1. Narušení rovnováhy (Braun-Le Chatelierův princip)

Zabývejme se nyní tím, jak systém reaguje na malou poruchu, která jej vyvede z rovnováhy.

Vezměme izolovaný systém, skládající se ze zkoumaného tělesa a jeho okolí. Pro jednoduchost předpokládejme, že se během procesů nemění jeho chemické vlastnosti. Celkovou entropii systému označme $\widetilde{S}$. Nechť b je jistý stavový parametr tělesa, který určuje jeho vnitřní rovnováhu. Podmínka

$$\frac{\partial \widetilde{S}}{\partial b} = 0$$

pak vyjadřuje, že těleso je ve vnitřní rovnováze (i když ne nutně v rovnováze s prostředím). Nechť a je další stavový parametr, který má tu vlastnost, že pokud platí

$$\frac{\partial \widetilde{S}}{\partial a} = 0$$

pak je těleso v rovnováze s okolím.

Zaveďme veličinu (termodynamické síly)

$$A = -\frac{\partial \widetilde{S}}{\partial a} \qquad\qquad B = -\frac{\partial \widetilde{S}}{\partial b}$$

Podmínky pro maximum entropie lze pak vyjádřit takto:

$$d\widetilde{S} = -Ada - Bdb = 0$$

$$d^2\widetilde{S} = -\left(\frac{\partial A}{\partial a}da^2 + 2\frac{\partial A}{\partial b}da\,db + \frac{\partial B}{\partial b}db^2\right) < 0$$

což plyne ze záměnnosti derivací $\frac{\partial A}{\partial b} = \frac{\partial B}{\partial a}$. Protože a a b jsou nezávislé proměnné, platí v rovnováze ze Silvestrova kritéria

$$\begin{array}{cc} A = 0 & B = 0 \\ \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b > 0 & \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a > 0 \end{array}$$

a také

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2 > 0$$

Nechť nyní malým vnějším zásahem ($|\delta a| \ll |a|$) dojde k narušení rovnováhy tělesa s prostředím. Tím se také naruší platnost rovnice $A = 0$. O veličině b předpokládáme, že vnější zásah byl tak rychlý, že není bezprostředně narušena.

Změnu veličiny A lze pak vyjádřit jako

$$(\delta A)_b = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \delta a$$

Všechny veličiny v této rovnici se vztahují k okamžiku narušení rovnováhy. Změna veličiny a o da samozřejmě způsobí dříve nebo později i narušení podmínky $B = 0$. V tělese pak proběhnou relaxační procesy, které jej přivedou znovu k rovnovážnému stavu. Jakmile toto nastane a opět bude $B = 0$, bude se veličina A lišit od původní hodnoty o

$$(\delta A)_{B=0} = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{B=0} \delta a$$

Porovnejme nyní veličinu dA (změnu zobecněné termodynamické síly) v okamžiku narušení rovnováhy s odpovídající veličinou po vzniku rovnováhy tělesa, tj. vztah mezi dvěma výše uvedenými derivacemi. Pomocí Jacobiho determinantů dostaneme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{B=0} = \frac{\partial(A,B)}{\partial(a,B)} = \frac{\partial(A,B)}{\partial(a,B)}\frac{\partial(a,b)}{\partial(a,b)} = \frac{\frac{\partial(A,B)}{\partial(a,b)}}{\frac{\partial(a,B)}{\partial(a,b)}} =$$
$$= \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b}{\left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a} = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2}{\left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a} > 0$$

Poslední nerovnost plyne z kladnosti determinantů. Uvážíme-li dříve uvedené nerovnosti, dostaneme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b > \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{B=0} > 0$$

což nás vede k hledanému vztahu

$$|(\delta A)_b| > |(\delta A)_{B=0}|$$

Tato nerovnost je matematickým vyjádřením *Braun-Le Chatelierova principu* [lešatelierův], který říká, že vnější zásah, narušiv rovnováhu tělesa, vyvolá v tělese procesy, které oslabují vliv tohoto zásahu.

Můžeme uvést několik příkladů:

- Při zvyšování vnějšího tlaku se zmenšuje objem tělesa. Přitom vzniká změna teploty, která se snaží objem tělesa znovu zvětšit.
- Dodáme-li do směsi vody a ledu kladné množství tepla, začne led tát. Tím se však zmenší (či zruší) původní oteplení.
- Zahřívání posouvá chemickou rovnováhu reakce tím směrem, ve kterém je endotermická (a opačně).