



Seriál: Termodynamické potenciály

Vráťme sa na začiatku do tretieho dielu seriálu a spomeňme si na definíciu entropie

$$\delta Q = TdS.$$

Spolu s prvým termodynamickým zákonom môžeme napísať

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV.$$

Toto znamená, že ak vezmeme vnútornú energiu ako funkciu S a V , parciálnymi deriváciami dostaneme teplotu T a záporný tlak $-p$, opäť ako funkcie S a V . V jednej funkcii $U(S, V)$ máme teda schované navyše aj funkcie $T(S, V)$ a $p(S, V)$. Ak by sme ďalej vyjadrili entropiu napríklad z $T(S, V)$ a dosadili, dostaneme funkcie $U(T, V)$ a $p(T, V)$, čo by pre ideálny plyn boli práve naša kalorická a stavová rovnica.

Funkcia $U(S, V, N)$ obsahuje aj ďalšie informácie o chemickom potenciáli (ten budeme definovať o chvíľu), ktoré len zo stavovej a kalorickej rovnice nevieme určiť! Naozaj, *všetky* informácie o systéme sú obsiahnuté vo funkcii $U(S, V, N)$. To môžeme chápať tak, že z nej vieme vypočítať výsledky ľubovoľných experimentov s látkou, pokiaľ neporušia predpoklady termodynamiky (napríklad manipulácia s jednotlivými časticami).

To je veľký rozdiel oproti napríklad funkcii $U(T, V)$. Pre ideálny plyn je to dokonca $U(T, V) = \frac{5}{2}nRT$, z čoho nezískam žiadne informácie o tlaku.

Vidíme, že pre vnútornú energiu máme špeciálne premenné S a V . Ak je v nich vyjadrená, potom obsahuje všetky informácie o systéme. Tieto premenné sa nazývajú *prirodené*. Podobne má prirodené premenné aj entropia, stačí vyjadriť dS

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{p}{T}dV$$

a vidíme, že z vyjadrenia $S(U, V)$ vieme dostať teplotu T a potom aj tlak z p/T .

Chemický potenciál

Aby sme pre ideálny plyn zakódovali rovnakú informáciu ako máme v $S(U, V, N)$ alebo $U(S, V, N)$, potrebujeme závislosti teploty, vnútornej energie a *chemického potenciálu* na premenných p, V, N . Chemický potenciál súvisí práve s počtom častíc $N = nN_A$, ktorú sme doteraz brali ako konštantu. Preto sme nikde nepísali členy ako dN . To sme ale robili len kvôli jednoduchosti, nič nám nebráni meniť počet častíc. Ak do plynu pridáme časticu, zrejme tým zmeníme jeho vnútornú energiu. To, o koľko sa zmení jeho energia, ak pri pridaní častice nezmeníme entropiu a objem, voláme *chemický potenciál* a značíme μ . To matematicky zapíšeme ako ďalší možný príspevok do energie

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV + \mu dN.$$

Správne sú teda prirodené premenné pre energiu S, V a N , pre entropiu zase U, V a N .

Chemický potenciál sme tiež nevedeli dopočítať priamo zo stavovej a kalorickkej rovnice. Pri výpočte entropie sme totiž mali vo výsledku neznámu funkciu počtu častíc. Pretože chemický potenciál vypočítame aj ako

$$\mu(S, V, N) = -T \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N}$$

výsledok tiež závisí na tejto funkcii. Entropiu sme nakoniec vedeli dopočítať pomocou úvah o zdvojnásobení počtu častíc, čo sú ale dodatočné informácie. Ostala nám len neznáma konštanta s_0 , ktorú nevieme určiť. To ale len vyjadruje nejednoznačnosť vo voľbe nuly energie (ako to poznáme napríklad z elektrického potenciálu). V praxi sa to rieši tak, že sa zvolí jeden stav systému s nulovým μ a ostatné sa udávajú voči nemu.

Termodynamický potenciál

Ak teda poznáme funkciu $U(S, V, N)$, vieme dopočítať všetko, aj chemický potenciál. Preto nazývame U aj *termodynamický potenciál*.

Názov *potenciál* zrejme súvisí s používaním slova potenciál v mechanike alebo elektrostatike. V týchto situáciách tiež vieme derivovaním potenciálu vypočítať sily.

Pomocou potenciálu vieme vypočítať všetko, ale pre reálne látky sa môže stať, že nevieme napísať funkciu $U(S, V, N)$. Vždy ale vieme takéto funkcie merať experimentálne. Pre vodu sa napríklad tabuľky termodynamického potenciálu volajú *parné tabuľky*.

Entropia tiež kóduje všetky informácie o systéme, ale nenazýva sa termodynamický potenciál, pretože nemá rozmer energie. Podobne ako pre energiu, vieme robiť rôzne Legendreove transformácie entropie. Tie sa potom nazývajú *Massieuove funkcie*.

Je vhodné upozorniť na to, že názov chemický potenciál nesúvisí úplne s termodynamickými potenciálmi, hoci chemický potenciál bude veľmi úzko spojený s jedným z termodynamických potenciálov, Gibbsovou energiou.

Máme teda vyjadrené všetky vlastnosti systému pomocou jednej funkcie. To je výborné, ale môže to mať háčik. Aby sme mali všetko vyjadrené pomocou termodynamického potenciálu, musíme používať prirodzené premenné, no tie môžu byť pre nás veľmi nepraktické. Vidieť to hlavne na vnútornej energii: popisovať systém podľa toho, koľko má entropie, je pre nás veľmi neprirodené. Experimentálne vieme typicky meniť teplotu a tlak, niekedy aj objem, ale priama kontrola entropie je náročná. Preto by sme chceli mať potenciál, ktorý by mal prirodzené premenné napríklad T, V, N či T, p, N .

Už sme ale videli, že len vyjadriť entropiu ako funkciu T, V, N zo vzťahu

$$T(S, V, N) = \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S}$$

a dosadiť do U nám nedá termodynamický potenciál, nefunguje to napríklad ani na ideálnom plyne. Dôvod, prečo to tak je, má pekné geometrické vysvetlenie:

Pozrime sa na úplne jednoduchý prípad, funkciu $f(x)$. My sa pokúšame vyjadriť informácie, ktoré má táto funkcia, pomocou derivácie $f'(x)$. Ak iba dosadíme za $x(p)$ z rovnice $p = f'(x)$, máme závislosť *hodnoty funkcie f na jej zmene*. Teda namiesto dvojíc $[x, f(x)]$ máme $[f'(x), f(x)]$.

Tu ale strácame informáciu: Ak si vezmeme inú funkciu, ktorej graf je posunutý doprava či doľava, tak máme rovnakú závislosť hodnoty funkcie od zmeny funkcie.

To nemusí vyzeráť ako problém, je to predsa len posun. Ak sa ale pozrieme na viacozmerné funkcie, namiesto konštanty, o ktorú sa posúvame, máme funkciu ostatných premenných, o ktorú sa môžeme posunúť.

Toto je inak dôvod, prečo sme v treťom diele seriálu nedostali správnu závislosť S na počte častíc. Tým, že sme prešli ku jednotkám teplota a objem, dostali sme neurčitost' v ľubovoľnej funkcii počtu častíc. Našťastie sme túto funkciu (až na konštantu) vedeli určiť z fyzikálnych úvah a vlastností entropie, čo ale bola informácia navyše. Vidíme teda, že kalorická rovnica $U(T, N)$ a stavová rovnica $T(p, V, N)$ *nemajú* všetky potrebné informácie o ideálnom plyne.

Riešenie, ktoré sa používa v termodynamike, sa nazýva *Legendreova transformácia*. Má aj peknú geometrickú interpretáciu, ale pre nás je dôležitejší zápis pomocou funkcií: Vezmime si napríklad $U(S, N, V)$ a chceme vyjadriť teplotu $T = \partial U(S, V, N)/\partial S$. Pozrime sa na výraz

$$U - TS.$$

To je určite dobre definovaná veličina, lebo každý stav systému má presne definovanú vnútornú energiu, teplotu a entropiu. Pozrime sa teraz na jej malú zmenu pri malom posunutí systému

$$d(U - TS) = dU - SdT - TdS = TdS - pdV + \mu dN - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN.$$

To je veľmi zaujímavý vzťah: Ak totiž vyjadríme $U - TS$ ako funkciu T , V a N , dostaneme derivovaním ostatné veličiny: S , p a μ . Funkcia $U - TS$ v týchto svojich prirodzených premenných opäť obsahuje všetky mysliteľné informácie o systéme. Nepriamo to môžeme dokázať tak, že z nej vieme späť vyrobiť U vo svojich prirodzených premenných. Na to stačí zderivovať $U - TS$ podľa teploty, čo dá entropiu, potom pripočítať TS , takže máme $U - TS + TS = U$ v premenných T, V, N , a nakoniec vyjadriť teplotu pomocou entropie.

Funkcia $U - TS$ sa nazýva Helmholtzova voľná energia, väčšinou sa značí F (ako **F**ree, nie podľa Helmholtza) a pozrieme sa na ňu teraz podrobnejšie.

Helmholtzova voľná energia

Prirodzené premenné Helmholtzovej voľnej energie sú T , V a N . Parciálnymi deriváciami dostaneme postupne entropiu, tlak a chemický potenciál. Aby sme ju vyjadrili pre ideálny plyn, potrebujeme vyjadriť $U - TS$ v prirodzených premenných. Keďže $U(S, V, N)$ ešte ani nemáme vyjadrené, použijeme radšej pre nás známe vzťahy pre $U(T, V, N)$ a pre $S(T, V, N)$:

$$F = U - TS = \frac{s}{2}nRT - nRT \ln \left(\frac{T^{\frac{s}{2}}V}{n} \right) + nRs_0 = F(T, V, N).$$

Môžeme napríklad overiť vzťah pre $\partial F(T, V, N)/\partial V = -p$:

$$-p = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} = -nRT \frac{\partial}{\partial V} \ln V = -\frac{nRT}{V},$$

čo je práve stavová rovnica! Všimnite si, ako sa nám vďaka logaritmu podarilo zbaviť derivovania takmer všetkých členov.

Vieme, že ak máme dva systémy s vnútornými energiami U_1 a U_2 , tak ich celková vnútorná energia je súčet týchto vnútorných energií. Rovnakú vlastnosť sme definovali aj pre entropiu.

Ak navyše majú oba systémy rovnakú teplotu, môžeme písať pre ich celkovú Helmholtzovu voľnú energiu

$$F = U - TS = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2) = U_1 - TS_1 + U_2 - TS_2 = F_1 + F_2 ,$$

takže aj voľná energia podsystémov sa sčítava. Takúto vlastnosť majú aj ostatné termodynamické potenciály, ako sa ľahko môžete presvedčiť.

Fyzikálna interpretácia F

Ak vo fyzike existuje takýto pekný matematický postup, treba hľadať aj zaujímavú fyzikálnu interpretáciu:

Vezmime si nejaký systém v kontakte s rezervoárom. Vieme, že v rovnováhe bude teplota tohoto systému rovnaká ako teplota rezervoáru, teda $T = T_r$. Ďalej predpokladajme, že systém samotný nie je celý v rovnováhe, napríklad pozostáva z dvoch plynov oddelených prepážkou, ktorá sa môže hýbať. Necháme teda systém kvázistaticky vyvíjať tak, ako ho to samého ťahá, teda do rovnováhy. Pri maličkom kroku sa nejako zmení vnútorná energia systému a vnútorná energia rezervoáru:

$$dU_{\text{total}} = dU + dU_r .$$

Vnútorná energia rezervoáru sa ale môže meniť len tým, že doň pritečie teplo, teda

$$dU_r = \delta Q_r = T_r dS_r .$$

Keďže ale posúvame systém kvázistaticky a izotermicky, musí byť $dS = -dS_r$, a teda

$$dU_r = -T_r dS .$$

Teplota systému je ale rovná teplote rezervoáru, môžeme písať T namiesto T_r . Spolu teda

$$dU_{\text{total}} = dU - T dS = d(U - TS) = dF ,$$

pretože teplota systému sa nemení, takže s ňou môžeme vojsť dovnútra diferenciálu d .

Práve sme si ukázali, že práca, ktorú získame zo systému a rezervoáru, je rovná zmene Helmholtzovej voľnej energie! Ku tomuto záveru vieme dospieť aj tým, že sa pozrieme na dF :

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV + \mu dN .$$

Ak držíme teplotu a počet častí konštantný, tak potom je zmena voľnej energie rovná práve $-pdV = \delta W$.

Navyše, ak systém s rezervoárom môžu prácu konať, teda $dF < 0$ pre nejaký malý proces, tak ju aj konať budú: Je všeobecný zákon, že sa systém snaží dostať do minima energie. Ak by bolo pre nejaký malý proces $dF > 0$, tak pri opačnom procese bude $dF < 0$ a systém s rezervoárom sa ďalej hýbe. Celý proces sa zastaví až v minime voľnej energie pre danú teplotu T_r , teda pre

$$dF = 0 .$$

To je druhá časť interpretácie voľnej energie: Pre systémy v kontakte s rezervoárom tepla sa minimalizuje. To je pre nás výhodné pri výpočtoch. Stačí si povedať, že teplota systému je rovná teplote rezervoáru, a môžeme na rezervoár zabudnúť.

Ak je pre vás táto časť ťažko pochopiteľná, skúste si spočítať podúlohu c) seriálovej úlohy. Potom si o Helmholtzovej voľnej energii prečítajte ešte raz a predstavujte si pri tom proces z úlohy.

Práve sme použili *princíp minimálnej energie*: Ak sa inak uzavretý systém môže pomaly vyvíjať, tak sa vyvíja do stavu s minimálnou energiou. To poznáte dobre z mechaniky. Platí totiž, že ak systém pri malom posune zmenší svoju energiu, tlačí ho do tohoto posunu sila – to je nejakom zmysle dokonca definícia sily vzťahom $F = -dE(x)/dx$.

Ako to, že platí princíp minimálnej energie a súčasne zákon zachovania energie? Spomeňte si na mechaniku: Necháme guľôčku kotúlať sa po hrboľatej zemi. Ak ju necháme úplne voľne, tak sa jej potenciálna energia zmení na kinetickú, takže sa nedostane hneď do rovnováhy. Postupne svoju energiu premení na iné formy a skončí v jamke. Podobne, ak uvoľníme termodynamický systém, tak sa bude hýbať rýchlo a nebude preň platiť rovnovážna termodynamika, teda ani vzťah na výpočet vnútornej energie. Po chvíli sa kvôli treniu ustáli, ale s inými termodynamickými parametrami.

Čistejší spôsob, ako nechať systém vyvíjať do rovnováhy, je robiť to kvázistaticky. Pri tom bude uvoľňovať prácu, ktorú my môžeme zbierať. Ak toto uvoľňovanie bude navyše vratné, bude sa i zachovávať entropia. To sme presne urobili v predchádzajúcom výpočte pre systém napojený na rezervoár. Navyše sme zistili, že táto pozbieraná práca je rovná práve zmene Helmholtzovej voľnej energie.

Ak systém uzavrieme úplne, teda z neho nebudeme vyberať prácu, bude sa správať podľa *princípu maximálnej entropie*. Pre takýto systém bude zachovaná celková vnútorná energia, ale vnútorné procesy (ktoré môžu byť nevratné) budú vždy zvyšovať entropiu. Preto sa proces zastaví až na najvyššej entropii.

Všimnite si, ako sa menia tieto princípy. Predstavme si systém, ktorý má napríklad viac rôznych termodynamických podsystemov.

- Pre úplne izolovaný systém sa maximalizuje entropia. V úplne izolovanom systéme sa zachováva celková vnútorná energia, objem a počet častíc.
- Zasiachnime teraz do systému tak, že jeho entropiu budeme brať konštantnú. To dosiahneme tým, že samovoľné toky vo vnútri systému urobíme vratne. Ak v predchádzajúcom prípade vystrelil piest, teraz ho pomaly posúvame a čerpáme energiu, ak tieklo teplo medzi dvoma rezervoármi, teraz ho prenášame pomocou Carnotovho stroja a zvyšnú prácu si nechávame. V takomto prípade sa vnútorná energia nezachová, ale minimalizuje.
- Teraz navyše pridáme podmienku konštantnej teploty, teda systém napojíme na rezervoár teploty. Entropia sa bude meniť, pretože bude tiecť z rezervoáru do systému. Minimum tu nadobudne voľná energia.
- S ďalšími potenciálmi to bude podobne. Ak prejdeme ku novej premennej X , tak pri konštantnom X sa minimalizuje nejaký iný potenciál.

Ďalšie termodynamické potenciály

Rovnakým spôsobom ako pri Helmholtzovej voľnej energii môžeme definovať i ďalšie termodynamické potenciály. *Entalpia* je definovaná ako $H = U + pV$. Pre jej diferenciál platí

$$dH = TdS - pdV + \mu dN + d(pV) = TdS + Vdp + \mu dN$$

a pri konštantnom tlaku a počte častíc je jej zmena rovná nárastu tepla (podobne ako pre energiu je $dU = \delta Q$ pri konštantnom objeme a počte častíc). Keďže fázové zmeny prebiehajú práve pri konštantnom tlaku, teplo potrebné na ich realizáciu je práve zmena entalpie.

Vymeniť môžeme viacero premenných, ako napríklad u *Gibbsovej energie* $G = H - TS = U + pV - TS$. Lahko spočítame

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

Gibbsova voľná energia má veľké uplatnenie. Vela procesov, napríklad v chémii, totiž prebieha pri konštantnej teplote a tlaku. To je kvôli tomu, že ich robíme v otvorených nádobách, kde musí byť atmosférický tlak a teplota. Pri týchto podmienkach, ak povolíme premenný počet častíc, je zmena Gibbsovej energie na jednu časticu rovná chemickému potenciálu.

Rovnako môžeme prejsť i ku termodynamickým potenciálom závisiacim na chemickom potenciáli: *Grandkanonický potenciál* je $\Omega = F - \mu N$. Ten má efekt vtedy, ak dovolíme premenný počet častíc. Príklad takéhoto systému je hemoglobín v pľúcach, ktorý si môže vymieňať molekuly kyslíku a oxidu uhličitého s molekulami vo vdýchnutom vzduchu.

Takto by sme mohli samozrejme pokračovať ďalej a vyrábať ďalšie potenciály. Vy si ešte niečo prepočítate v seriálovej úlohe. Termodynamické potenciály sú ale veľmi bohatá oblasť, takže nabudúce v nich budeme pokračovať. Okrem toho sa konečne pozrieme na niečo iné ako na dobre známy ideálny plyn.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.