

# Termodynamické potenciály

## 1. Matematické předpoklady

$$z = z(x, y) \quad (1)$$

lze přepsat  $x = x(y, z)$  ;  $y = y(x, z)$

úplně diferencially jsou

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz \quad (2)$$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz$$

Termodynamika : úplně diferencially stavových funkcí

Mějme fci  $F(x, y)$  , nebo  $F(x, z)$

Průběžně úplně diferencially jsou

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \quad (3a)$$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial z} dz \quad (3b)$$

$\frac{\partial F}{\partial x}$  jsou různé (u (3a) při konst.  $y$  ,  
u (3b) při konst.  $z$  ) .

Aby se to nepletlo, přičeme

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dy + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dx \quad (4a)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x dz \quad (4b)$$

Nyní je jasné, že  $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z$  (5)

Podle (2) dostáváme

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1} \quad (6)$$

Nechť je funkce  $\phi$  úplným diferenciálem  
a je dána vztahem

$$d\phi = P dx + Q dy \quad (6a)$$

kde  $P$  a  $Q$  jsou nějaké funkce  
proměnných  $x, y$ . Potom z vlastnosti  
úplného diferenciálu plyne, že

$$P = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y, \quad Q = \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \quad (6b)$$

V termodynamice:

vnitřní energie  $U$

enthalpie  $H = U + pV$

entropie  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  |  $S = k \ln \Gamma$

$\Gamma$  - pravděp. realizace stavu.

Složení pravděpodobnost  $\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$

Tedy  $k \ln \Gamma = k \ln \Gamma_1 + k \ln \Gamma_2 \Rightarrow S = S_1 + S_2$  (7)

„Entropie je aditivní veličinou = entropie soustav je pouze součet entropií jejich částí“.

Termodynamická identita

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (8)$$

$$T dS = dU + p dV$$

„Ve všech vratných procesech se tento děj uskuteční“

Volná energie (Helmholtzova funkce)

Z mnoha stavových funkcí hraje významnou roli pouze vztahující se k ní, je to např. volná energie  $F$ , navedena Helmholtzem v roce 1852.

Vydeme z (8):

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

Pro izotermický proces máme

$$dW = -d(U - TS) = -dF \quad (10)$$

Tedy mechanické malá práce, vykonaná soustavou při izotermické ději, je úplným diferenciálem a je rovná záporně velké změně volné energie

$$F = U - TS \quad (11)$$

Volná energie je stavovou funkcí, neboť se chová jako stavová funkce. Při izotermických dějích hraje roli potenciální energie: její malá změna je rovná vykonané práci (při jiných dějích to však neplatí).

### Gibbsova volná entalpie

je definována vztahem

$$G = F + pV = H - TS \quad (12)$$

### Maxwellovy vztahy

Ukážeme, že máme funkce  $U, H, F, G$

každá z nich může být

vyjádřena pomocí dvou nezávislých

proměnných  $p, V, T, S$  ( $S$  je  
dána vztahem  $TdS = dU + pdV$ ).

Jinak řečeno,  $p, V, T, S$  spolu  
soustaví dvěma vztahy: stavovou  
rovnici a pomocí termodynamické  
identity - Proto pouze dvě z nich  
mohou být nezávislé.

Nyní vypočítáme vlné diferenciály  
termodynamických funkcí.

Vlný diferenciál  $dU$  máme ze vztahu

$$TdS = dU + pdV \quad (13)$$

Ostatní máme snadno:

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp = \\ &= TdS + Vdp \end{aligned} \quad (14)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (15a)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (15b)$$

Kde jsme pro  $dU$  použili vztah (13).

Ze vztahu (13-15) s využitím  
relace (6a) dostaneme

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad ; \quad -p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (16)$$

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

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad ; \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (17)$$

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

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad -p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (18)$$

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

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (19)$$

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

Using (16) - (19) pair two.

Maxwell's relations.

## Termodynamické potenciály.

Prostředně  $T$  a  $p$  mají roli zobecněných sil v případě, že vnitřní energii chápeme jako potenciální energii, vyjádřenou pomocí zobecněných souřadnic  $S$  a  $V$ , tj.  $U = U(S, V)$ . Proto veličinu  $U(S, V)$  nazýváme termodynamickým potenciálem. Ažem tento název můžeme dát vnitřní energii pouze tehdy, je-li vyjádřena pomocí nerovných proměnných  $S$  a  $V$ .

Při přesném výběru nerovně proměnných pro termodynamický potenciál jiné stavové veličiny. Podle ustálení (16) - (19) lze říci, že entalpie  $H$  je termodynamický potenciál pro nerovně proměnné  $(S, p)$ , vnitřní energie pro proměnné  $(T, V)$  a Gibbsova vnitřní entalpie pro  $(T, p)$ .

Dati' uahy po mitini energi,  
entalpi a entropi

Nelady je heba yjadut  $dU$ ,  $dH$  a  
 $dS$  v jivem tvaru, net dosud.

Napi. mitini energie labek je  
funkci' pone teploty a objemu, tj  
 $U = U(T, V)$

Potom

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV =$$
$$= C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (20)$$

Pro memu entropie maime  
(z  $TdS = dU + pdV$  a z (20)):

$$dS = \frac{dU}{dT} + \frac{p}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} +$$
$$+ \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV \quad (21)$$

Naopak, chazeme-li entropi jako  
funkci'  $(T, V)$ , tj  $S = S(T, V)$ , dostaneme

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV \quad (22)$$



Z rovníc (21) a (22) dostáváme

$$\frac{C_v}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (23)$$

Druhá z rovnic (23) vede s pomocí Maxwellova vztahu  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  na

$$\text{vzťah} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (24)$$

ktejž uvoříme naproti vzťah (20) ve tvaru

$$dU = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (25)$$

Analogické vypočítáme diferenciál entropie a entalpie vedou ke vztahům

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (26)$$

$$\text{a} \quad dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (27)$$

pitěmž je vztah vztah, že

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Vybereme-li za nezávislé proměnné  
 $T$  a  $p$ , bude diferenciál entropie roven

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (28)$$

Vztahy pro měrnou teplotu

Snovíme-li výrazy pro  $dS$  (26) a (28),  
dostaneme

$$C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (29)$$

a odtud

$$C_p - C_v = T \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dV}{dT} + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \right] \quad (30)$$

Odtud vidíme, že rozdíl  $C_p - C_v$  se  
chová stejně jako při změně objemu  
při  $p = \text{konst}$ , tak i při změně tlaku  
při  $\text{konst } V$ . To je vidět z (30),  
neboť

$$(C_p - C_v)_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (31)$$

$$(C_p - C_v)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Vztah pro adiabatický proces

$C_v dT + p dV = 0$  v proměnných  $V, p, T$  má tvar

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (32)$$

Proto vztah (30) s vztahem (31) a (32) má malomec tvar

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (33)$$

Experimentální hodnoty, potřebné pro úplný termodynamický popis látky.

Vztah (33) spolu s vztahy pro  $dU$ ,  $dH$  a  $dS$  umožňují určit  $U$ ,  $H$  a  $S$ , pokud zadáme  $p$ ,  $V$  a  $T$  a  $C_v$ , nebo  $C_p$ .

Volná energie  $F$  a Gibbsova volná entalpie  $G$  jsou vyjádřeny pomocí  $U$ ,  $H$  a  $S$  a proto je lze určit.

Také postup je následující:

pro čistou látku máme experimentálně stavovou rovnici  $p = p(V, T)$ . Pokud

máme rovněž experimentálně  $C_p$

nebo  $C_v$ . To nám má záležet

(33) stačit k určení všech

termodynamických charakteristik látky.

Základní kritéria termodynamické rovnováhy.

Adiabatické rovnovážné izolované soustavy je dosaženo při maximální hodnotě entropie (t.j. všechny blízké stavy, do nichž by soustava mohla teoreticky přejít při přívodu a odvodu tepla, mají nižší entropii. Podle II věty to ale není možné - t.j. stav adiabaticky izolované soustavy je stábní při maximální entropii soustavy.

Soustava s  $V = konst$ ,  $S = konst$ .

Clauziov vztah pro entropii  $\frac{\delta Q}{T} \leq dS$

Odtud  $\delta Q < T dS$

I. věta:  $dU + p dV - T dS < 0$

$dS = 0$ ,  $dV = 0$ , takže  $dU < 0$

t.j. v soustavě mohou probíhat pouze děje, při nichž klesá vnitřní energie,

t.j. stábní stav je takový, pro který je vnitřní energie minimální

Soustava s  $p = \text{konst}$ ,  $S = \text{konst}$ .

$$\text{nech } dU + p dV - T dS < 0$$

$$\text{ma' tvar } d(U + pV) < 0, \text{ tj. } dH < 0$$

Stabilní stav nastává pro minimální entalpii.

Soustava  $V = \text{konst}$ ,  $T = \text{konst}$ .

$$\text{rovnice } dU + p dV - T dS < 0 \text{ ma' po } dV = 0 \text{ a } T = \text{konst} \text{ tvar}$$

$$d(U - TS) < 0$$

tj. soustavě mohou pobíhat děje,  
ku kterým klesá celková energie. Stabilní  
je tedy stav, pro který je celková  
energie minimální.

Soustava s  $T = \text{konst}$  a  $p = \text{konst}$

$$\text{ze vztahu } G = F + pV = H - TS$$

$$\text{a } dU + p dV - T dS < 0$$

dostaneme

$$dG - S dT + V dp < 0$$

$$\text{pro } dT = 0 \text{ a } dp = 0$$

$$\text{dostáváme } dG < 0.$$

V soustavě mohou probíhat pouze  
deje, při nichž  $G$  klesá.

Stabilní je pouze stav, při kterém  
je  $G$  minimální.

Příklad.

Z experimentu je známo, že tahová síla  $f$  gumového vlákna roste na teplotě  $T$  podle vztahu  $f = \alpha T$ , kde  $\alpha > 0$ . Jinak roste pouze na délce vlákna.

Dokažte, že vnitřní energie vlákna je pouze funkcí teploty a entropie vlákna klesá s rostoucí délkou. Dále dokažte, že při adiabatickém prodloužení vlákna jeho teplota roste.

Kvalitativně: Le Châtelierův-Braunův princip.

Řešení. Vyjádíme se vztahem pro volnou energii  $F(l, T)$ :

$$dF = - \underbrace{S}_{\delta Q} dT + \underbrace{f}_{\delta W} dl \quad (P1)$$

$$\text{Odkud máme: } -S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_l \text{ i } f = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T \quad (P2)$$

Do vztahu  $F = U - TS$  dosadíme první vztah, takže máme  $F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_l$  (P3)

Tento vztah zderivujeme podle  $l$  při  $T = \text{konst.}$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} \right)_l \quad (P4)$$

To dosadíme do vztahu  $f = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T$

takže máme

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l \quad (P5)$$

Nyní se dosadíme  $f = \alpha T$ , což znamená, že unitární energie vlnky roste pro větší de l ce.

Derivaci vztahu  $-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_l$  podle  $l$

při  $T = \text{konst.}$  dostaneme

$$\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = -\alpha \quad (< 0) \quad (P6)$$

4. j entropie klesá ~ rostoucí délkou vlákná.

Při adiabatickém vytěžení délky vlákná je  $S = \text{konst}$  a proto má platit

$$\text{identity } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1$$

měříme při

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l} \quad (P7)$$

že vlná

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (P8)$$

plyne,  $\bar{v}$   $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = \frac{C_l}{T}$  a proto lze

vlná přepsat jako

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = - \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = - \frac{\alpha T}{C_l} > 0$$

Tedy při adiabatickém prodloužení vlákná je chladnější.