(1)

• veličiny popisujúce vzdialenosť (nerovnovážnosť) termodynamických dejov 1. 12. 2020

↳ energia E ; $E(S, V, N)$ $dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$ $dE \leq 0$

↳ entropia S ; $S(E, V, N)$ $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ $dS \geq 0$

↳ voľná energia F ; $F(T, V, N) = E - TS$ $dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$ $dF \leq 0$
Helmholtz

↳ Gibbsov potenciál G ; $G(T, p, N) = F + pV$ $dG = -S\,dT + V\cdot dp + \mu\,dN$ $dG \leq 0$
(voľná energia)

↳ entalpia H ; $H(S, p, N) = E + pV$ $dH = T\,dS + V\cdot dp + \mu\,dN$ $dH \leq 0$

rôzne označenia v literatúre

• ešte grand (kanonický) potenciál (Landau) $\Omega = \Phi = F - \mu N \Rightarrow \Phi(T, V, \mu)$

$d\Omega = -S\,dT - p\cdot dV - N\,d\mu$

$\Omega = E - TS - \mu V$; $d\Omega = \underbrace{\delta Q}_{\leq T\cdot dS} + \delta W - d\ldots \leq T\cdot dS + \delta W - d\ldots = -\text{"}- = $ pre $dT = dV = d\mu = 0 \leq 0$

• poznámky: ↳ pre entalpiu $dH = d(E + pV) = \delta Q + V\cdot dp$ teda pre $p = $ konšt. máme

$$dH = \delta Q$$

pre procesy pri konštantnom tlaku je zmena entalpie rovná dodanému teplu

↳ pre voľnú energiu $dF = (T = \text{konšt.}) = -p\cdot dV$ $dF = \delta W$

pre procesy pri konštantnej teplote je zmena voľnej energie rovná vykonanej práci

(2)

↳ je chemický potenciál $\mu = \frac{\partial E}{\partial N}\Big|_{S,V} = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V} = \frac{\partial G}{\partial N}\Big|_{T,p} = \frac{\partial H}{\partial N}\Big|_{S,p}$

derivujem rôzne potenciály, ale treba mi držať rôzne veličiny

INTENZÍVNE & EXTENZÍVNE VELIČINY

- systém popisujú rôzne veličiny $T, p, V, \mu, E, S, H, G, F, \ldots$

  ↳ čo sa deje s veličinami, ak rozdelím systém na dve polovice

$T \to T$; $p \to p$; ...
$V \to \frac{V}{2}$; $E \to \frac{E}{2}$; ...

veličiny, ktoré sa nemenia ← intenzívne $\quad x \xrightarrow{\lambda} x$

— ıı —, ktoré sa zmenšia na polovicu ← extenzívne $\quad y \xrightarrow{\lambda} y \cdot \lambda$

- príklad 1: voľná energia $F = E - TS$ (E, S: extenzívne; T: intenzívna) } F je extenzívna veličina

- príklad 2: Gibbsov potenciál $G(p, T, N)$ (G: extenzívna; p, T: intenzívne; N: extenzívna)

  ak G je extenzívna, potom $G(p,T,N) = N \cdot g(p,T)$

  potom $\frac{\partial G}{\partial N}\Big|_{T,p} = g \overset{?}{=} \mu$

  z $dG = \ldots$

3

dostávame, že $\boxed{G(p,T,N) = N\,\mu(p,T)}$

- príklad 3: pomer extenzívnej a extenzívnej veličiny je intenzívna veličina, preto z tejto úvahy vieme nič povedať o $F(T,V,N) = V\cdot f_1\left(\frac{V}{N},T\right) + N f_2\left(\frac{V}{N},T\right)$

$\frac{V^{n+1}}{N^n}$ a $\frac{N^{n+1}}{V^n}$ sú extenzívne

- príklad 4: veľký potenciál $\Phi(T,V,\mu) = V\cdot\varphi(T,\mu)$ $\quad \left.\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right|_{T,\mu} = \varphi = -p$

z $d\Phi = \dots$

dostávame $\Phi = -pV = -p(T,\mu)\cdot V$ (spomeňte si na výsledky z GC súboru pre ideálny plyn)

MAXWELLOVE VZŤAHY (ODVODZOVÁTKA)

↳ netriviálne identity, ktoré dostaneme zo vzťahov pre rôzne termodynamické potenciály

príklad: $dF = -S\,dT - p\,dV \Rightarrow \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = -S$; $\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = -p$

pre slušné F: $\left.\frac{\partial}{\partial V}\right|_T \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial}{\partial T}\right|_V \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T$ (druhé parciálne derivácie komutujú)

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V}$$

- musí platiť pre ľubovoľný termodynamický systém bez ohľadu na mikroskopickú dynamiku
- vzťah medzi exp. dostupné veličiny p, V, T a entropia

T→T $E(S(T,V+dV),V+dV)$

(4)

• príklad využitia: energia ; z termodynamických rovníc $E(S,V)$ ← $S(T,V)$

chceli by sme $E(T,V)$ ⇒ chceme spočítať $\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T$ ← pri konšt. teplote znamená meniacu sa entropiu

konšt. teplota ⇔ meniaca sa entropia

$$\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_S + \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_V \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = -p + T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \Rightarrow \boxed{\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p}$$

z $dE = \dots$ z $dS = \dots$ z M. vzťahu

ak mám stavovú rovnicu, potom viem spočítať $\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$

pre ideálny plyn $p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \Rightarrow \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T = 0$

CHEMICKÉ (A INÉ) REAKCIE

úplne jednoduchá reakcia $H_2 + Cl_2 \Leftrightarrow 2HCl$ môže bežať oboma smermi

jeden smer je preferovaný, lebo väzbové energie v H_2 a Cl_2 sú väčšie ako v molekule HCl

pri nízkej teplote všetky H_2 a Cl_2 zreagujú na HCl ; pri danej teplote T (a danom tlaku) ale sú rovnovážne koncentrácie H_2, Cl_2, HCl

• všeobecná reakcia reaktanty $A_1 A_2 \dots$ produkty $B_1, B_2, \dots$

$$v_{A_1} A_1 + v_{A_2} A_2 + \dots \to v_{B_1} B_1 + v_{B_2} B_2 + \dots$$

↳ chemické reakcie, ionizácia, jadrové reakcie, disociácie

prepíšem do tvaru $\sum_{i=1}^{N} v_i A_i = 0$ produkty záporné v_i

$(v_{H_2} = 1,\ v_{Cl_2} = 1,\ v_{HCl} = -2)$

• rovnováha: minimalizujem G i pre viaczložkový systém $G = \sum_i G_i$

$$dG = \sum_{i=1}^{N} dG_i = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \, dN_i \ominus$$

dN_i určíme z tvaru reakcie

zavedieme krok dx reakcie

$$dN_i = v_i \, dx \Rightarrow \sum_{i=1}^{N} v_i \, dN_i = 0$$

$$\ominus\ dx\left(\sum_{i=1}^{N} \mu_i v_i\right) \Rightarrow \text{rovnováha } \boxed{\sum_{i=1}^{N} \mu_i v_i = 0}$$

• v reakcii $H_2 + Cl_2 \to 2HCl$ modelujeme plyny ideálne plyny

$\mu_{H_2} = RT \log(n_{H_2} V_{Q_{H_2}})$

$\mu_{Cl_2} = RT \log(n_{Cl_2} V_{Q_{Cl_2}})$

$\mu_{HCl} = RT \log(n_{HCl} V_{Q_{HCl}}) - U$

rozdiel väzbových energií

pre $T \to 0$ všetko v HCl $\Leftarrow$ $\boxed{\dfrac{n_{H_2} n_{Cl_2}}{n_{HCl}^2} = e^{-\frac{2U}{RT}} \dfrac{V_{Q_{HCl}}^2}{V_{Q_{H_2}} V_{Q_{Cl_2}}}}$ ← fcia T