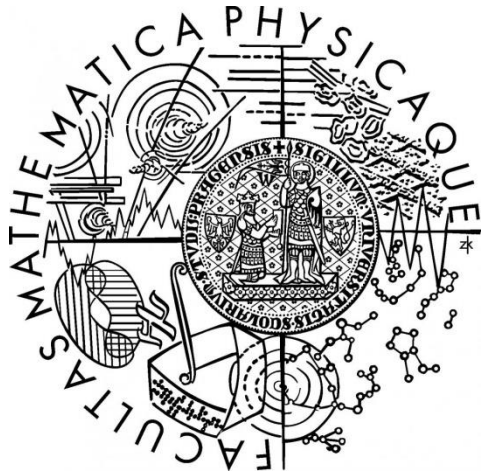


II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

1. Základy termodynamiky IV



Obsah

- Princip maxima entropie.
- Minimum vnitřní energie.
- TD potenciály (vnitřní energie, entalpie, volná energie a Gibbsova energie) a jejich názorný význam při některých dějích.
- Legendreova transformace.
- 3. zákon TD.

Princip maxima entropie

Přechod (adiabaticky) izolovaného systému k rovnováze

- 2. ZTD: adiabaticky dosažitelné jsou jen stavy se stejnou nebo vyšší entropií
- při vratných adiabatických dějích se entropie nemění
- přechod k rovnováze je nevratný děj (definice rovnovážného stavu: systém samovolně spěje k rovnováze a samovolně z ní nevyjde)

Princip maximální entropie: Volné vnitřní parametry nabývají v rovnováze takových hodnot, že pro danou celkovou vnitřní energii je entropie maximální.

- entropii budeme chápat jako funkci $S(U, a_1, a_2, \dots)$, kde parametry a_1, a_2, \dots jsou sdruženy se zobecněnými silami
- v adiabaticky izolovaném systému se pro danou vnitřní energii $U = \text{konst.}$ spontánně ustaví rovnovážná hodnota parametrů a_1, a_2, \dots ; proces pokračuje, dokud entropie roste
- v zjednodušeném systému (plyn) je zobecněná síla jen jedna – entropie je funkce $S(U, V)$

Vnitřní energie jako funkce stavových veličin – TD potenciál

- uvažujme jen vratné děje
- vyjdeme 1.ZTD
- pro vratné děje lze jistě vyjádřit neúplné diferenciály pomocí stavových veličin

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W \\ \delta W &= p dV \\ \delta Q &= T dS \end{aligned} \right\} dU = T dS - p dV$$

- proto je vhodné uvažovat vnitřní energii jako funkci $U(S, V)$
- víme, že dU je úplný diferenciál $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$
- **vnitřní energii $U(S, V)$ označujeme jako jeden z TD potenciálů**
- z porovnání je zřejmé $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
- analogicky pro více zobecněných sil a sdružených parametrů $U(S, a_1, a_2, \dots)$

Rovnováha. Minimum vnitřní energie.

Ilustrační příklad – dva různé způsoby nalezení kruhu:

1. mějme libovolný rovinný útvar se zadaným obvodem
 - při zachování délky obvodu maximalizujeme plochu
 - útvarem s maximální plochou pro zadaný obvod je kruh
 2. mějme libovolný rovinný útvar se zadaným obsahem
 - při zachování obsahu útvaru minimalizujeme obvod
 - útvarem s minimálním obvodem pro zadaný obsah je kruh
- ať získáme kruh libovolným způsobem, vždy splňuje obě extrémální kritéria

analogicky je termodynamický rovnovážný stav

- stavem s maximální entropií při pevné vnitřní energii – maximum funkce $S(U, a_1, a_2, \dots)$
- stavem s minimální vnitřní energií při pevné entropii – minimum funkce $U(S, a_1, a_2, \dots)$

Princip minimální energie: Volné vnitřní parametry nabývají v rovnováze takových hodnot, že pro danou celkovou entropii je vnitřní energie minimální.

Matematická vsuvka

- mějme $F = F(x, y)$, která má v okolí zkoumaného bodu spojité parciální derivace a $\frac{\partial F}{\partial y} \neq 0$
- pak existuje okolí zkoumaného bodu, kde existuje funkce $y = y(x)$, pro kterou platí $F(x, y(x)) = F_0$ – funkce $y(x)$ se nazývá **implicitní funkcí**

Příklad: pro funkci $x^2 + y^2 = 1$ nalezneme dvě takové implicitní funkce: $y = \sqrt{1-x^2}$ a $y = -\sqrt{1-x^2}$

- pro totální derivaci funkce F platí
$$\frac{dF}{dx} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx} = 0$$

- derivaci funkce $y(x)$ lze vyjádřit pomocí parciálních derivací funkce $F(x, y)$
$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x}$$

Důkaz principu minimální energie

- předpokládáme, že pro pevnou hodnotu vnitřní energie nabývá entropie maxima jako funkce objemu
- dále chápeme vnitřní energii jako funkci entropie a objemu – aplikujeme výpočet derivace implicitní funkce
- pro pevnou hodnotu entropie nabývá vnitřní energie extrémní hodnoty
- ověření, že je to minimum (2. derivace má kladné znaménko)

$$S(U, V) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = 0 \wedge \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U < 0$$

$$U(S, V) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(- \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_T \right) = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_T - \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U}_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U > 0$$

Matematické souvislosti: Legendreova transformace

- ve funkci $U(S, V)$ vystupují extenzivní veličiny jako nezávislé proměnné, zatímco intenzivní jsou z nich odvozené
 - v praxi často výhodné užít intenzivní veličiny jako nezávislé – v experimentu se lépe měří a snadněji stabilizují
 - nejmarkantnější v případě entropie a teploty
 - zavedení nových stavových funkcí – řadu úloh zjednoduší, zpřehlední
-
- ve výchozí funkci je nezávislým parametrem určitá proměnná a sdružený parametr je derivace funkce
 - v nové funkci si mají vyměnit místa
 - toto zajistí **Legendreova transformace**
 - $x(p)$ je inverzní funkce k $p(x)$
 - $y(p)$ vypočteme jako $y(x(p))$
 - funkce může mít i další parametry, s nimi LT nic nedělá
 - další LT jen se změnou znaménka funguje jako inverzní

$$U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$y = y(x)$$

$$p = p(x) = \frac{dy}{dx}$$

$$dy = p dx$$

$$z = y - px$$

$$x = x(p)$$

$$y = y(p)$$

$$z = z(p)$$

$$dz = \underbrace{dy - p dx}_0 - x dp = -x dp$$

Vztahy mezi TD potenciály

vedle $U(S, V)$ zavedme nové stavové funkce pomocí Legendreovy transformace :

- $F(T, V)$ – volná energie, Helmholtzova funkce (free energy, Helmholtz free energy)
- $H(S, p)$ – entalpie
- $G(T, p)$ – Gibbsův potenciál, volná entalpie (Gibbs free energy)

$$U = U(S, V)$$

$$T = \partial U / \partial S$$

$$F = U - TS$$

$$T = T(S, V) \rightarrow S = S(T, V) \rightarrow U = U(T, V)$$

$$F = F(T, V)$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$U = U(S, V)$$

$$-p = \partial U / \partial V$$

$$H = U + pV$$

$$H = H(S, p)$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$U = U(S, V)$$

$$T = \partial U / \partial S$$

$$-p = \partial U / \partial V$$

$$G = U - TS + pV$$

$$G = G(T, p)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$F = F(T, V)$$

$$-S = \partial F / \partial T$$

$$U = F + TS$$

$$S = S(T, V) \rightarrow T = T(S, V) \rightarrow F = F(S, V)$$

$$U = U(S, V)$$

$$H = H(S, p)$$

$$V = \partial H / \partial p$$

$$U = H - pV$$

$$U = U(S, V)$$

$$G = G(T, p)$$

$$-S = \partial G / \partial T$$

$$V = \partial G / \partial p$$

$$U = G + TS - pV$$

$$U = U(S, V)$$

Proč nestačí jeden potenciál ?

- existují další veličiny, které mají rozměr energie podobně jako U a nazýváme je rovněž termodynamickými potenciály; jsou to
 - entalpie H
 - volná energie F
 - Gibbsova energie/Gibbsův potenciál G
- proč nestačí jako v mechanice jeden potenciál (mechanická energie)?
 - připomeňme, že vykonaná práce se rovná úbytku mechanické energie
- v TD je situace složitější – práce je dějová veličina (závisí na způsobu přeměny na práci)
- každý TD potenciál umožní na určitou třídu procesů přenést jednoduchý vztah typu
 - úbytek potenciálu = přírůstek práce
 - úbytek potenciálu = přírůstek tepla
- minimum potenciálu v mechanice odpovídá rovnovážnému stavu
- TD potenciály se minimalizují každý za jiných podmínek
 - už víme, že minimum vnitřní energie U určuje rovnováhu v adiabaticky izolovaném systému

Vnitřní energie: Dostupná práce při adiabatické izolaci

- adiabaticky izolovaný systém
 - nevyměňuje si teplo s okolím
 - vykonaná práce je rovna úbytku vnitřní energie

$$\delta Q = 0$$

$$0 = dU + \delta W$$

$$\delta W = -dU$$

- pokud adiabaticky izolovaný systém (vratný i nevratný) koná práci, je úbytek jeho vnitřní energie roven této práci

Poznámky:

- máme na mysli skutečně vykonanou práci na okolí systému, nikoliv expanzní práci (integrál $p dV$)
- adiabaticky izolovaný není totéž co izoentropický!
 - vratný proces zachovává entropii
 - nevratný proces entropii vždy zvyšuje

$$0 = \delta Q \leq T dS$$

Co představují minima dalších potenciálů?

- uvažujme systém, který je v kontaktu s okolím, které tvoří teplotní rezervoár ($dT = 0$) nebo rezervoár tlaku ($dp = 0$)
- rovnováha neodpovídá minimu vnitřní energie systému, protože ten interaguje s okolím
- nutno hledat celkové maximum entropie – nepohodlné
- lze ukázat, že TD potenciály F , G a H umožní započtení změny entropie okolí (způsobené interakcí se systémem) do veličin spojených pouze se systémem
- hledání rovnováhy se pak převádí na hledání minima TD potenciálu

Minimum volné energie

uvažujme system s konstantní teplotou (v kontaktu s rezervoárem) a objemem (nekoná práci)

- jediná možnost, jak se může měnit vnitřní energie systému, je výměna tepla s okolím
- předpokládejme, že se vnitřní energie tohoto systému zvýší o dU
- vyměněné teplo lze přepočítat na změnu entropie okolí pomocí Clausiova vztahu
 - pro $dU > 0$ (zvýšení vnitřní energie systému), okolí změní entropii o $-dU/T < 0$ (snížení)
 - pro $dU < 0$ (pokles vnitřní energie systému), okolí změní entropii o $-dU/T > 0$ (zvýšení)
 - v obou případech $dS_{\text{total}} = dS_{\text{system}} - dU/T$
 - pravá strana je vyjádřena jen parametry systému
- změnu celkové entropie snadno převedeme na tvar $-T dS_{\text{total}} = dU - T dS_{\text{system}}$
 - pravá strana odpovídá změně volné energie F při konstantní teplotě T
 - levá strana je „zakuklená“ totální změna entropie s opačným znaménkem
- spontánní změny (kdy entropie dS_{total} roste) odpovídají poklesu volné energie systému F

v systému s konstantní teplotou T (rovnou teplotě rezervoáru) a o konstantním objemu V (systém nekoná práci) odpovídá rovnováze minimum volné energie F

Minimum entalpie

uvažujme izolovaný systém ($dS = 0$) s konstantním tlakem (v kontaktu s rezervoárem tlaku) víme:

Entalpie je množství energie, které systém může přeměnit v teplo.

- konverze zahrnuje přeměnu veškeré vnitřní energie systému na teplo
- dále je na teplo přeměněna práce, kterou vykoná okolí při vyplnění prázdného prostoru po systému $\delta W = pV$

za konstantního tlaku lze (neúplný) diferenciál δQ vyjádřit pomocí totálního diferenciálu dH

$$dp = 0: \quad \delta Q = dU + pdV = dU + pdV + Vdp = d(U + pV) \equiv dH$$

zároveň lze pdV chápat jako vyjádření změny vnitřní energie rezervoáru při pevném tlaku;

minimum vnitřní energie systému a rezervoáru tak převedeno na minimum entalpie systému

$$dp = 0: \quad 0 = d(U + U_{res}) = dU - pdV_{res} = dU + pdV = d(U + pV) \equiv dH$$

v adiabaticky izolovaném systému ($dS = 0$) s konstantním tlakem p (rovným tlaku tlakového rezervoáru) odpovídá rovnováze minimum entalpie H

entalpie H má analogický význam při konstantním tlaku jako vnitřní energie U při konstantním objemu; umožňuje oddělit působení expanzní a neexpanzní práce

Minimum Gibbsovy energie/potenciálu

- uvažujeme systém v kontaktu s rezervoárem tlaku a teploty
- Gibbsova energie – spojení principu volné energie a entalpie
 - zahrnuje kompenzaci změny entropie systému pomocí přenosu tepla z/do rezervoáru teploty
 - změna vnitřní energie rezervoáru tlaku započtena prostřednictvím expanzní práce konané systémem proti rezervoáru tlaku
- úbytek Gibbsovy energie určuje velikost neexpanzní práce, kterou proces může vykonat při konstantní teplotě a tlaku
- v systému s konstantním tlakem p a konstantní teplotou T (tlak a teplota se rovnají tlaku a teplotě rezervoáru) odpovídá rovnováze minimum Gibbsovy energie G
- Gibbsova energie G má analogický význam při konstantním tlaku jako volná energie F při konstantním objemu; podobně jako entalpie umožňuje oddělit působení expanzní a neexpanzní práce
- chemické a biologické procesy probíhají při konstantním tlaku a teplotě
- chemický potenciál μ = Gibbsova energie přepočtená na jednotku látkového množství

Význam TD potenciálů

- stavové veličiny
- mají rozměr energie/práce
- vystihují změny tepla nebo práce (dějových veličin) při speciálních dějích, kdy jsou nezávislými proměnnými jejich tzv. přirozené proměnné a zejména když některá z přirozených proměnných je udržována konstantní

- přirozené proměnné
 - $U(S,V) - S, V$
 - $F(T,V) - T, V$
 - $H(S,p) - S, p$
 - $G(T,p) - T, p$

- F, G, H – analogie vnitřní energie $U(S,V)$ v případě adiabaticky izolovaného systému ($dS = 0$) nekonajícího práci ($dV = 0$)

v případě rovnováhy nabývá TD potenciál minimální hodnoty, pokud jsou jeho přirozené proměnné udržovány konstantní

Maxwellovy vztahy

$$df = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

$$df \text{ je tot. dif} \Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

- diferenciály TD potenciálů jsou totální diferenciály
- podmínky existence totálního diferenciálu \Rightarrow Maxwellovy vztahy
- svazují navzájem výsledky zdánlivě nesouvisejících experimentů na stejném systému

U :

$$dU = TdS - pdV$$

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

F :

$$dF = -SdT - pdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

H :

$$dH = TdS + Vdp$$

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

G :

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Elementární formulace 3. ZTD

- 0. ZTD – empirická teplota
- 1. ZTD – teplo
- 2. ZTD – entropie, absolutní teplota
- na počátku 20. století
 - výzkum chování látek za extrémně nízkých teplot
 - supravodivost a supratekutost – zajímavé a užitečné
 - shrnutí chování blízko nulové absolutní teploty obsahuje 3.ZTD

elementární formulace 3.ZTD

- pokusy ukazují, že dosažení teplot blízko absolutní nuly je obtížné
- účinnost chlazení (z 2.ZTD)
$$\beta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1}} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}$$
- klesá k nule pro $T_1 \rightarrow 0$

absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem cyklů

- důležité slovo „cyklický“ – nevylučuje jednorázové zchlazení, přístroj se ale nevrátí do výchozího stavu
- pokud by se teplota měřila v jednotkách $1/kT$ (naše absolutní nula by odpovídala nekonečné teplotě), pak by výše uvedené tvrzení bylo samozřejmé
- hledáme tedy formulaci 3.ZTD, z níž bude zřejmá jeho důležitost i důsledky

Entropie v okolí nulové absolutní teploty

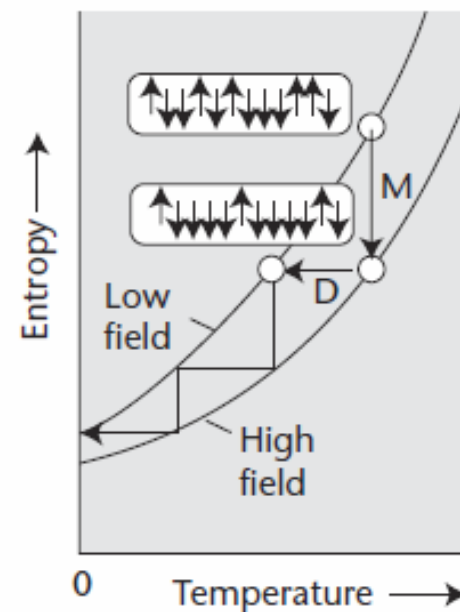
- Clausiův vztah pro entropii – entropie určena až na aditivní konstantu
- byly upřednostňovány výrazy obsahující diferenciál entropie – viz Maxwellovy vztahy
- experimenty: výrazy na pravých stranách vztahů $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ klesají k nule pro $T \rightarrow 0$
- pak se entropie stává nezávislou na p a V a tedy pro vratné změny $\Delta S \rightarrow 0$ pro $T \rightarrow 0$

ilustrujme tyto principy na systému chlazeném pomocí adiabatické demagnetizace

- uvažujme namísto plynu systém, na který se působí magnetickým polem
- element práce $\delta W = -H dM$, kde H je intenzita magnetického pole a M je magnetizace
- lze odvodit obdobný systém rovnic jako pro ideální plyn
- v základních vztazích vyjdeme ze substituce: $p \rightarrow -H$
 $V \rightarrow M$
- spin elektronu vytváří magnetický moment – elektron se chová jako magnet
- uvažujme systém elektronových spinů, na který působíme magnetickým polem
- bez pole jsou spiny rozloženy náhodně (orientace nemá vliv na energii)
- v magnetickém poli mají větší energii spiny antiparalelní – v rovnováze jich bude méně

Spiny v magnetickém poli

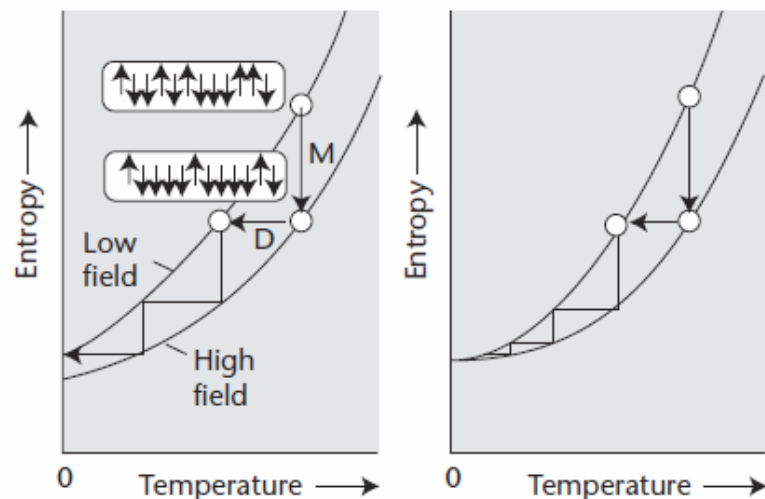
- bez magnetického pole jsou spiny rozloženy náhodně
1. izotermická magnetizace (zvýšení mg. pole) – rezervoár teploty
 - orientace spinů v mg. poli – paralelní a antiparalelní se směrem mg. pole
 - pokud by se zachoval stav „fifty-fifty“, energie spinového systému by se nezměnila
 - tento stav by podle Boltzmannova rozdělení odpovídal nekonečné teplotě
 - podle Boltzmannova rozdělení bude na vyšší hladině (antiparalelní) méně spinů
 - proto se část energie spinového systému přesune do rezervoáru ve formě tepla
 - při zachování teploty se snížila entropie – zvýšila se určitost nalezení spinu vybrané orientace
 2. adiabatická demagnetizace (zrušení mg. pole)
 - spiny se opět zorientují náhodně
 - spinový subsystém opět nabere energii, jenže tentokrát nemůže z rezervoáru, takže musí odebrat energii molekulám, které obsahují příslušné elektrony – to odpovídá snížení teploty
 - entropie se přitom zachovává (předp. vratný děj)
 - adiabatická demagnetizace vzorek ochladí
- proces se může opakovat – cyklicky lze snižovat teplotu



Entropie v okolí nulové absolutní teploty

ALE POZOR:

- pokud by klesala entropie pro vypnuté a zapnuté pole jako na levém obrázku, dospěli bychom k absolutní nule konečným počtem kroků
- proto **musí entropie klesat pro $T=0$ na stejnou hodnotu**



existují i jiné chladicí procesy:

- izotermická komprese a adiabatická expanze plynu (opět pro $T=0$ zaniká rozdíl mezi izotermou a adiabatou)
- nabízí se také možnost využít chemické reakce mezi různými látkami (zde se navíc zjistí, že **pro $T=0$ konverguje entropie různých látek ke stejné hodnotě**)

3. zákon TD

Fenomenologická formulace 3.ZTD:

Entropie každé čisté dokonale krystalické látky dosahuje při absolutní nule stejné hodnoty.

Poznámky a vysvětlivky:

- Entropie směsi je vyšší než součet entropií složek o tzv. směšovací entropii.
- Nutno vyločit amorfni látky, které jsou v metastabilním stavu, tj. nutně mají nenulovou entropii.
- Dále nezbytné omezení na nejstabilnější krystalickou modifikaci (v praxi ale probíhá přechod na stabilnější krystalickou modifikaci při nízkých teplotách velmi pomalu).
- Co je chemicky čistá látka? Prvky i jejich sloučeniny se vyskytují ve směsích různých izotopů.
- Předpokládá se, že látka má nedegenerovaný základní stav. Látky s degenerovaným základním stavem mohou vykazovat reziduální entropii.
- Experimentálně nelze nalézt konkrétní hodnotu – jen víme, že je stejná (při splnění předpokladů).
- Jako rozumné rozšíření se jeví přiřazení nulové hodnoty.

3.ZTD:

Entropie všech dokonale krystalických látek je nula při $T=0$.

Důsledky:

- Při $T=0$ nemůže existovat ideální plyn.
- Bezrozporné propojení výpočtů entropie pomocí Clausiovy a Boltzmannovy formule.