

TERMIKA VII

- Úvod do teorie termodynamických potenciálů ;
- Maxwellovy vztahy;
- Třetí princip termodynamický;

Úvod do teorie termodynamických potenciálů

V případě vnitřní energie U či entropie S jsme již mnohokrát využili podmínky integrability (např. pro *** vztah). Všimněme si, že např. pro vnitřní energii platí

$$\begin{aligned}dU(S, V) &= \Theta dS - pdV = d(\Theta S) - Sd\Theta - pdV \\ \Rightarrow d(U - \Theta S) &= -Sd\Theta - pdV\end{aligned}$$

Protože S i Θ jsou stavové funkce $\Rightarrow d(\Theta S)$ je totální diferenciál a tedy i $d(U - \Theta S)$ reprezentuje totální diferenciál. Veličina

$$F(\Theta, V) \equiv U(S, V) - \Theta S$$

je tedy nová stavová funkce - *(Helmholtzova) volná energie* - jejíž přirozené stavové proměnné jsou Θ a V . Aplikujeme-li podmínku integrability na

$$dF = -Sd\Theta - pdV$$

dostaneme nové vztahy které neplynou ani z dU ani z dS , viz dále.

Pozn:

$$\otimes \text{ Při } \Theta = \textit{konst.} \Rightarrow dF = -\delta W$$

$$\Rightarrow F = \textit{mechanická energie izotermického procesu}$$

$$\otimes \text{ Při } V = \textit{konst.} \Rightarrow dF = -Sd\Theta$$

$$\otimes \text{ Při } \Theta, V = \textit{konst.} \Rightarrow F = \textit{konst.}$$

Podobně jako v případě volné energie můžeme generovat i další stavové funkce. Např.

$$\begin{aligned} dU(S, V) &= \Theta dS - p dV = \Theta dS - d(pV) + V dp \\ &\Rightarrow d(U + pV) = \Theta dS + V dp \end{aligned}$$

Veličina

$$H(S, p) \equiv U(S, V) + pV = F + \Theta S + pV$$

je tedy nová stavová funkce - *entalpie* - jejíž přirozené stavové proměnné jsou S a p . Máme tedy: $dH = \Theta dS + V dp$.

Pozn:

$$\otimes \text{ Při } p = \textit{konst.} \Rightarrow dH = \delta Q$$

$$\Rightarrow H = \textit{tepelná energie izobarického procesu}$$

$$\otimes \text{ Při } S = \textit{konst.} \Rightarrow dH = Vdp$$

$$\otimes \text{ Při } S, p = \textit{konst.} \Rightarrow H = \textit{konst. (izoentalpický děj)}$$

Podobně jako v případě volné energie a entalpie můžeme generovat další novou stavovou funkci. Např.

$$\begin{aligned} dH(S, p) &= \Theta dS + Vdp = d(\Theta S) - S d\Theta + Vdp \\ &\Rightarrow d(H - \Theta S) = -Sd\Theta + Vdp \end{aligned}$$

Veličina

$$G(\Theta, p) \equiv H - \Theta S = U + pV - \Theta S = F + pV$$

reprezentuje tedy novou stavovou funkci - *Gibbsův potenciál (Gibbsova volná energie)* - jejíž přirozené stavové proměnné jsou Θ a p . Máme tedy:
 $dG = -Sd\Theta + Vdp$.

Pozn:

$$\otimes \text{ Při } p = \textit{konst.} \Rightarrow dG = -Sd\Theta$$

$$\otimes \text{ Při } \Theta = \textit{konst.} \Rightarrow dG = Vdp$$

$$\otimes \text{ Při } \Theta, p = \textit{konst.} \Rightarrow G = \textit{konst.}$$

\otimes jestliže práce W je konaná i netlakovými silami (např., magnetickým, electrickým polem, atd.), tj. $\delta W = pdV + \delta W'$ pak můžeme psát

$$\begin{aligned} dF &= -Sd\Theta - \delta W = -Sd\Theta - pdV - \delta W' \\ \Rightarrow d(F + pV) &= dG = -Sd\Theta + Vdp - \delta W' \end{aligned}$$

$$\text{Tedy při } \Theta, p = \textit{konst.} \Rightarrow dG = -\delta W'$$

Práce vykonaná jinými než tlakovými silami je rovna úbytku Gibbsova potenciálu.

Pozn: Podobně jako U který musí nabývat v rovnovážném stavu svého minima (princip minimální energie), platí obdobné podmínky i pro ostatní termodynamické potenciály. T.p. jsou důležitým nástrojem při vyšetřování stability či rovnováhy systému. Blíže v přednášce stat. fyzika.

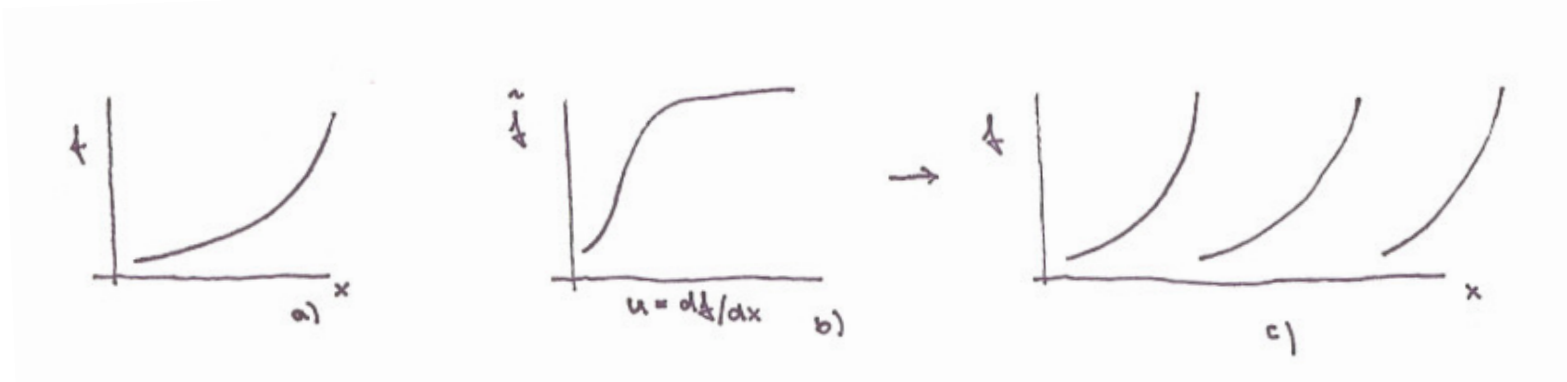
Pozn: Při přechodu od jednoho termodynamického potenciálu k druhému neztrácíme žádnou informaci o termodynamickém systému.

Po matematické stránce všechny term. potencialy poskytují ekvivalentní popis systému \Leftrightarrow *teorie Legendreových transformací*

Legendreova transformace: Pro jednoduchost uvažujme funkci f jedné proměnné x t.j., $f = f(x)$. Předpokládejme, že f a x jsou jisté fyzikální veličiny a $f = f(x)$ je vztah mezi nimi (např. stavová rovnice). Při tomto popisu je x nezávislá proměnná. Předpokládejme dále, že chceme přejít k nové nezávislé proměnné $x \mapsto df/dx \equiv u$.

Q: Jakou závisle proměnnou máme vybrat abychom při přechodu k nové proměnné u neztratili žádnou informaci obsaženou v rovnici $f = f(x)$?

A: Naivně by se zdálo, že funkce $\tilde{f} = \tilde{f}(u) = f(h^{-1}(u))$ ($h(x) = df/dx = u$) je vhodným kandidátem. Rovnice ale $\tilde{f} = \tilde{f}(u)$ nemá stejný informační obsah jako $f = f(x)$



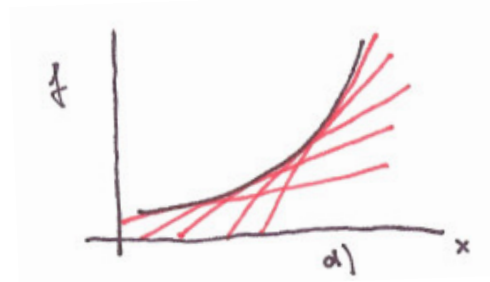
Všimněte si, ale, že rovnice *tangenty* k $f = f(x)$ má tvar:

$$f = ux + g$$

(funkce g reprezentuje průsečíky tangenty s osou f). Pokud u je nezávislou proměnnou a my vybereme g jako závislou proměnnou

$$g = f - ux$$

pak ze znalosti $g = g(u)$ můžeme zrekonstruovat závislost $f = f(x)$ t.j. obrázek a) může být zrekonstruován z tangentsní obálky na obrázku d). Platí i naopak!



Zobecnění do více než jedné dimenze je jednoduché: Jestliže $f(x, y)$ je daná funkce a my chceme přejít k jiným nezávislým proměnným $(x, y) \mapsto (u, y)$ kde $u = (\partial f / \partial x)_y$ potom korektní (stejně informativní) funkce je dána vztahem

$$g(u, y) = f(x, y) - ux$$

Srovnej např., se vztahem

$$F(\Theta, V) = U(S, V) - \Theta S, \quad \Theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Pozn: Rekonstrukce z tangentsní obálky je jednoznačná jen pro konvexní/konkávni funkce. (Proč?)

Pozn: Název termodynamický potenciál je historický a je důsledkem termodynamické terminologie. Např. pro volnou energii můžeme obecně psát

$$\begin{aligned}
 dF &= -Sd\Theta - \delta W = -Sd\Theta - \sum_{k=1}^n \beta_k da_k \\
 &= \left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)_{a_1, \dots, a_n} d\Theta + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial a_k} \right)_{\Theta, a_k \neq a_i} da_k \\
 &\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial a_k} \right)_{\Theta, a_k \neq a_i} = -\beta_k
 \end{aligned}$$

Protože β_k se nazývá zobecněná síla a a_k zobecněné posunutí \Rightarrow volná energie se může nahlížet jako zobecněný potenciál:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F} &= -\text{grad}\varphi = -\sum_k \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \right)_{x_k \neq x_j} \mathbf{e}_k \\
 \Leftrightarrow \vec{\beta} &= -\text{grad}F = -\sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial a_k} \right)_{\Theta, a_k \neq a_j} \mathbf{e}_k
 \end{aligned}$$

Maxwellovy vztahy

Protože termodynamické potenciály jsou stavové funkce, jejich infinitezimální změny jsou totální diferenciály. Připomeňme, že platí

$$dF(\Theta, V) = -Sd\Theta - pdV$$

$$dH(S, p) = \Theta dS + V dp$$

$$dG(\Theta, p) = -Sd\Theta + V dp$$

$$dU(S, V) = \Theta dS - pdV$$

Srovnáme-li např., dF s kanonickou formou totálního diferenciálu, tj.

$$dF(\Theta, V) = \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta + \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial V} \right)_\Theta dV$$

dostaneme po odečtení

$$0 = \left(S + \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial \Theta} \right)_V \right) d\Theta + \left(p + \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial V} \right)_\Theta \right) dV$$

Protože výraz musí platit pro libovolné infinitezimální změny $d\Theta$ a dV můžeme např. vybrat proces s $V = konst.$ $\Rightarrow dV = 0$

$$\Rightarrow S = - \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial \Theta} \right)_V$$

Podobně vybereme-li proces s $\Theta = konst.$ $\Rightarrow d\Theta = 0$

$$\Rightarrow p = \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial V} \right)_\Theta$$

Analogickou analýzu můžeme provést i pro ostatní potenciály \Rightarrow

První série Maxwellových termodynamických vztahů

$$\begin{aligned}
p &= - \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial V} \right)_\Theta \\
\Theta &= \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V \\
V &= \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G(\Theta, p)}{\partial p} \right)_\Theta \\
S &= - \left(\frac{\partial G(\Theta, p)}{\partial \Theta} \right)_p = - \left(\frac{\partial F(\Theta, V)}{\partial \Theta} \right)_V
\end{aligned}$$

Skrze podmínky integrability poskytují termodynamické potenciály ještě další netriviální vztahy. Např. pro F podmínka integrability dává

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_\Theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V$$

Aplikujeme-li podmínky integrability i na další potenciály, dostaneme

druhou sérii Maxwellových termodynamických vztahů

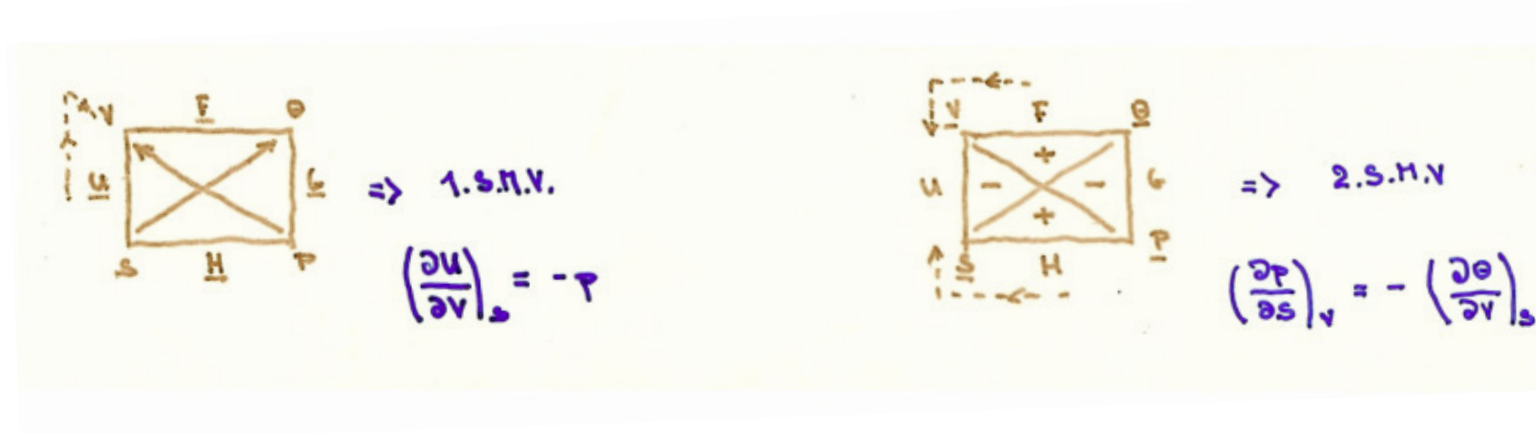
$$F \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\Theta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V$$

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

$$G \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\Theta} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p$$

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

Mnemotechnická pomůcka pro zapamatování M.v.: Magický čtverec



Třetí princip termodynamický (3.P.T.)

(1.P.T.) \Rightarrow stavovou funkci U která je určena až na konstantu (v (1.P.T.) vystupuje dU a nikoli U). V běžných situacích hodnota konstanty nehraje roli (vyjímkou jsou systémy při velmi nízkých teplotách - např., supratekuté hélium).

(2.P.T.) \Rightarrow stavové funkce Θ a S . Zatímco Θ je určena jednoznačně až na multiplikativní konstantu (závisí na volbě jednotek), fenomenologická termodynamika zavádí jen dS a nikoli S .

!!! K určení aditivní konstanty je třeba znát nějakou hraniční podmínku. (1.P.T.) a (2.P.T.) takovou hraniční podmínku neposkytují.

\Rightarrow Pro logickou konzistentnost termodynamiky musíme zavést nový princip **(3.P.T.)** který fixuje konstantu entropie.

K fixování konstanty lze použít *II Carnotův teorém*

$$\begin{aligned} S(A) - S(B) &= \int_{\Gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{\Theta} \\ \Rightarrow S(A, \Theta_A) &= \int_{(B,0)}^{(A,\Theta_A)} \frac{\delta Q}{\Theta} + S(B, \Theta_B = 0) \\ &= \int_{(B,0)}^{(A,\Theta_A)} dS + S(B, \Theta_B = 0) \end{aligned}$$

Znalost entropie při $\Theta = 0$ poskytuje žádanou hraniční podmínku. Výhodou této hraniční podmínky je její univerzálnost

Z mnoha experimentů prováděných při velmi nízkých teplotách (např., měření specifických tepel) se ukazuje, že entropie nabývá svého minima které je nezávislé na stavových proměnných \Rightarrow univerzálnost této minimální hodnoty entropie může tedy sloužit jako hledaná hraniční podmínka.

Navíc, vztah $\delta Q = \Theta dS$ ukazuje, že při absolutní nule jsou všechny reverzibilní procesy adiabatické. Podle úlohy P2.1-7 víme, že pokud by se dala dosáhnout nulová teplota, pak by Carnotův proces vedl ke sporu - dvě adiabaty by se protínaly \Rightarrow absolutní nuly nemůže být tedy dosaženo.

Běžné formulace (3.P.T.):

(W.F.H. Nernst 1905) V blízkosti nuly ($\Theta \rightarrow 0$) probíhají vratné izotermické procesy beze změny entropie. Nulová izoterma ($\Theta = 0$) splývá s vratnou adiabatou ($S = konst.$). (Srovnej s úlohou P2.1-7.)

(M.K.E.L. Planck 1911) Entropie všech systému které jsou ve stabilní rovnováze je při $\Theta \rightarrow 0$ stejná, a může být položena 0 tj., $\lim_{\Theta \rightarrow 0} S = 0$.

(F.E. Simons 1937) Bod $\Theta = 0$ je asymptotickým bodem, k němuž se lze libovolně přiblížit, ale nelze jej dosáhnout konečným počtem procesů.

(G. Falk 1959) U a S libovolného fyzikálního systému v absolutně stabilním stavu mají svojí minimální hodnotu, kterou lze normovat k nule.

Je-li $U \equiv E = E_{min} \Rightarrow S = S_{min}$. Nelze obrátit !

Některé důsledky (3.P.T.):

a) Každá tepelná kapacita K musí vymizet při absolutní nule, tj.

$$\Theta \rightarrow 0 \Rightarrow K \rightarrow 0.$$

Důkaz: Necht' Γ_R je libovolná vratná (reverzibilní) dráha spojující stav systému který má $\Theta = 0$ se stavem jehož entropii chceme spočítat. S použitím (2.P.T) a (3.P.T) můžeme psát

$$S(A) = \int_{\Gamma_R} \frac{\delta Q}{\Theta} = \int_0^{\Theta_A} K(\Theta) \frac{d\Theta}{\Theta} \quad **$$

Podle (3.P.T) platí

$$S(A) \xrightarrow{\Theta_A \rightarrow 0} 0$$

T.j., pro $\Theta_A \ll 1$ můžeme předpokládat, že

$$S(A) = \textit{konst.} \cdot \Theta_A^\varepsilon + O(\Theta_A^{\varepsilon+1}), \quad \varepsilon > 0$$

Tedy

$$\begin{aligned}\int_0^{\Theta_A} K(\Theta') \frac{d\Theta'}{\Theta'} &= \textit{konst.} \Theta_A^\varepsilon + O(\Theta_A^{\varepsilon+1}) \\ \Rightarrow \frac{K(\Theta_A)}{\Theta_A} &= \textit{konst.} \Theta_A^{\varepsilon-1} + O(\Theta_A^\varepsilon) \\ \Rightarrow K(\Theta_A) &= \textit{konst.} \Theta_A^\varepsilon + O(\Theta_A^{\varepsilon+1}) \xrightarrow{\Theta_A \rightarrow 0} 0\end{aligned}$$

Tedy speciálně

$$K_p(\Theta) \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} 0 \wedge K_V(\Theta) \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} 0 \wedge K_H(\Theta) \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} 0 \wedge K_M(\Theta) \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} 0$$

!!! Tento závěr je experimentálně potvrzen pro všechny doposud měřené látky.

Všimněte si, že při absolutní nule neplatí pro ideální plyn Mayerův vztah: $C_p - C_V \rightarrow 0 \neq R$. Při $\Theta \rightarrow 0$ není žádný plyn ideální

b) Koeficient izobarické roztažnosti β_p a koeficient izochorické rozpínivosti γ_V jsou rovny nule při $\Theta = 0$.

Důkaz: K důkazu použijeme vztahu z minulé přednášky

$$K_p = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p$$

a podmínek integrability plynoucích z Gibbsovy volné energie

$$dG = -Sd\Theta + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\Theta = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p$$

Kombinací červených vztahů obdržíme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial K_p}{\partial p} \right)_\Theta &= \Theta \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p \right)_\Theta = \Theta \left(\frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\Theta \right)_p \\ &= - \Theta \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Theta^2} \right)_p \end{aligned}$$

Pro koeficient izobarické roztažnosti tedy můžeme psát

$$\begin{aligned}
V\beta_p &= \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\Theta = -\frac{\partial}{\partial p} \left(\int_0^\Theta K_p \frac{d\Theta'}{\Theta'} \right) \\
&= -\int_0^\Theta \left(\frac{\partial K_p}{\partial p}\right)_{\Theta'} \frac{d\Theta'}{\Theta'} = \int_0^\Theta \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Theta'^2}\right)_p d\Theta' \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p \Big|_{\Theta=0} = V\beta_p - V\beta_p|_{\Theta=0} \\
\Rightarrow \beta_p &\xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} 0
\end{aligned}$$

Podobně lze postupovat pro γ_V . V tomto případě klíčové vztahy jsou

$$K_V = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta}\right)_V$$

a podmínka integrability plynoucí z Helmholtzovy volné energie

$$dF = -Sd\Theta - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\Theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V$$

z červených vztahů plyne (viz. cvičení), že

$$\gamma_V \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} 0$$

c) Curieho zákon přestává platit při $\Theta \rightarrow 0$

C.z. tvrdí, že pro magnetika je susceptibilita $\chi \propto 1/\Theta$ na cvičení, ale dokážeme, že $(\partial\chi/\partial\Theta)_B|_{\Theta \rightarrow 0} = 0$

Pozn: 3.P.T narozdíl od 1.P.T a 2.P.T nezavádí žádnou novou stavovou funkcí, ale tvrdí, že entropie má při nízkých teplotách univerzální chování.

Pozn: Ve statistické fyzice je 3.P.T přímým logickým důsledkem základních postulátů kvantové statistiky. V kvantové statistice tedy nejde o samostatný nezávislý princip.