TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY

- pre vratné zmeny (termodynamického systému)

↳ fyzikálne veličiny, ktoré určujú podmienky rovnováhy za rôznych okolností

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

plus 1. T. Z.

$$dE = T \cdot dS - p\,dV$$

↳ „energia je prirodzene funkciou S, V"

$\Downarrow$

ak $dS = 0$ & $dV = 0$ $\Rightarrow$ $dE = 0$ bez ohľadu na iné zmeny (vratné)

↳ $\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_V = T$ (kompatibilné s definíciou teploty cez $\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V$)

$\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_S = -p$ (tiež isto kompatibilné s definíciou v mikrokanonickom rozdelení)

- inak sa dá povedať

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

z tohto priamo pôvodné vzťahy

---

(1)

- **parciálne derivácie** 30. 11. 2020

obyč. derivácie: $f(x)$; $x \to x + dx$

$$f(x+dx) = f(x) + \frac{df}{dx} \cdot dx + \dots$$

derivácia

pre viac premenných

$f(x, y)$; $x \to x + dx$ & $y \to y + dy$

$$f(x+dx, y+dy) = f(x,y) + \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x \cdot dy + \dots$$

definícia $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial f}{\partial y}$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x$$

x je konštantné

mení sa y

$$\boxed{df = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y \cdot dx + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x \cdot dy}$$

- tieto vzťahy dávajú do súvisu veličiny p, V, T ← ľahko dostupné v experimente

s veličinami S, E, a pod. ← ťažšie

• nevratné zmeny $$dS > \frac{\delta Q}{T}$$ (toto sme dostali z 2.T.Z)

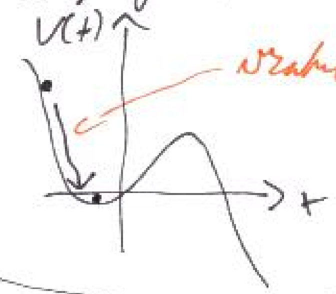
spolu s 1.T.Z dá

$$dE = \delta Q - p \cdot dV \le T \cdot dS - p \cdot dV$$

• ako sa systém dostáva do rovnováhy? → pre $S, V = \text{konšt}$ platí $dE \le 0$

„systém hľadá stav s najnižšou energiou"

toto neznamená pohyb pod pôsobením sily



→ $\delta Q = 0$ úplne izolované systémy $dS \ge 0$

je ľahké rozmyslieť si, ako podmienka maximálnej entropie vyzerá v termínoch p, V, T

• izolovaný systém je málokedy zaujímavé priblíženie

často potrebujeme hľadať podmienku rovnováhy pre systémy ktoré majú iné vlastnosti

• Konštantná teplota → čo sa maximalizuje / minimalizuje pri hľadaní rovnovážneho stavu? nebude to entropia, entropia systému pri konšt. teplote sa môže znížiť! lebo sa môže zvýšiť entropia rezervoára

pre celkovú entropiu $S_{TOT}(E_{TOT}) = S_R(E_{TOT} - E) + S(E)$

entropia rezervoáru; entropia systému; entropia nášho systému

$$= S_R(E_{TOT}) - \frac{\partial S_R}{\partial E} \cdot E + S(E) =$$

1/T

$$= S_R(E_{TOT}) - \frac{E - S \cdot T}{T}$$

maximalizácia celkovej entropie znamená minimalizovanie veličiny $\underbrace{E - S \cdot T}_{=F}$ (závisí iba od parametrov systému)

$= F$ → voľná energia

pre dej pri $T = $ konšt platí $\boxed{dF \leq 0}$ rovnováha ⟺ minimum F

- máme $F = E - TS$, toto je Legendrova trafo $E(S,V)$ so zámenou $T \leftrightarrow S$

počítame $dF = dE - dT \cdot S - T \cdot dS = \cancel{T \cdot dS} - p \cdot dV - dT \cdot S \cancel{- T \cdot dS}$

$$\boxed{= -S \cdot dT - p \cdot dV}$$

$\Rightarrow$ „F je prirodzene funkcia T a V"

opäť vidíme, že $\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = -S$ i $\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_S = -p$

- voľná energia je termodynamický potenciál → za istých okolností na nevratné procesy smeruje táto veličina maximalizovať/minimalizovať

$\downarrow$ pre proces pri konšt. teplote

- čo keď sa mení aj objem? ~~[illegible]~~ konštantná entropia

$E(S,V)$ dávam meniť objem $V \leftrightarrow p$

$H = E + p \cdot V$, prečo? lebo $dH = dE + dp \cdot V + p \cdot dV = T \cdot dS \cancel{- p \cdot dV} + dp \cdot V \cancel{+ p \cdot dV}$

entalpia

$= T \cdot dS + V \cdot dp$ pre vratné zmeny

pre nevratné zmeny $dH = dE + dp \cdot V + p \cdot dV \le T \cdot dS + V \cdot dp$ $\boxed{dH \le 0}$

$\delta Q - p \cdot dV \le T \cdot dS - p \cdot dV$

- dôležité pre chemické reakcie, ktoré bežia (prebiehajú) pri konštantnom tlaku

• entropia $S(E,V)$ — Helmholtzova voľná energia

voľná energia $F(T,V)$

entalpia $H(S,p)$

vratné deje pri konšt. parametre: $dS=0$, $dF=0$, $dH=0$

nevratné deje pre konšt. parametre: $dS \geq 0$, $dF<0$, $dH<0$

• čo keď konštantný tlak a konštantná teplota?

$$G = H - T\cdot S = \cancel{T}\cdot dS + V\cdot dp - \cancel{T}\cdot dS - dT\cdot S = V\cdot dp - S\cdot dT \qquad G(p,T)$$

Gibbsov potenciál (voľná energia)

p,T sú prirodzené parametre

$$G = E + p\cdot V - T\cdot S \Rightarrow dG = \delta Q - \cancel{p\cdot dV} + \cancel{p\cdot dV} + dp\cdot V - dT\cdot S - T\cdot dS$$

$$< \cancel{T\cdot dS} + dp\cdot V - dT\cdot S - \cancel{T\cdot dS}$$

$$dG < V\cdot dp - S\cdot dT$$

$$\boxed{dG<0 \text{ ak } p,T \text{ konšt.}}$$

• ešte dovoliť zmenu počtu častíc: $E(S,V,N) \Rightarrow dE = T\cdot dS - p\cdot dV + \underbrace{\left.\frac{\partial E}{\partial N}\right|_{S,V}}_{\text{nový člen na zmenu počtu častíc}}\cdot dN$

definujeme ako chemický potenciál μ

$$\boxed{\mu = \left.\frac{\partial E}{\partial N}\right|_{S,V}}$$

$$dE = T\cdot dS - p\cdot dV + \mu\cdot dN$$

potom aj $dF = -S\cdot dT - p\cdot dV + \mu\cdot dN$ a rovnako pre H, G