

Hľadanie termodynamických potenciálov

Ak poznáme všetky stavové rovnice ($T = T(E, V, N)$, $p = p(E, V, N)$ a $\mu = \mu(E, V, N)$), termodynamické potenciály vieme zo stavových rovníc nájsť napríklad pomocou Eulerovho vzorca (nájdeme tak entropiu $S = S(E, V, N)$ alebo energiu $E = E(S, V, N)$). Ak poznáme len dve stavové rovnice (napr. $T = T(E, V, N)$ a $p = p(E, V, N)$), stále vieme o potenciáloch mnoho povedať. Môžeme integrovať jednu z rovníc

$$ds = \frac{1}{T}de + \frac{p}{T}dv, \quad \text{resp.} \quad d\mu = vdp - sdT.$$

Prvá z rovníc je zrejme prvá veta termodynamická v podobe s intenzívnymi veličinami a možno ju preusporiadať tak, aby vyjadrovala diferenciál energie (pôvodná podoba prvej vety). Druhá rovnica je tzv. Gibbsov-Duhamov vzorec (možno odvodiť z definície Gibbsovho potenciálu a Eulerovho vzorca).

Postup ukážeme na príklade:

Nájdite termodynamické potenciály pre médium popísané stavovými rovnicami:

$$T = \frac{3As^2}{v},$$

$$p = \frac{As^3}{v^2}.$$

Riešenie: Stavové rovnice v zadaní sú vyjadrené v podobe: $T = T(s, v)$, $p = p(s, v)$. Entropia a objem sú prirodzenými veličinami energie. Vyjadrime teda diferenciál energie a dosadíme stavové rovnice do tejto prvej vety termodynamической:

$$de = \frac{3As^2}{v}ds - \frac{As^3}{v^2}dv.$$

Integrovaním podľa s a v nájdeme, že:

$$e = A \frac{s^3}{v} + \text{const.}$$

Keď ďalej nahradíme intenzívne veličiny e, s a v ich extenzívnymi variantmi E, S, V , dostaneme:

$$E = A \frac{S^3}{VN} + \text{const.}N = E(S, V, N) \checkmark.$$

$$S = \left(\frac{VN}{A} (E - \text{const.}N) \right)^{1/3} = S(E, V, N) \checkmark.$$

Hľadáme ďalej voľnú energiu.¹ Na voľnú energiu $F(T, V, N)$ postačí vziať stavovú rovnicu pre teplotu a zbaviť sa entropie a potom aj energie a vyjadriť

¹Hľadanie ďalších TD potenciálov je tak trochu tvorivá činnosť (riešiteľ má slobodu vo voľbe ďalšieho postupu a tréningom možno prísť na to, akú stratégiu zvolíť, aby bol výpočet na pomerne málo strán).

F :

$$S = \left(\frac{TNV}{3A}\right)^{1/2}, \quad E = \left(\frac{VNT^3}{3^3A}\right)^{1/2} + \text{const.}N$$

$$F = E - TS = -\frac{2}{3}T\left(\frac{TVN}{3A}\right)^{1/2} + \text{const.}N = F(T, V, N) \checkmark.$$

Na entalpiu $H(S, p, V)$ potrebujeme vyjadriť objem ako funkciu tlaku a entropie.

Z druhej stavovej rovnice $V = \left(\frac{AS^3}{pN}\right)^{1/2}$.

$$H = E + pV = A\frac{S^3}{VN} + \text{const.}N + pV = A\frac{S^3}{\left(\frac{AS^3}{pN}\right)^{1/2}N} + \text{const.}N + p\left(\frac{AS^3}{pN}\right)^{1/2}$$

$$H = 2\sqrt{\frac{AS^3p}{N}} + \text{const.}N = H(S, p, N) \checkmark.$$

Už zostáva len Gibbsov potenciál $G(T, p, N)$. Počítajme

$$G = E - TS + pV.$$

Potrebujeme sa zbaviť objemu a entropie a vyjadriť ich cez tlak a teplotu. Môžeme tak urobiť pomocou stavových rovníc, vylúčením entropie

$$V = \frac{NT^3}{27Ap^2}, \quad S = \frac{NT^2}{9Ap}.$$

Po dosadení do G , dosadneme

$$G = -\frac{1}{27}\frac{NT^3}{Ap} + \text{const.}N = G(T, p, N) \checkmark.$$

Môžeme aj využiť Gibbsov-Duhamov (GD) vzorec. Musíme začať vyjadrením entropie a objemu zo stavových rovníc a dosadením do (GD) máme:

$$d\mu = -sdT + vdp = -\frac{1}{9A}\frac{T^2}{p}dT + \frac{1}{27A}\frac{T^3}{p^2}dp = -\frac{1}{27A}d\left(\frac{T^3}{p}\right).$$

Teda

$$G = \mu N = N\left(\text{const.} - \frac{1}{27A}\frac{T^3}{p}\right) = G(T, p, N) \checkmark.$$

Ďalej by sme mohli podobne pokračovať ďalšími potenciálmi.