Termodynamické potenciály

1, Jsou skutečně extenzivní proměnné preferované pro popis rovnovážného stavu TD systému?

2, Je maximum entropie jedinou/nejlepší možností nalezení/charakterizování rovnovážného stavu?

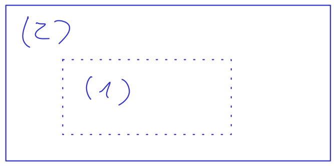
Princip maxima entropie

- rovnováha je definována <u>principem maxima entropie</u>
- uvažujme izolovaný systém složený ze dvou podsystémů, interagujících (BÚNO) výměnou tepla, mech. práce a l chemických komponent:

$$S = S(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_l^{(2)}, U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_l^{(2)})$$

$$= \Big/\, U = U^{(1)} + U^{(2)} = \text{konst}, \; V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{konst} \dots \Big/ =$$

$$\Rightarrow \boxed{S = S(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, \dots)}$$



$\Rightarrow$ pouze $(2+l)$ parametrů je proměnných, zbývajících $(2+l)$ je fixováno vazbami

- entropie je funkcí ext. proměnných prvního podsystému, (2) zde hraje roli "okolí"

! $U^{(1)}, V^{(1)}, \dots$ jsou vnitřní ext. proměnné, $U = \sum U^{(i)}, \dots$ vnější z hlediska slož. systému

$\Rightarrow$ **Rovnovážné hodnoty volných vnitřních extenzivních parametrů jsou takové, aby <u>maximalizovaly entropii</u> <u>pro danou hodnotu celkové vnitřní energie</u>.**

- princip implikuje, že nejsou dovoleny fluktuace

$$[\Delta S]_U > 0 \qquad (\Leftarrow \text{"už není kam"})$$

NB: 1) Clausius

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{đQ}{T} + \underbrace{\int_B^A \frac{đQ_{rev}}{T}}_{\int dS} \leq 0 \Rightarrow /B \to A/ \Rightarrow đQ \leq T dS$$

2) $đQ = dU - đW$

$$\Rightarrow \boxed{T dS \geq dU - đW}$$

Spec: $dU, dV = 0$

$$[dS]_{U,V} \geq 0$$

Princip minima energie

- $S = S(U, X_1, \dots, X_k) \xrightarrow[T>0]{} U = U(S, X_1, \dots, X_k)$ obsahuje ekvivalentní informaci
- princip maxima S lze ekvivalentně přeformulovat

> Rovnovážné hodnoty volných vnitřních extenzivních parametrů jsou takové, aby minimalizovaly vnitřní energii pro danou hodnotu entropie.

$\Rightarrow$ neexistují fluktuace $[\Delta U]_S < 0$

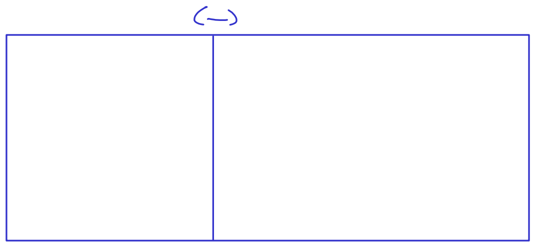
$\Leftarrow T dS \geq dU - đW$ & $dS, đW = 0$

$$\Rightarrow [dU]_{S,V} \leq 0$$
$$\rotatebox{90}{$=$}$$
$$[dQ]_S \leq 0 \quad \left(dS - \frac{đQ}{T} \geq 0\right)$$

- zde tedy ze systému odvádím teplo $\Rightarrow$ entropii, ale vlivem nevratnosti ($dS_i > 0$) je $dS^{y} = 0$, $dS^{svět} \geq 0$

Př: mechanická rovnováha – nevratný vs. vratný přechod k rovnováze

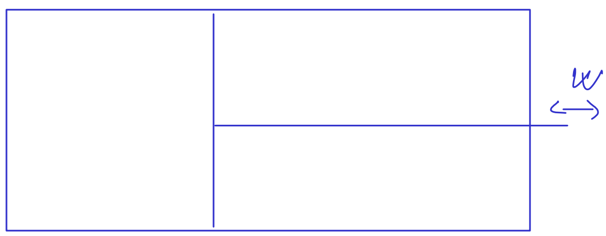
a)



- píst uvolníme $\Rightarrow$ za konst. U se v nevratném procesu ($dS_i \geq 0$) ustaví rovnováha tak, že S je maximální

- definice TD rovnovážného stavu je tedy analogická definici kruhu skrze: a) max. obsah při daném obvodu
  b) min. obvod při daném obsahu

b)



- přechod do mech. rovnováhy probíhá vratně (kvazistat., systém koná práci) $\Rightarrow$ při $dS = 0$ se rovnováha ustaví na minimu U – srov. MKT: max W $\Leftrightarrow$ $\Delta S = 0$

- entropická reprezentace zjevně přirozenější – popisuji izolovaný systém (+ interagující podsystémy rovnoprávně zahrnuty)
- energetická repre krkolomná – "něco" musí odebírat energii, aby pro nevratný proces platilo $dS^y = 0$

⇒ ekvivalenci nutno chápat především v matem. smyslu

Ekvivalence principů

- nechť je systém v rovnováze, ale jeho energie není nejnižší možná pro danou hodnotu S.

⇒ můžeme ze systému získat práci beze změny entropie (tedy adiabaticky)

⇒ získanou energii lze do systému vrátit ve formě tepla ($dQ = TdS > 0$) (? mohu vždy ?)

⇒ systém se vrací do stavu se stejnou energií ale vyšší entropií ⇒ spor s principem maxima entropie, který říká, že už v rovnovážném stavu na počátku měl systém maximální entropii

matematický důkaz:

→ nechť nastává extrém entropie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \& \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X = \frac{1}{T} > 0 \Big/ = 0$$

⇒ U nabývá extrém

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 u}{\partial X^2}\right)_S = \Big/ \left(\frac{\partial u}{\partial X}\right)_S = y \Big/ = \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_S = \Big/ y(S,X) = y(u(S,X),X) \Big/$$

$$= \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_X \left(\frac{\partial u}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_u = y \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_X + \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_u = \Big/ y = 0 ! \Big/$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 u}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_u = \frac{\partial}{\partial X}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial X}\right)_S\right]_u = -\frac{\partial}{\partial X}\left[\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_u}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_X}\right]$$

$$= -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_u}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_X} + \overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_u}^{=0} \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial u}\right)^{<+\infty}}{\underbrace{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_X\right]^2}_{=\frac{1}{T^2}}} = -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_u > 0 \qquad \boxtimes$$

$$u^{(2)} = u - u^{(1)}$$

- co když $X = u^{(1)}$: $\left(\frac{\partial S}{\partial u^{(1)}}\right)_{u,X\dots} = \Big/\text{aditivita}\Big/ = \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial u^{(1)}}\right) - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial u^{(2)}}\right)\right]$

$$= \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \quad ✓$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial u^{(1)}}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial u^{(1)}}\right)_X}{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_X} = \frac{0}{\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial u^{(2)}}\right)_X} = \frac{0}{\frac{1}{T^{(2)}}} = \frac{0}{\frac{1}{T}} \quad ✓$$

$\Rightarrow$ úvaha projde i pro $X \equiv u^{(1)}$

- implikují kladné diagonální elementy matice druhých derivací pozitivnost formy $\partial^2 u \, dX_i dX_j$? obecně ne! $\Rightarrow$ striktně vzato jsme to dokázali pouze pro proces, v němž se mění jediná ext. proměnná

- alternativně lze také argumentovat přes (virtuální) fluktuace:

  1, princip maxima entropie implikuje, že neexistují fluktuace $[\Delta S]_U > 0$

  → nechť lze fluktuace $\Delta S > 0$ & $\Delta U = 0$

  ⇒ odvedením tepla se vracíme do stavu se stejnou entropií a nižší energií

  ⇒ porušení principu maxima S narušuje princip minima U

  2, minimum energie ⇒ nelze $[\Delta U]_S < 0$

  → nechť lze $\Delta S = 0$ & $\Delta U < 0$

  ⇒ dodáním tepla dostaneme $\Delta U = 0$ & $\Delta S > 0$

  → porušení principu minima U narušuje princip maxima S

- v různých situacích máme pod přímou exp. kontrolou různé parametry
  - řada procesů např. probíhá „při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku" ↔ v kontaktu s tepelnou a "mechanickou" lázní
  - S nebo U naopak přímo kontrolujeme zřídka
- vztahují se principy extrémů na $S(T, X)$ nebo $U(T, X)$? NE!

Legendreovy transformace

- $S = S(U, y_1, \dots, y_r, X_{r+1}, \dots, X_n)$ nebo $S(T, X_1, \dots, X_n)$ nejsou fundamentální rovnice:
  1, nelze z nich odvodit stavové rovnice
  2, nesplňují princip maxima

- uvažujme funkci $y = y(x)$ & $p \equiv \frac{dy}{dx}$

Otázka: jak zkonstruovat funkci $y = y(p)$ bez ztráty informace?

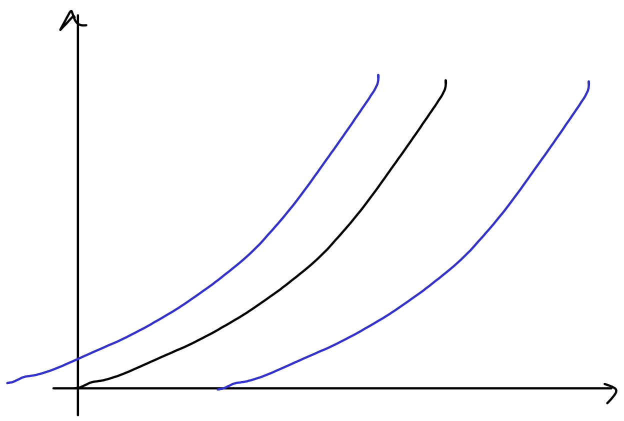
Př: • $y = \frac{1}{10}x^2 \Rightarrow p = \frac{1}{5}x \Rightarrow y(p) = \frac{5}{2}p^2$

- jak se dostanu zpět k $y = y(x)$, znám-li pouze $y(p)$ a $p = \frac{dy}{dx}$?

$\rightarrow$ mám vlastně rovnici $y(x) = \frac{5}{2}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2$

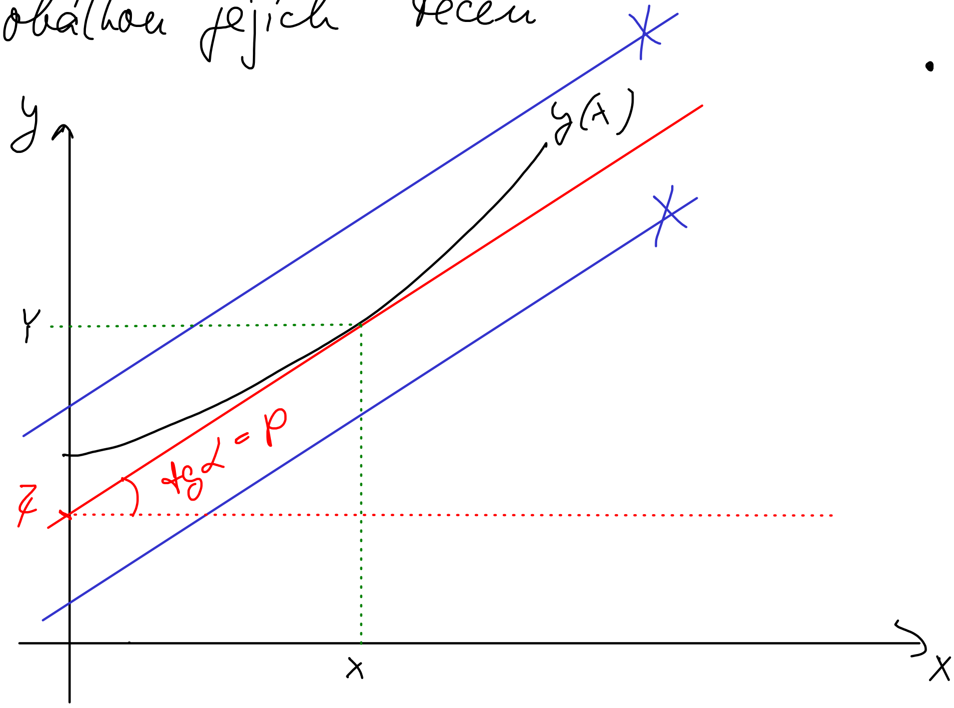
$\rightarrow dx = \sqrt{\frac{5}{2}}\frac{dy}{y^{1/2}} \Rightarrow \sqrt{\frac{2}{5}}\,x = 2\sqrt{y} - 2C \Rightarrow y = \left(x\sqrt{\frac{1}{10}} + C\right)^2$

$\Rightarrow y = \frac{1}{10}x^2 + 2Cx\sqrt{\frac{1}{10}} + C^2 \qquad = \frac{1}{10}(x + x_0)$



$\leftarrow$ tento naivní postup nám po transformaci zpět dává libovolně posunutou parabolu

- jednoznačné určení původní funkce získáme tehdy, pokud vedle derivace $p=\frac{dy}{dx}$ (směrnice tečny) budeme znát také průsečík tečny s osou $\langle y \rangle$ $\Leftrightarrow$ funkci $y(x)$ popíšeme obálkou jejích tečen



- $\operatorname{tg}\alpha = p = \frac{Y-Z}{X-0}$

$\Rightarrow Y - Z = pX$

$\Rightarrow Z = Y - pX$

$\Rightarrow$ Legendreova transformace fce $y=y(x)$ s $\frac{dy}{dx}=p$ je funkce $Z(p) = y(p) - p\,x(p)$

- inverzní leg. transformace:

$$dZ = \underbrace{dy - p\,dx}_{\equiv 0 \text{ z def. } p} - x\,dp = -x\,dp \Rightarrow x = -\frac{dZ}{dp}$$

$$\Downarrow$$

LT:	ILT:
$y = y(x)$	$Z = Z(p)$
$p \equiv \frac{dx}{dp} \Rightarrow x = x(p)$ (invertuji)	$x = -\frac{dZ}{dp} \Rightarrow p = p(x)$
$Z(p) = y(p) - p\,x(p)$	$y(x) = Z(x) + x\,p(x)$

• operace je symetrická: v obou případech

$$F(z) = f - \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) z$$

Př: • $y = \frac{1}{10}x^2 \Rightarrow p = \frac{1}{5}x \Rightarrow x = 5p \Rightarrow \Psi(p) = \frac{5}{2}p^2 - 5p^2$

$$\Rightarrow \Psi(p) = -\frac{5}{2}p^2$$

• $x = -\frac{d\Psi}{dp} = 5p \Rightarrow p = \frac{1}{5}x \Rightarrow y(x) = -\frac{5}{2}\left(\frac{x}{5}\right)^2 + \frac{1}{5}x^2$

$$\Rightarrow y(x) = -\frac{1}{10}x^2 + \frac{2}{10}x^2 = \frac{1}{10}x^2 \quad \checkmark$$

⇒ fundamentální rovnice v reprezentaci vybraných intenzivních veličin dostaneme prostřednictvím Legendreových transformací

$$y_i \leftrightarrow X_i$$

• z konstrukce vyplývá, že umíme zaměňovat pouze <u>sdružené proměnné</u> $y_i = \left(\frac{\partial u}{\partial X_i}\right) \leftrightarrow X_i$

• obecně: $Y = Y(X_1, \dots, X_k)$

$$\Rightarrow \Psi = \Psi(y_1, \dots, y_r, X_{r+1}, \dots, X_k) = Y - \sum_{i=1}^{r} y_i X_i$$

$$\Rightarrow d\Psi = -\sum_{i=1}^{r} X_i \, dy_i + \sum_{j=r+1}^{k} y_j \, dX_j$$

Pozorování:

y konvexní v X

$\Updownarrow$

Ψ konkávní v p

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{dp}{dx} > 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Psi}{dp^2} = -\frac{dx}{dp} < 0$$

• známe Lagrange → Hamilton:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(v_i, q_i) \rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{H}(p_i, q_i) = \mathcal{L} - \sum_i p_i v_i$$

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_i}$$

Helmholtzova volná energie

veličiny příslušné k $\mathcal{S}$ neindexuji

- složený systém se skládá z podsystému $\mathcal{S}$ a lázně L; $|L| \gg |\mathcal{S}|$ $\Leftrightarrow$ $C^L \gg C$ (lázeň: $C^L \to \infty$)

  i) bez ohledu na tepelnou výměnu lze teplotu lázně považovat za konstantní

  ii) víme, že v rovnováze bude teplota $\mathcal{S}$ rovna teplotě lázně

  $\Rightarrow$ lázeň pouze zprostředkovává konstantní teplotu; místo vnitřní energie celého složeného systému

  bychom chtěli pracovat s nějakou veličinou dimenze energie, která by se vztahovala pouze k $\mathcal{S}$ a byla funkcí T a X_i

- chceme, aby tato veličina splňovala princip extrému (minima) vůči X_i (hodnotu T známe) a navíc "obsahovala" i stavové rovnice

- $U_{tot}(S, X_1, \dots, X_n, S^L) = U^L(S^L) + U(S, \dots, X_n)$

- $dU^L = T^L dS^L$

- $dU = T\, dS + \sum_i y_i\, dX_i$

$d^2F > 0$: $d^2U_{tot} > 0 \Leftrightarrow d^2U + d^2U^L > 0$

ale: $d^2U^L = 0$ pro $N^L \to \infty$:

$$d^2U^L = \frac{\partial^2 U^L}{\partial X_i^L \partial X_j^L} dX_i^L dX_j^L = -\underbrace{\frac{\partial^2 U^L}{\partial X_i^L \partial X_j^L}}_{\propto \frac{1}{N^L}} \underbrace{dX_i\, dX_j}_{\propto N^2}$$

$\Rightarrow d^2U \propto N \gg d^2U^L \propto \frac{N^2}{N^L}$

- podmínka rovnováhy: $dU_{tot} = 0 = dU + T^L dS^L$ (+)

- v rovnováze navíc platí $dS_{tot} = dS^L + dS = 0$

$$\Rightarrow dU_{tot} = 0 = \Big/\, T^L = \text{konst} \;\&\; dS^L = -dS \,\Big/ = d(U \underbrace{- T^L S}_{+U^L})$$

$\Rightarrow$ pokud definuji ($T = T^c$ v rovnováze)

$$F(T, X_1, \dots, X_k) = U(T, X_1, \dots, X_k) - T S(T, X_1, \dots, X_k)$$

dostáváme podmínku rovnováhy

$$\boxed{dF = 0} \quad \Leftrightarrow \quad dU^{celk} = 0 \quad \text{pro } T = konst$$

ve které hraje T pouze roli fixovaného parametru ($dT = 0$) a nezávislé ext. veličiny se vztahují pouze k podsystému $\mathcal{Y}$

- Eulerova rovnice: $U = TS + \sum y_i X_i \Rightarrow F = \sum y_i X_i$
- $dU = TdS + \sum y_i dX_i \Rightarrow$

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -SdT + \sum_i y_i dX_i$$

$\Rightarrow$ definuji Helmholtzovu volnou energii

$$\boxed{\begin{gathered} F(T, X_1, \dots, X_k) \equiv U[T] = U(T, X_i) - T S(T, X_i) \\ S \equiv -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X_i} \qquad y_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}} \end{gathered}}$$

$\Rightarrow U(S, X_i) = F(S, X_i) + S T(S, X_i)$ je zpětná transformace

- fyzikální význam veličiny:
  - $\rightarrow [dF]_T = đW$ - izotermická změna F je rovna práci (všem formám)
  - $\rightarrow$ srov. $[dU]_S = đW$ - adiabatická změna U je rovna práci (tak jsme nakonec U původně definovali)

→ rozdíl mezi dF a dU spočívá v tom, že dF obsahuje i (vratnou) transformaci mezi prací a teplem vyměňovaným s lázní

rovnováha s L je inherentní v definici F

• princip minima pro F

NB: Clausiova nerovnost $\boxed{TdS \geq dU - đW} = đQ$

$$\Rightarrow \quad [dS]_{U,X_i} \geq 0 \quad \& \quad [dU]_{S,X_i} \leq 0$$

• zde X_i jsou "vnější $\cong$ fixované vazbami" ext. param.

• $dF = dU - TdS - SdT \Rightarrow \cancel{TdS} \geq dF + SdT + \cancel{TdS} - đW$

$$\Rightarrow \boxed{[dF]_{T,X_i} \leq 0} \quad (*) .$$

Rovnovážné hodnoty volných vnitřních extenzivních veličin v systému v tepelném kontaktu s lázní minimalizují Helmholtzovu volnou energii na podprostoru stavů s teplotou $T = T^L$.

(*) relaci nutno opět chápat tak, že onen systém v rovnováze s lázní je složený; potom konstantní X_i jsou "vnější" extenzivní proměnné (fixované okolím) a variace je vůči vnitřním proměnným typu $V^{(1)}$ a $V^{(2)} = V - V^{(1)}$ ...

Pozn: U z F: $\quad F = U - TS \Rightarrow U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$

$$\Rightarrow \boxed{U = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{V,N}} = T^2 \left(\frac{\partial S[T]}{\partial T}\right)_{V,N}$$

- zobecnění postupu na další páry sdružených prom.
- v dalším budeme spec. uvažovat systém charakterizovaný $S, V, N_1, \dots, N_l$

$\to$ tedy fund. rovnicí $U(S,V,N_1,\dots)$ nebo $F(T,V,N_1,\dots)$

<u>Entalpie</u> $\quad H(S,p,N_1,\dots) = U[p]$

Euler (ext.)

$$\boxed{H = U(S,p,N_1,\dots) + p\,V(S,p,N_1,\dots)} \ \boxed{= TS + \sum_i \mu_i N_i}$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + p\,dV + V\,dp \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{dH = T\,dS + V\,dp + \sum \mu_i\, dN_i}$$

Zobecnění: $\to$
$dU = T\,dS + \vec{y}\cdot d\vec{X} + \sum \mu_j\, dN_j$
$\Rightarrow dH = T\,dS - \vec{X}\cdot d\vec{y} + \sum \mu_j\, dN_j$

$$T \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N_i} \qquad V \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N_i} \qquad \mu_i \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p,N_{j\neq i}}$$

$\to$ T jako funkce přirozených proměnných H

$đW'$: $đW + p\,dV$ ... jiná než mech. práce

- <u>princip minima:</u>

$$T\,dS \geq đQ = d(U+pV) - V\,dp - \sum \mu_i\, dN_i$$

$$\Rightarrow dH \leq T\,dS + V\,dp + đW'$$

$$\begin{matrix} dp=0 \\ \Rightarrow \\ dN_i=0 \end{matrix} \quad dH \leq T\,dS \iff \boxed{[\Delta S]_{H,p,N_i} \geq 0 \quad \& \quad [\Delta H]_{S,p,N_i} \leq 0}$$

$\Rightarrow$ entalpie nabývá minima na podprostoru stavů $p = p_0$ (tj. popisuje systém v kontaktu s "mechanickým rezervoárem")

- <u>fyzikální význam:</u> $\quad đQ = dH - V\,dp - \sum \mu_i\, dN_i$

$$\boxed{[\Delta H]_{p,N_i} = đQ \quad \Rightarrow \quad C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{p,N_i}}$$

srov.
$đQ = dU + p\,dV - \sum_j \mu_j\, dN_j$
$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_i}$

- také $[\Delta H]_{S,p} = (đW')_{ad}$

Gibbsův potenciál $\quad G(T,p,N_1,\dots) = U[T,p]$

$$\boxed{\begin{aligned} &G(T,p,N_1,\dots) = U(T,p,N_1\dots) + pV(T,p,\dots) - TS(T,p,\dots) \\ &dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i \\ &G = \sum_i \mu_i N_i \quad - \text{ Euler} \\ &S(T,p,N_i) \equiv -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N_i} \qquad V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N_i} \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_j} \end{aligned}}$$

- spec. pro 1-komp. $\quad G(T,p,N) = \mu N$

$$\Rightarrow \quad g(T,p) \equiv \frac{G}{N} = \mu(T,p)$$

$$dg = -s\,dT + v\,dp \qquad \Longleftrightarrow \text{ srov. G-D relace}$$

<u>NB:</u> pro id. plyn $g = \mu \neq 0$, přestože spolu částice neinteragují: μ neměří energii interakce: $\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$

- obecně $\quad dg = \sum \mu_i(T,p,x_1,\dots,x_e)\, x_i \qquad x_i = \frac{N_i}{N}$

- <u>princip minima</u>: $\quad đQ = dU - đW = dU + pdV - \mu dN$

$$TdS \geq đQ = d(U+pV-TS) - Vdp + d(TS) - \sum \mu_i dN_i$$

$$\Rightarrow \cancel{TdS} \geq dG - Vdp + \cancel{TdS} + SdT - \sum \mu_i dN_i$$

$$dG \leq Vdp - SdT + đW'$$

$$\boxed{[\Delta G]_{p,T,N_i} \leq 0}$$

$\Rightarrow$ Gibbsův potenciál nabývá minima v systému, který je v kontaktu s lázní $T = T_0$ & „mech. rezervoárem“ $p = p_0$

- <u>fyzikální význam</u>: $\quad [\Delta G]_{T,p} = đW' \; (= đW_{chem})$

Velký (grand) potenciál (grand-kanonický)

$$\Omega(T,V,\mu) = U[T,\mu] \overset{\text{1-komp., extenzivní}}{=} -pV$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

- důležitý ve statistické fyzice, popisuje otevřené systémy
- $[\Delta\Omega]_{T,\mu} = đW$ ... není příliš užitečné
- nabývá minima v kontaktu s lázní a rezervoárem částic:

$$\cancel{TdS} \geq đQ = dU - đW = d(U - TS - \mu N) + \cancel{TdS} + SdT$$
$$+ \cancel{\mu dN} + Nd\mu + pdV - \cancel{\mu dN}$$

$$\Rightarrow d\Omega \leq -SdT - Nd\mu - pdV$$

$$\Rightarrow \boxed{[\Delta\Omega]_{T,\mu,V} \leq 0}$$

Pozn: 1, lze odvozovat další (často nepojmenované) TD potenciály

Př: mag. systém $dU = TdS - pdV + HdM$

$$\Rightarrow dU[H] = TdS - pdV - MdH$$

(analog entalpie skrze $V \leftrightarrow M$, $p \leftrightarrow H$)

2, vždy musí být alespoň jedna přirozená proměnná extenzivní:

Př: Euler $\Rightarrow U = TS - pV + \mu N$

$$U[T,p,N] = U - TS + pV - \mu N \equiv 0 \ !$$

3, vždy platí obecný princip minima:

$U[y_1, y_2, \dots]$ se minimalizuje (vzhledem k volným vnitřním extenzivním proměnným) na prostoru stavů s konstantními $y_1 = y_1^0$, $y_2 = y_2^0$, ...

$$\Updownarrow$$

$U[y_1, y_2, \dots]$ je konvexní funkce v ext. proměnných a konkávní v intenzivních (rovnováha = sedlový bod)

Funkce Massieu

- Legendreovy transformace entropie

$$S\left[\frac{1}{T}\right] = S - \frac{U}{T} = -\frac{1}{T}(U - TS) = -\frac{F}{T}(T, V, N)$$

$$S\left[\frac{p}{T}\right] = S - \frac{pV}{T} = S\left[\frac{p}{T}\right]\left(U, \frac{p}{T}, N\right)$$

$$S\left[\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right] = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} = -\frac{1}{T}\left(U - TS + pV\right) = -\frac{G}{T}(T, p, N)$$

- platí pro ně odpovídající principy maxima
- historicky starší než LT energie (1869)

Francois Massieu (1832 - 1896)

- z výše uvedených pouze

$$dS\left[\frac{p}{T}\right] = \frac{1}{T}dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\mu}{T}dN$$

nese novou informaci vzhledem k energ. reprezentaci

- repre Massieu funkcí je přirozenější ve stat. fyzice

Shrnutí pro $U = U(S, V, N_1, \dots, N_e)$ $\quad (dW' = dW + pdV)$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_j dN_j \qquad [\Delta U]_S = W_{ad} \qquad [\Delta U]_{S,V,N} \leq 0$$

$$U = TS - pV + \sum \mu N$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_j dN_j \qquad [\Delta F]_{T,V} = W' \qquad [\Delta F]_{T,V,N} \leq 0$$

$$F = -pV + \sum \mu N \qquad [\Delta F]_T = W$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu dN \qquad [\Delta H]_{p,N} = Q \qquad [\Delta H]_{S,p,N} \leq 0$$

$$H = TS + \sum \mu N \qquad [\Delta H]_{S,p} = W'_{ad}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu dN \qquad [\Delta G]_{T,p} = W' \qquad [\Delta G]_{T,p,N} \leq 0$$

$$G = \sum \mu N$$