

Termodynamické potenciály, podmínky rovnováhy a stability, fázové přechody.

- 5 základních stavových veličin – U, S, V, T, p ; při rovnováze jsou dvě z nich nezávislé, jejich číselná hodnota určuje stav systému; libovolná jejich funkce je opět stavová veličina.

Termodynamické potenciály – extenzivní stavové veličiny užívané k popisu systému

U ... vnitřní energie, přirozené proměnné S, V

$F = U - TS$... Helmholtzova volná energie, přirozené proměnné T, V

$G = U - TS + pV$... Gibbsova (volná) energie, přirozené proměnné T, p

$H = U + pV$... entalpie, přirozené proměnné S, p

- potenciál + jeho přirozené proměnné dávají úplné info o td. systému
- ostatní veličiny se dají vyjádřit jako derivace daného potenciálu podle přirozené proměnné

Fyzikální význam TD potenciálů (v závorce jejich přiroz. proměnná):

U (S,V): práce vykonaná při adiabatickém ději (o kolik klesne U , tolik se vykoná práce);
 $dU = TdS - pdV = dW$, tj. adiabatický potenciál (schopnost konat práci při adiab. ději)

F (T,V): úbytek F = práce vykonaná při izotermickém ději ($dF = -SdT - pdV = -pdV = dW$),
izotermický potenciál

H (S,p): teplo dodané při izobarickém ději: $dH = TdS + Vdp = TdS = dQ(p=\text{konst})$...tepelný obsah

G (T,p): nemění se při izotermicko-izobarickém ději $dG = -SdT + Vdp = 0 \rightarrow$
 $dG = -SdT + Vdp + \mu dN = \mu dN$... neobjemová práce při izoterm-izobarickém ději
(μ ...chem. potenciál, $\mu =$

– td. potenciály – extrémální vlastnosti při dějích s konstantními jejich přirozenými proměnnými

– **rovnováha** daného děje = minimum příslušného potenciálu (libovolná změna proměnných veličin nevede k poklesu TD potenciálu)

	konst. V	konst. p
konst. S	ΔU	ΔH
konst. T	ΔF	ΔG

(změna daného potenciálu je nulová v rovnováze)

– chemické reakce – nejčastěji konst. T a p – popisováno pomocí Gibbsovy volné energie

– při nevratném ději za konst. přirozených proměnných daný potenciál klesá, při vratném se nemění

– chemický potenciál – představuje změnu energie v systému při přidání jedné částice za předpokladu, že objem systému a jeho entropie se nezmění

Fázové přechody

- přechod látky z jednoho stavu do druhého (např. změna skupenství, změna krystalické formy, paramagnetikum → feromagnetikum apod.)
- stavová rovnice určuje rovnovážný stav systému, zakreslíme-li ji do prostorového grafu $\{A, a, T\}$ s vyznačením příslušných fází pro každou část, dostaneme fázový diagram; (v případě změn skupenství najdeme význačné body - trojný bod – koexistence všech tří fází, kritický bod – mizí rozdíl mezi plynem a kapalinou)
- pro změnu vnitřní energie pak platí: $dU = T dS - A da + \mu dn$, μ ... chemický potenciál, n ... změna počtu molů částic; chceme-li rovnováhu dvou fází, musí se rovnat tlaky (A) a chemické potenciály → dostaneme v pT -diagramu křivku $p = p(T)$ určující rovnováhu

Fázové přechody lze rozdělit do dvou skupin:

Fázové přechody **1. druhu** – rovnají se chemické potenciály, ale ne jejich derivace – ty odpovídají přenosu tepla či změně molárního objemu; při fázovém přechodu 1. druhu se tedy mění objem látky a k přechodu se spotřebovává teplo bez změny teploty = skupenské teplo fázových přechodů; patří mezi ně všechny skupenské přechody a většina přechodů mezi krystalickými fázemi.

Fázové přechody **2. druhu** – derivace chemických potenciálů je spojitá, ale druhé derivace se skokově mění (odpovídá skokové změně parametrů jako je molární tepelná kapacita, koeficient roztažnosti a stlačitelnosti), patří mezi ně změna mezi paramagnetikem a feromagnetikem v okolí Curieovy teploty či přechod kovů do supravodivého stavu; neexistuje zde skupenské teplo fázového přechodu, tudíž ani stavy analogické přehřátí či podchlazení.