Termodynamické potenciály, stavové rovnice

1. Základní úvahy

$z = z(x,y)$ – pouze dvě proměnné jsou nezávislé

Lze i jinak:

$$x = x(y,z), \qquad y = y(z,x) \tag{1}$$

Úplné diferenciály

$$\begin{aligned} dz &= \frac{\partial z}{\partial x}dx + \frac{\partial z}{\partial y}dy \\ dy &= \frac{\partial y}{\partial x}dx + \frac{\partial y}{\partial z}dz \\ dx &= \frac{\partial x}{\partial y}dy + \frac{\partial x}{\partial z}dz \end{aligned} \tag{2}$$

V termodynamice existují úplné diferenciály různých stavových funkcí. Přitom za nezávisle proměnné lze brát různé dvojice proměnných. Mějme například funkci F, kterou lze chápat jako funkci buď proměnných x,y, nebo x,z. Její úplné diferenciály pak jsou:

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy \\ dF &= \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial z}dz \end{aligned} \tag{3}$$

V obou vztazích máme $\frac{\partial F}{\partial x}$, ale není to totéž. V prvním případě je to při konstantním y a ve druhém při konstantním z. Oba vztahy (3) raději přepíšeme na tvar

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \end{aligned} \tag{4}$$

Odtud vidíme, že

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z$$

Ze vztahů (2) lze odvodit, že

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (5)$$

Víme-li, že $d\Phi$ je úplným diferenciálem, který lze zapsat ve tvaru

$$d\Phi = P.dx + Q.dy \qquad (6)$$

kde P a Q jsou známé funkce, závislé na x a y, potom z definice úplného diferenciálu plyne, že

$$P = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_y \quad Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_x$$
$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \qquad (7)$$

2. Definice termodynamické funkce

Termodynamická funkce = stavová funkce
Je jich nekonečné množství, neboť známe-li jednu, potom každá funkce této funkce je rovněž termodynamická (stavová).
Kromě p, V, T je to vnitřní energie U, entalpie $H = U + p.V$ a entropie $S = \frac{\delta Q}{T}$

3. Volná energie (Helmholtzova funkce)

I. věta termodynamiky: $\delta Q = dU + \delta W$ (8)

$$\delta W = p.dV = -dU + T.dS \qquad (9)$$

Izotermický děj: $T = konst.$ a dostáváme

$$\delta W = -d(U - TS) = -dF, \quad kde\ F = U - TS \qquad (10)$$

To znamená, že ***nekonečně malá práce = nekonečně malé změně volné energie***.

Volná energie má význam potenciální energie (ale platí pouze pro T=konst)

4. Gibbsova volná entalpie

$$G = F+p.V = H - T.S = U + p.V - T.S \qquad (11)$$

5. Maxwellovy relace

Vyjdeme z první věty:

$$\delta Q = dU + p.dV$$

$$T.dS = dU + p.dV \qquad (12)$$

Každá z termodynamických funkcí *U,H,F* a *G* může být vyjádřena jako funkce libovolných dvou nezávisle proměnných *p,V,T* a *S*. Jinými slovy, *p,V,T* a *S* spolu souvisí pomocí dvou vztahů: stavové rovnice a výrazu $T.dS = dU + p.dV$. Vypočteme úplné diferenciály termodynamických funkcí: z posledního vztahu určíme

$$dU = T.dS - p.dV \qquad (13)$$

a z dalších známých vztahů určíme

$$dH = dU + p.dV + V.dp = T.dS + V.dp \qquad (14)$$

$$dF = -SdT - p.dV \qquad (15)$$

$$dG = -S.dT + V.dp \qquad (16)$$

kde $dU = T.dS - p.dV$

Na základě vztahu (7) dostáváme

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S,$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right), \qquad (17)$$

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

Čtyři poslední vztahy mezi derivacemi jsou tzv. **Maxwellovy vztahy**.

5. Termodynamické potenciály.
Ze vztahu $dU = T.dS - p.dV$ plyne, že T a p hrají roli zobecněných sil, chápeme – li vnitřní energii U jako energii potenciální, vyjádřenou zobecněnými souřadnicemi S a V, tj. $U = U(S,V)$. Z toho důvodu nazýváme $U(S,V)$ termodynamickým potenciálem. Tento název však je platný pouze tehdy, je-li U vyjádřeno pomocí S a V. Při výběru jiných proměnných jsou termodynamickým potenciálem jiné stavové funkce. Entalpie H je termodynamickým potenciálem při výběru proměnných S a p, volná energie F při T a V a Gibbsova volná entalpie G při proměnných T a p.

6. Jiný tvar pro diferenciály vnitřní energie, entalpie a entropie.
V některých technických aplikacích nám vyhovují jiné tvary diferenciálů dU, dH a dS, než jsou výrazy $dU = T.dS - p.dV$, $dH = T.dS + V.dp$ a $T.dS = dU + p.dV$.
Vyjdeme z předpokladu, že $U = U(T,V)$. Potom dostaneme

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (18)$$

Ze vztahu $T.dS = dU + p.dV$ a právě získaného vztahu (18) dostaneme

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = C_V\frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right]dV \qquad (19)$$

Chápeme – li S jako funkci T a V, dostaneme

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \qquad (20)$$

Srovnáme – li tento vztah se vztahem předcházejícím, dostaneme:

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \qquad (21)$$

Druhá z těchto rovnic vede za použití Maxwellova vztahu $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ k rovnici

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\,, \tag{22}$$

Který umožňuje přepsat rovnici (18) na tvar

$$dU = C_V\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \tag{23}$$

Podle definice je $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. Z posledního vztahu s uvážením, že $T.dS = dU + p.dV$ dostaneme

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = C_V\,\frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right]dV \tag{24}$$

Vzhledem k tomu, že entropie je funkcí T a V, tedy že $S = S(T,V)$, dostaneme

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{25}$$

Porovnáme-li (24) a (25), dostaneme

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \tag{26}$$

Druhou z těchto rovnic můžeme pomocí Maxwellova vztahu $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ převést na vztah

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p\,, \tag{27}$$

která umožňuje přepsat (23) na tvar

$$dU = C_V\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \tag{28}$$

Analogické výpočty pro diferenciál entropie a entalpie vedou ke vztahům

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \qquad (29)$$

přičemž v posledním vtahu je podle definice $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

Jestliže jako nezávisle proměnné vezmeme T a p, potom bude diferenciál entropie roven

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \,. \qquad (30)$$