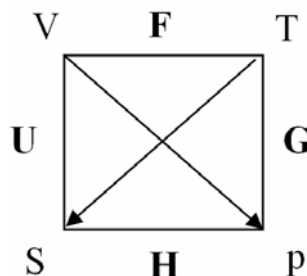


## "Magický čtverec" a základy termodynamiky

Každá strana čtverce představuje danou stavovou funkci se svými **přirozenými proměnnými** (na přilehlých vrcholech)- např.  $U(S,V)$ <sup>1</sup>.

Pokud na hranicích sledovaného systému kontrolujeme přirozené proměnné (jsme schopni je měřit a jsou navzájem nezávislé), extrém příslušné stavové funkce<sup>2</sup> nám ukazuje rovnováhu. Tomu odpovídá příslušná **fundamentální rovnice** (v diferenciálním tvaru např.  $dS(U,V)=0$  nebo  $dU(S,V)=0$ ).



- Příklad: pro vnitřní energii  $U$  jsou přirozené proměnné  $S$  a  $V$ , tj.  $U(S,V)$ . Pokud na hranicích kontrolujeme tok tepla a práce (nebo je jeden z nich nulový - adiabatické ohraničení, nebo pevný objem), udává rovnováhu  $U \rightarrow \min$ . (Alternativně můžeme použít  $S(U,V)$  a  $S \rightarrow \max$ ).

- *Př. pro  $S(U,V)$ : pokud adiabaticky izolujeme a objem se může měnit, tj.  $S(V)$ , maximalizace entropie popisuje např. expanzi plynů.*

*Pokud se nekoná práce, ale přes hranice může téct teplo, tj.  $S(U)$ , maximalizace entropie popisuje tendenci tepla téct z teplejšího tělesa na chladnější.*

**Fundamentální rovnice** pro vnitřní energii je  $dU=TdS-pdV$  (znaménka se řídí směrem šipky v magickém čtverci), případně pro entropii  $dS=1/T dU+p/T dV$ .

- Protože  $U(S,V)$ , víme tedy z obecného zápisu pro totální diferenciál, že např.  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T$ .

Všimněte si, že zatímco proměnné v levých vrcholech čtverce jsou extenzivní (tj. sčítají se při slučování systémů), vpravo jsou intenzivní proměnné ( $p,T$ ). Pokud chceme na hranicích systému kontrolovat některou z intenzivních proměnných, potřebujeme rezervoár (např. termostátovanou lázeň). Daná veličina (např.  $T$ ) potom dosáhne požadované hodnoty (dané rezervoárem) prostřednictvím výměny příslušné extenzivní veličiny (např. tok tepla, mění se  $U$ , ale její změnu neznáme, známe jen hodnotu  $T$ ). Chceme-li i teď najít podmínky pro rovnováhu, musíme přejít k novým stavovým funkcím  $F,H$  nebo  $G$ . Fundamentální rovnice pro ně stanovíme opět ze schématu.

*Pozn. Samozřejmě i pak stále platí, že  $S \rightarrow \max$ , jenže pro celý systém složený z našeho zkoumaného syst. + jeho rezervoáru.*

Samozřejmě můžeme uvažovat i závislost na jiných než přirozených proměnných (např.  $H(T,p)$ ). Pak tato veličina není použitelná pro určení rovnováhy (extrémní princip), ale může být využitelná - např. jako jeden z členů volné energie.

### Co dále určíme z magického čtverce?

**Vztahy mezi jednotlivými stavovými funkcemi** - např.  $H=U+pV$ ,  $F=U-TS$ .

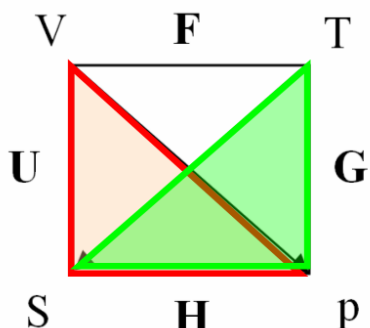
#### Maxwellovy vztahy

Ukazují na vztahy mezi parciálními derivacemi jednotlivých veličin. Odpovídají Eulerovým vztahům platným pro totální diferenciály. Při jejich odvození je třeba vzít protilehlé

<sup>1</sup> Pro systémy s proměnným počtem částic je v závislosti všech stavových funkcí ještě  $N$  (případně  $N_i$  pro systémy s více typy částic). Příslušné fundamentální rovnice potom obsahují ještě člen  $+\sum_i \mu_i dN_i$

<sup>2</sup> Stavová funkce... závisí jen na momentálním stavu systému, ne na tom, jak se k němu dospělo. S tím souvisí i existence totálního diferenciálu těchto funkcí.

trojúhelníky a zhodnotit, jestli šipky ukazují stejným nebo opačným směrem (to udá znaménko): Pro zobrazený příklad:  $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = +\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$



### Poznámky k jednotlivým stavovým funkcím

**Entalpie (H)** se zřídka užívá pro hledání rovnováhy, ale hodnotu její změny často známe z kalorimetrie (je rovna teplu při  $p=\text{konst.}$  pro kvazistatické procesy, při kterých  $p_{\text{int}}=p_{\text{ext}}$ ).

**Gibsova volná energie (G):** při  $p, T=\text{konst.}$  - např. při fázové změně - ukazuje, že změna entalpie (která je daná např. interakcemi uvnitř systému) kompenzuje změnu entropie. G se velice často používá v chemii a biologii, protože podmínky  $p, T=\text{konst.}$  odpovídají standartnímu pokusu, při kterém tlak je rovný atmosférickému a teplota udržovaná termostátovanou lázní (otevřená zkumavka).

### Co když uvažujeme jinou práci než objemovou?

Obecně: máme obecnou sílu P a k ní příslušející extenzivní stupeň volnosti X. Potom práce= $PdX$  (nebo i součet více členů tohoto typu).

Příklady:

X (extenzivní veličina)	P (síla)	pozn.
počet částic N	chemický potenciál $\mu$	chemické reakce, transport
délka	síla	pevné nebo elastické materiály
plocha	povrchové napětí	kapaliny, rozhraní
náboj	el. potenciál	nabitě částice
mg. moment	mg. pole	magnetické systémy
S	T	tok tepla
V	p	objemová práce

Použité zdroje: Dill, Bromberg: Molecular driving forces, Garland Science 2002  
doc. M. Marvan, přednáška z termodynamiky (1995)

Pozn. Jak si zapamatovat sestavení čtverce?

1. Začínáme v levém horním rohu a píšeme proměnné podle hesla "Velmi Těžko pamatovatelné Schéma" (po směru hod. ručiček)
2. Začneme na levé straně a píšeme: U (vnitřní energie) - F - G - H, taktéž po směru hod. ručiček.