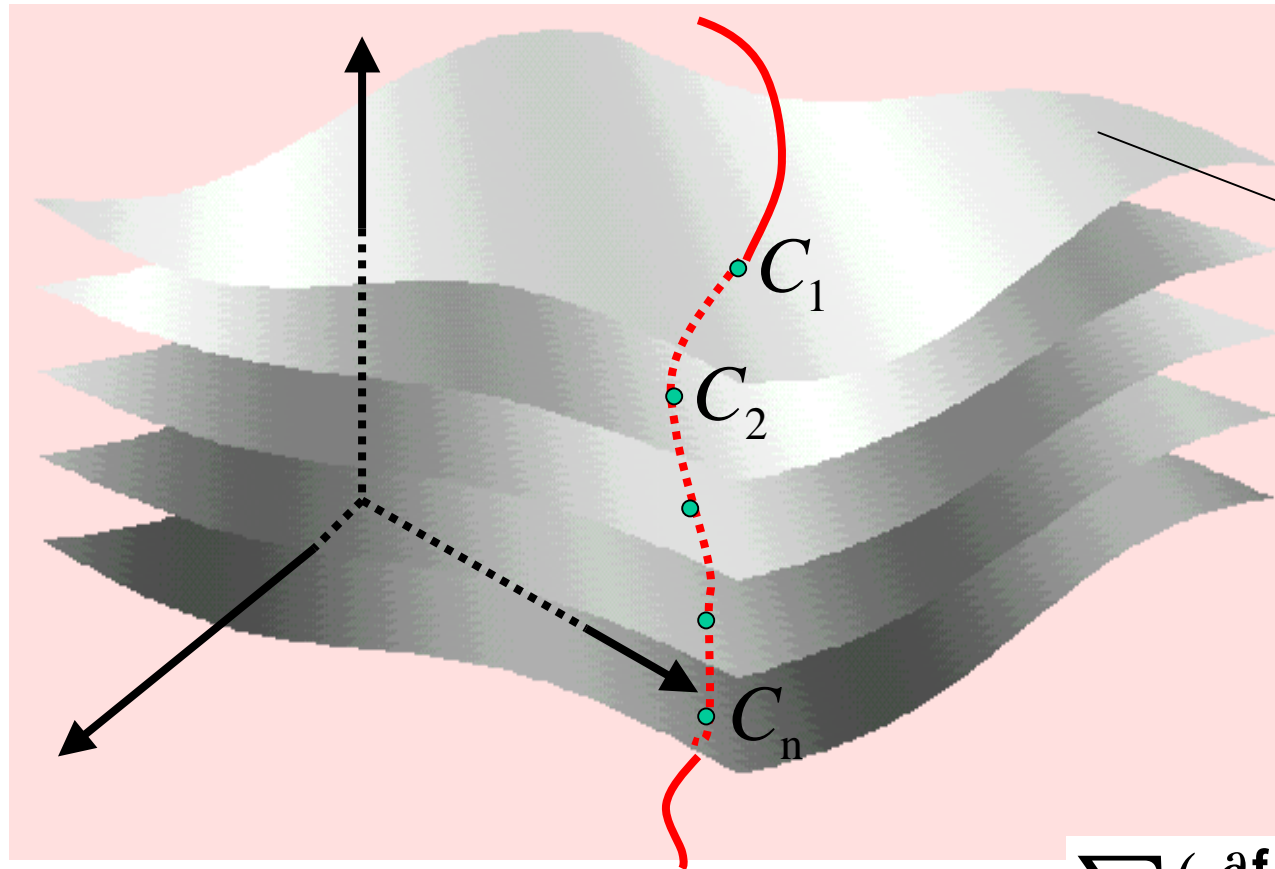
co jest zagwarantowane, gdy

$$d\mathbf{f} \neq 0 \iff \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial X_i} \right)^2 > 0$$

Równanie Pfaffa : $d\mathbf{f} = 0 \iff \mathbf{f}(X_1, X_2, \dots, X_n) = \text{const} = C,$

przy założeniu, że $\sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial X_i} \right)^2 > 0$ ma bardzo prostą

interpretację geometryczną :



hiperpowierzchnie
 $f = \text{const} = C$;

dla różnych C
 hiperpowierzchnie
 nie przecinają się
 nigdzie ani nie
 stykają !!!

$$df = 0 \quad \equiv \quad f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{const} = C$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 > 0$$

**definiuje rodzinę hiperpowierzchni w \mathbb{R}^n (przynajmniej lokalnie)
 o wymiarze $n - 1$ takich, że każdy punkt \mathbb{R}^n należy do jednej i
 tylko jednej z nich**

termodynamika

Niech $DX = \sum_i X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$ nie jest

różniczką zupełną; niemniej jednak będziemy rozważać równanie Pfaffa

$$DX = 0 \iff \sum_i X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i = 0,$$

którego rozwiązania będziemy interpretować w analogiczny sposób jak w przypadku różniczek zupełnych.

DEF.

Formę Pfaffa DX będziemy uważać za całkowalną w obszarze jednospójnym $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, gdy rozwiązania równania Pfaffa

$$DX = 0$$

są uwarstwieniem (foliacją) \mathbb{R}^n .

$$\implies DX \sim df \iff \lambda(x_1, x_2, \dots, x_n) DX = df$$

TW.1.

**DX jest całkowalna $\iff \exists$ para funkcji (f, g) :
 $DX = g df$**

g : czynnik całkujący formy Pfaffa DX

Tw. Carathéodory'ego

Jeżeli w dowolnym sąsiedztwie każdego punktu istnieją punkty, których z tego punktu nie da się osiągnąć po krzywej będącej rozwiązaniem równania Pfaffa, wówczas równanie to ma czynnik całkujący

WKW na to aby forma $DX = \sum_i X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$

posiadała czynnik całkujący g : $DX = g df$

$$(A) \quad \frac{X_\alpha}{g} = \frac{\partial f}{\partial x_\alpha}$$

$$(B) \quad \forall \alpha, \beta: \frac{\partial^2 f}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_\beta \partial x_\alpha} \iff \partial_\beta \left(\frac{X_\alpha}{g} \right) = \partial_\alpha \left(\frac{X_\beta}{g} \right)$$

(tożsamości krzyżowe : warunek na g)

Dygresja (całkowalność form Pfaffa)

(a) $n = 1$ (trywialny)

$$X_1(x_1) dx_1 = 0 \quad \text{zawsze całkowne} \quad \int X_1(x_1) dx_1 = F(x_1)$$

(b) $n = 2$

$$X_1(x_1, x_2) dx_1 + X_2(x_1, x_2) dx_2 = 0$$
$$\Rightarrow \frac{dx_1}{dx_2} = - \frac{X_2(x_1, x_2)}{X_1(x_1, x_2)} = h(x_1, x_2)$$

(jest to równanie różniczkowe zwyczajne)

Każda liniowa forma Pfaffa w jednej i dwóch zmiennych ma zawsze czynnik całkujący

Konsekwencje II zasady termodynamiki w odniesieniu do procesów quasistatycznych (odwracalnych).

Uwaga 1

II zasada stwierdza, że adiabaty $DQ = 0$ nie przecinają się ani nie są styczne w żadnym punkcie do wspólnej hiperpowierzchni.

$$dS = \frac{DQ}{T}$$

Odwrotność temperatury stanowi czynnik całkujący dla formy Pfaffa, jaką jest ciepło

Przykład na zastosowanie pojęcia entropii

1. Na początek dowiedzimy, że jeśli ciało proste dla którego $dU = TdS - pdV$ spełnia równanie stanu $p = h(V) T$, wtedy $U = U(T)$. Szczególnym przypadkiem jest oczywiście gaz doskonały.

$$Z \quad dU = TdS - pdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV;$$

Niech $U = U(T, V)$, wtedy

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \frac{p}{T} dV \\ &= \left[\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T}$$

$$\text{Z } dU = TdS - pdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV;$$

Niech $U = U(T, V)$, wtedy

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \frac{p}{T} dV \\ &= \left[\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

ale dla pełnych różniczek

mamy tożsamości krzyżowe

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right]$$

lub

$$\frac{-1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}.$$

dU też jest różniczką zupełną, zatem $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} = 0 \text{ dla } p = h(V)T$$

Zatem, w szczególności dla gazu doskonałego $U = U(T)$.

Skalowanie temperatury

Założmy, że $pV = n\phi(T)$ oraz $U = U(T)$ (T : temperatura absolutna). Poprzednio wyprowadziliśmy, że

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0; \text{ mnożąc stronami przez } V$$

otrzymamy

$$T\left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_V - pV = 0 \Rightarrow nT \frac{d\phi(T)}{dT} - n\phi(T) = 0$$

rozwiązując to równanie różniczkowe otrzymamy

$$T \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_V - pV = 0 \implies nT \frac{d\phi(T)}{dT} - n\phi(T) = 0$$

rozwiązując to równanie różniczkowe otrzymamy

$$\phi(T) = \text{const} \times T = AT \implies pV = nAT; \text{ biorąc } A = R$$

otrzymamy T w skali Kelwina.

Łącząc I-szą i II-gą zasadę termodynamiki otrzymujemy szereg bardzo ważnych relacji

- Równania Gibbsa (ważne dla procesów quasistatycznych)**

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j \\ dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{X_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j \end{cases}$$

$$U = U(S, V, \{X_i\}, \{N_j\})$$

$$S = S(U, V, \{X_i\}, \{N_j\})$$

naturalne zmienne wynikające z I-szej i II-giej zasady

Równania Eulera (konsekwencje jednorodności 1-szego rzędu dla U i S)

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda x_i\}, \{\lambda N_j\}) = \lambda U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) \quad (\lambda \geq 1)$$

różniczkując obie strony po λ otrzymamy :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \dots = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \dots = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \dots = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

wstawiając $\lambda = 1$ dostajemy

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \dots = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

i pamiętając, że

$$dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j$$

otrzymamy

$$\begin{cases} U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_j \\ S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{X_i}{T} x_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_j \end{cases}$$

•Najprostsze z równań Eulera (przykłady)

(a) dla układu jednoskładnikowego i jednofazowego

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

(b) dla gazu fotonowego w doskonale czarnej wnęce

$$U(S, V, N) = TS - pV; \quad \mu = 0$$

**(w tym przypadku potencjał chemiczny = 0
bo nie ma ograniczenia na ilość fotonów;
N jest nieokreślone (również $\langle N \rangle$)**

**(c) powyższe relacje jednorodności są prawdziwe jedynie wtedy,
gdy potencjały termodynamiczne są ekstensywne (w granicy
termodynamicznej, dla krótkozasięgowych oddziaływań, oraz
poza punktami krytycznymi)**

Równanie Gibbsa Duhema

Równanie Eulera musi być konsyistentne z I-szą zasadą termodynamiki dla procesów quasistatycznych.

(To wymusza dodatkową relację między parametrami intensywnymi)

$$(\mathbf{dU})_{\text{I+II zas. term.}} = (\mathbf{dU})_{\text{policzone z rel. Eulera}}$$

$$T\mathbf{dS} - p\mathbf{dV} + \sum_i X_i \mathbf{dX}_i + \sum_j \mu_j \mathbf{dN}_j =$$

$$\mathbf{d} \left(TS - pV + \sum_i X_i X_i + \sum_j \mu_j N_j \right) =$$

$$T\mathbf{dS} - p\mathbf{dV} + \sum_i X_i \mathbf{dX}_i + \sum_j \mu_j \mathbf{dN}_j +$$

$$\left(S\mathbf{dT} - V\mathbf{dp} + \sum_i X_i \mathbf{dX}_i + \sum_j N_j \mathbf{d}\mu_j \right)$$

\Rightarrow

$$S\mathbf{dT} - V\mathbf{dp} + \sum_i X_i \mathbf{dX}_i + \sum_j N_j \mathbf{d}\mu_j = 0$$

II Zasada Termodynamiki

Konsekwencje dla procesów nieodwracalnych

W otoczeniu dowolnego stanu termodynamicznego zawsze są stany, których nie można osiągnąć po drogach adiabatycznych tzn. w wyniku procesu adiabatycznego
($DQ = 0$)



W dowolnych procesach adiabatycznych entropia układu jest funkcją niemalejącą :

$$\boxed{\Delta S \geq 0},$$

gdzie znak równości obowiązuje dla procesów odwracalnych.

(a) procesy adiabatyczne quasistatyczne (odwracalne)

$$DQ = 0 \iff \Delta S = 0$$

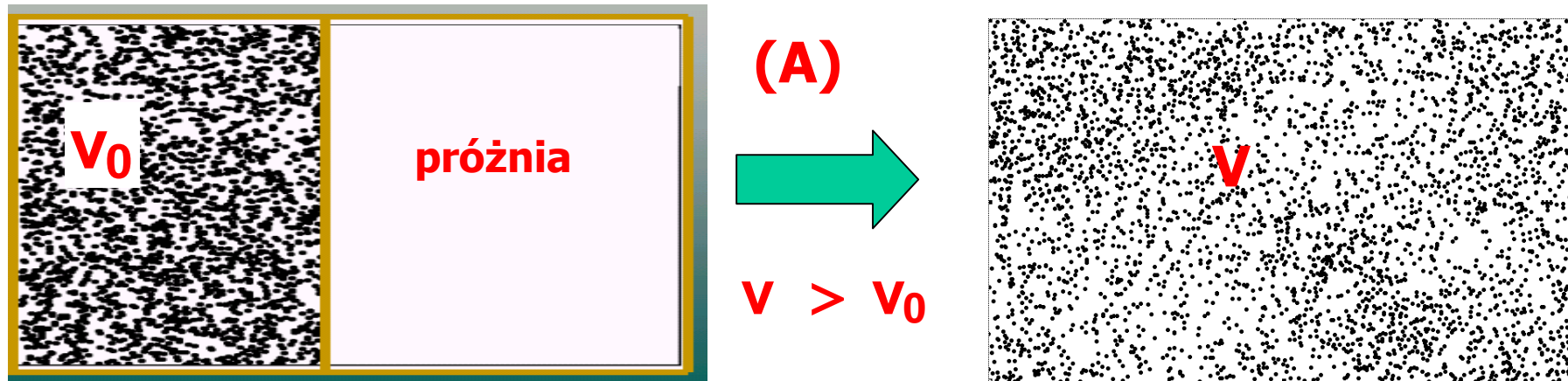
$$DQ = TdS$$

(b) ogólne procesy adiabatyczne : $DQ = 0$, $\Delta S \neq 0$

$$(DQ \neq TdS)$$

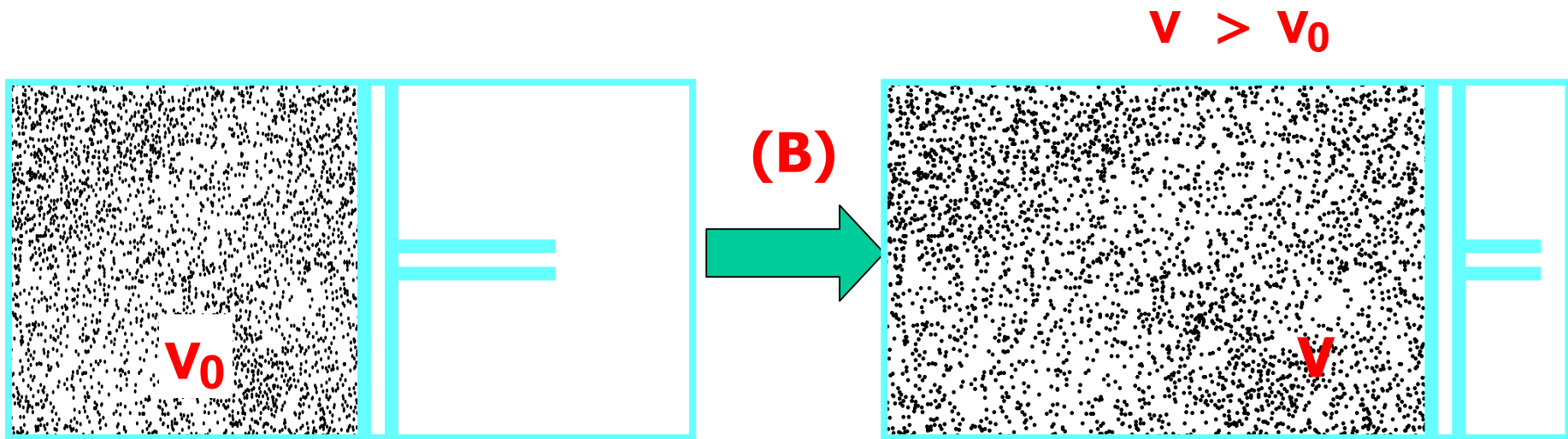
(c) mamy produkcję entropii w procesach nieodwracalnych

Zamiast dowodu, przykład: nieodwracalne rozprężanie gazu do próżni



Szukamy ΔS dla procesu (A)

Ponieważ stany początkowy i końcowy są stanami równowagi można rozważyć równoważny proces quasistatyczny (odwracalny) **B**



Ponieważ entropia jest funkcją stanu, więc (liczbowo)

$$(\Delta S)_A = (\Delta S)_B$$

$(\Delta S)_B$ możemy wyliczyć z I – szej części II zasady termodynamiki :

$$dU = TdS - pdV \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

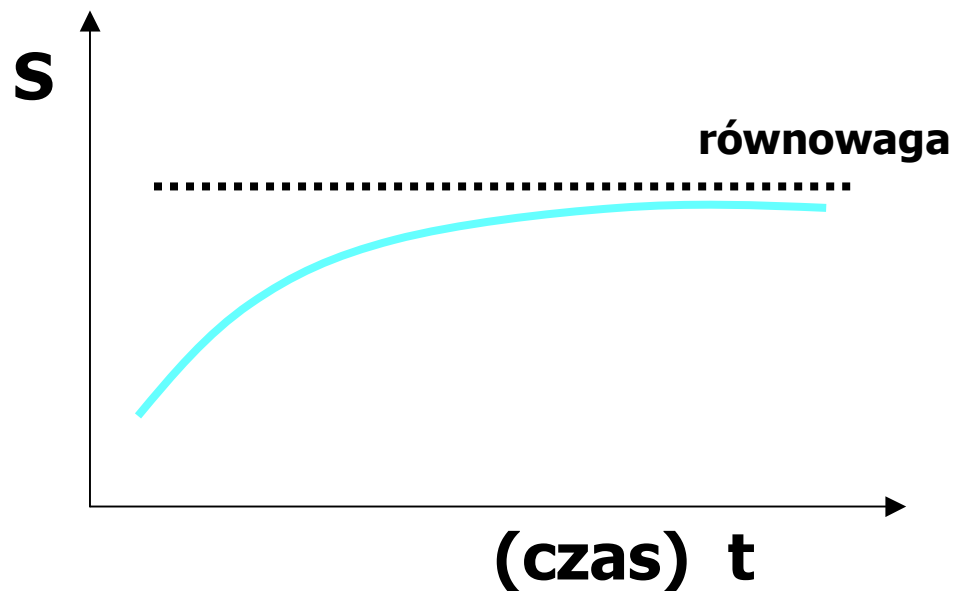
ale dla gazu doskonałego $U = U(T) \Rightarrow$ rozprężanie nie zmienia energii wewnętrznej gazu doskonałego. Stąd

$$dS = \frac{p}{T} dV \Rightarrow \int_{V_0}^V dS = nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$S(V) - S(V_0) = \Delta S = nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

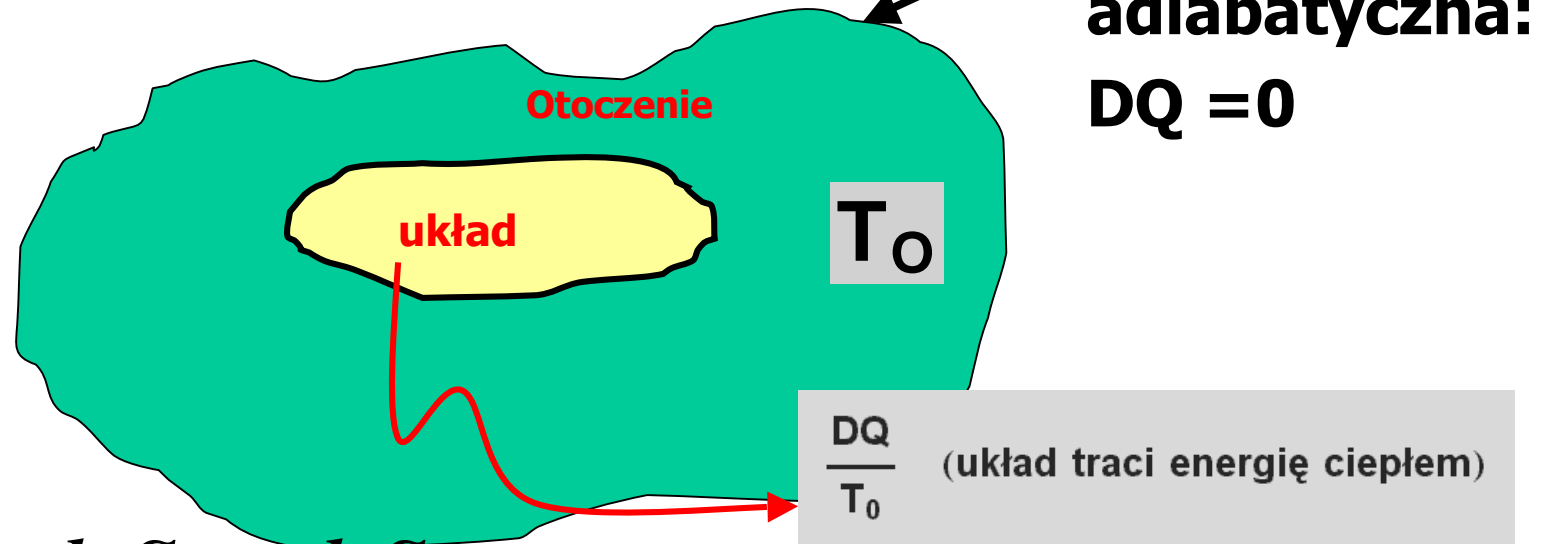
II zasada jako zasada wariacyjna

$$\Delta S \text{ układ izolowany adiabatycznie} \equiv DQ = 0 \quad \geq 0$$



W równowadze, entropia układu izolowanego adiabatycznie przyjmuje maksymalną wartość, jaką może w danych warunkach osiągnąć.

Układy otwarte



$$dS = d_e S + d_i S$$

$d_e S$ Zmiana entropii w wyniku wymiany materii/energii z otoczeniem

$d_i S$ Produkcja entropii

...w ten sposób możemy definiować przepływy entropii..

Współczesne podejście do termodynamiki nierównowagowej

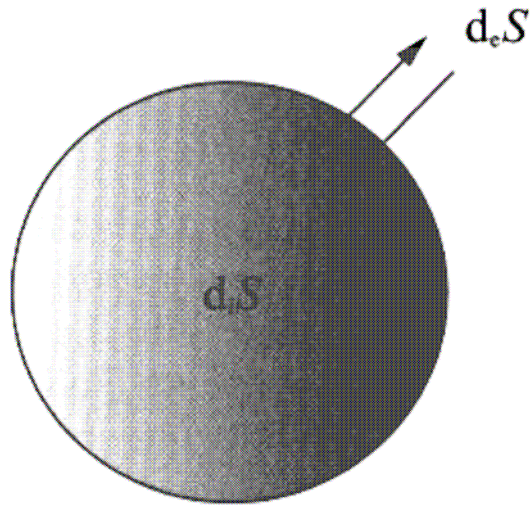


Figure 3.7 Entropy changes in a system consist of two parts: $d_i S$ due to irreversible processes and $d_e S$ due to exchange of energy and matter. According to the second law, the change $d_i S$ can only be positive. The entropy change $d_e S$ can be positive or negative



Ilya Prigogine (1918-2003)

$$d_i S \geq 0$$

$$d_i S = F dx$$

Ogólnie F reprezentuje „siły termodynamiczne”,
zaś X – wielkość związaną z daną siłą

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0 \quad \text{or} \quad \frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} \geq 0$$

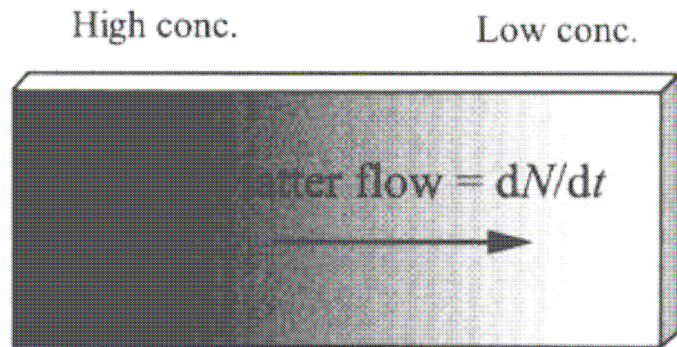
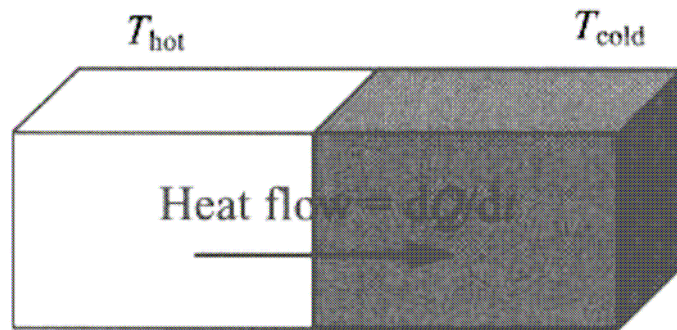
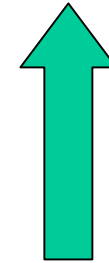


Figure 3.8 Flow of heat and diffusion of matter are examples of irreversible processes



•Zmiany X w czasie wprowadzają strumienie

•Przykład siły termodynamicznej:

$$F = 1/T_{\text{cold}} - 1/T_{\text{hot}}$$

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0 + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

Stąd dla dowolnego procesu:

$$\Delta S_U \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

Jest to najogólniejsze sformułowanie II zas.

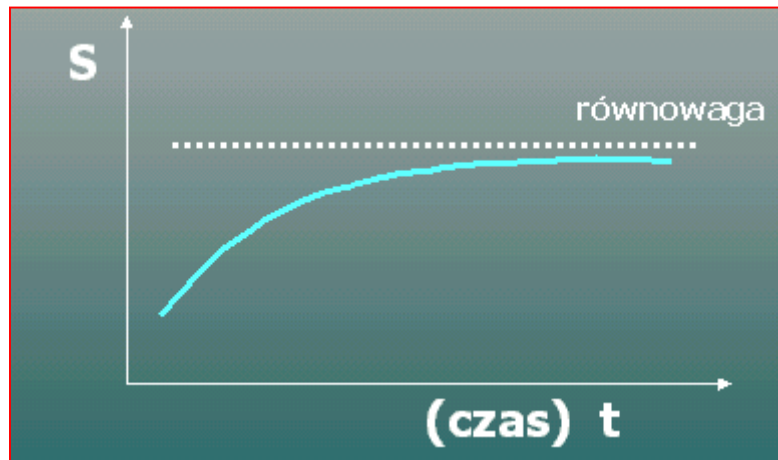
DYGRESJA

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0 + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

- dla procesów kołowych:

$$0 = \oint dS_U \geq \oint \frac{DQ}{T_0} \quad (\text{nierówność Clausiusa})$$

- można również:



$$\frac{dS_{\text{wyprodukowana}}}{dt} = \sigma_S \geq 0$$

Podstawa termodynamiki procesów nieodwracalnych

σ_S : nazywane jest źródłem entropii